

# CENNI DI TERMODINAMICA CHIMICA

## Capitolo 1. Primo principio e termochimica

### 1.1. Scopi e limiti della termodinamica

Le proprietà più immediate della materia non sono quelle degli atomi e delle molecole che la compongono e che siamo venuti a conoscere in seguito a complicate deduzioni tratte da raffinate esperienze, ma piuttosto proprietà cosiddette macroscopiche, come il volume, la temperatura, la pressione, la composizione, percettibili direttamente ai nostri sensi e misurabili con mezzi semplici, senza che si debba tenere conto, e neppure sapere, della costituzione atomica.

Di queste proprietà macroscopiche si occupa appunto la termodinamica, fornendo i mezzi per studiarle, discuterle e porle in relazione tra di loro, e per comprendere il mondo fisico e le trasformazioni chimiche. I principi e le conclusioni della termodinamica non si basano su alcuna particolare teoria sulla struttura della materia ed hanno una validità affatto generale. Al contrario, le teorie sulla struttura atomica e sul legame devono esser tali da poter spiegare anche le proprietà macroscopiche della materia quali vengono definite in termodinamica. Così le teorie strutturali sono in continuo cambiamento e sviluppo, mentre *la termodinamica è basata su leggi e principi immutabili.*

La termodinamica chimica si occupa in particolare dello studio dei sistemi chimici in equilibrio ed il suo scopo principale è di stabilire un criterio che indichi se una certa trasformazione o una reazione possa compiersi spontaneamente. La sua più importante limitazione è che, in caso affermativo, essa non ci dice nulla del tempo richiesto dalla reazione o trasformazione, tempo che può essere breve oppure, invece, infinitamente lungo. Le trasformazioni fisiche e le reazioni chimiche, infatti, avvengono quando si presentano contemporaneamente due condizioni: quella di essere intrinsecamente possibili (*termodinamicamente possibili*) e quella di compiersi in un tempo finito (*cineticamente possibili*). Tuttavia, nonostante questa incapacità di dare informazioni sulla velocità dei processi, l'apporto della termodinamica allo studio dei processi stessi è importantissimo. È chiaro, infatti, che è del tutto inutile tentare di effettuare una reazione quando la prima condizione sia negativa, mentre, quando la possibilità termodinamica esiste, vi sono serie probabilità di trovare una strada che superi l'impedimento cinetico (per es. con un catalizzatore).

## 1.2. Sistemi e funzioni di stato

Quando eseguiamo un esperimento, per esempio una determinazione di calore di reazione, oppure una misura di variazione di volume di un gas per effetto di una variazione di temperatura, scegliamo una porzione dello spazio a nostra disposizione, isolata da azioni disturbatrici incontrollate provenienti dall'esterno. Definiamo così un **sistema** ed un **intorno del sistema**. L'intorno del sistema non sempre è senza effetti sulle proprietà del sistema, ma questi effetti, per esempio sulla pressione e sulla temperatura del sistema, devono essere in ogni momento tali da poter essere controllati e misurati.

Talvolta i *limiti di separazione tra il sistema ed il suo intorno* sono ben netti. Per esempio quando misuriamo la solubilità di un sale in acqua e la soluzione è contenuta in un recipiente di vetro, è chiaro che quest'ultimo non fa parte del sistema, ma rappresenta il suo intorno. Per rendercene conto ripetiamo l'esperimento con un diverso intorno, operando per es. in una capsula di porcellana o un recipiente di platino: troveremo che per es. la concentrazione della soluzione satura, ad una temperatura prefissata, è indipendente dalla natura del recipiente.

Un caso diverso si avrebbe invece in un esperimento in cui si volesse misurare il volume di un gas in un cilindro provvisto di uno stantuffo senza attrito, su cui fosse applicata una forza. Infatti poiché sullo stantuffo agisce anche la pressione esterna  $P_e$  dovremmo considerare che il nostro sistema è soggetto, oltre che alla pressione dovuta alla forza applicata allo stantuffo, anche alla pressione dell'intorno (pressione esterna).

Un sistema termodinamico si dice in equilibrio quando le sue proprietà macroscopiche, come la temperatura, la pressione, la composizione chimica, non cambiano al passare del tempo, e può allora essere caratterizzato dai valori che assumono certe quantità dette *variabili di stato* o *funzioni di stato*: il loro valore stabilisce lo **stato del sistema**, indipendentemente dal modo con cui questo stato viene raggiunto. Reciprocamente, se attraverso ad un *processo* fisico o chimico cambia lo stato del sistema, cambiano i valori delle funzioni di stato, ma questo cambiamento dipende solo dallo stato iniziale (di partenza) e finale (di arrivo) del sistema e non dal modo in cui è avvenuto il cambiamento.

Tre delle più importanti funzioni di stato, la pressione, il volume e la temperatura già le conosciamo, come pure sappiamo che, stabilendo i valori di alcune variabili di stato, le altre funzioni di stato risultano univocamente determinate.<sup>[1]</sup>

Le *variabili termodinamiche* si possono distinguere in *estensive* ed *intensive*. Le prime variano con la quantità di materia considerata, come per es. il volume, l'energia interna, le seconde invece sono indipendenti dalla quantità di materia considerata come la temperatura e la pressione.

---

[1] Pur essendo variabile di stato e funzione di stato espressioni sinonime, si preferisce talvolta chiamare variabili quelle grandezze che assumiamo possano variare indipendentemente. Per esempio si afferma che nei gas perfetti per la nota legge  $PV = nRT$ , dando dei valori numerici determinati alle variabili di stato, pressione (P) e temperatura (T), per  $n$ =costante resta fissato il valore della funzione di stato volume (V).

### 1.3. Lavoro

Ricordiamo la definizione di lavoro meccanico come il prodotto della forza agente  $F$  per lo spostamento  $S$ . Si ha:

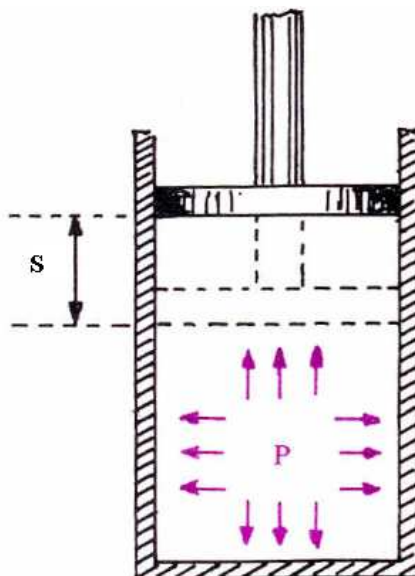
$$\text{Lavoro eseguito} = L = F \cdot S$$

dove  $F$  è costante ed agisce nella direzione dello spostamento.

Una forma di lavoro che ha precipuo interesse per la termodinamica è quello *legato alle variazioni di volume*: questo lavoro quando la pressione si mantiene costante è dato da:

$$P \cdot (V_2 - V_1) = P \Delta V$$

In uno spazio vuoto vi sia un recipiente a volume variabile, costituito da un cilindro (posto in posizione verticale) e da un pistone capace di muoversi senza attrito. Il cilindro sia pieno di gas, ed abbia una sezione (uguale all'area del pistone), di  $A$ . Sopra il pistone, di massa  $m_1$ , vi sia un carico, formato da pesi  $m_2$ , tale che la massa totale che grava sul gas sia:  $m = m_1 + m_2$ . Lo stantuffo agirà allora sul gas esercitando una forza  $F = mg$ , ed una pressione  $P_m = F/A$ .<sup>[2]</sup> Se la temperatura del sistema viene lentamente aumentata, il gas, per la legge di Boyle, si espande a pressione costante ed il pistone sale di un tratto  $S$ . Il lavoro fornito dal sistema è allora  $L = F \cdot S$ , che può essere espresso come  $L = (F/A) \cdot S \cdot A = P_m \Delta V$ . Infatti  $S \cdot A$  definisce l'aumento di volume del cilindro durante l'espansione. Se, invece di trovarsi nel vuoto, il pistone fosse sottoposto alla pressione atmosferica  $P_a$ , la pressione totale sarebbe  $P = P_m + P_a$  ed il lavoro  $P \Delta V$ .



**Fig. 1.1.** Lavoro di espansione a pressione costante. Sullo stantuffo di area  $A$  agisce la forza  $F$ , esercitando una pressione:  $P = F/A$ . In seguito ad un lento aumento di temperatura del sistema, lo stantuffo si innalza del tratto  $S$ , facendo aumentare il volume interno di  $\Delta V = S \cdot A$ . Il lavoro fornito dal sistema è  $L = F \cdot S = P_m \Delta V$ .

Nel caso più generale, quando la pressione non è costante, per calcolare il lavoro si deve seguire un procedimento un po' più complesso.

[2] La forza che agisce su un corpo sottoposto all'accelerazione di gravità è uguale alla massa del corpo  $m$  per l'accelerazione di gravità  $g$  cioè  $F = mg$ . La pressione, per definizione, è la forza che agisce sull'unità di superficie.

Consideriamo che una variazione infinitesima di volume  $dV$  produce un *lavoro infinitesimo*  $\delta L = PdV$ .<sup>[3]</sup> Possiamo scegliere infatti  $dV$  così piccolo che durante la infinitesima variazione di volume la pressione sia costante. Il *lavoro totale* per un aumento finito di volume  $\Delta V = V_2 - V_1$  può essere calcolato suddividendolo in tanti lavori infinitesimi  $PdV$ , scelti in modo che in ciascuno di essi la pressione sia costante, e facendo la somma di questi infinitesimi. Questo procedimento corrisponde a quello di fare l'integrale (nell'intervallo compreso tra  $V_2$  e  $V_1$ ) di  $PdV$  e si scrive:

$$L = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

Se  $P$  è costante, questa espressione si riduce nella più semplice:

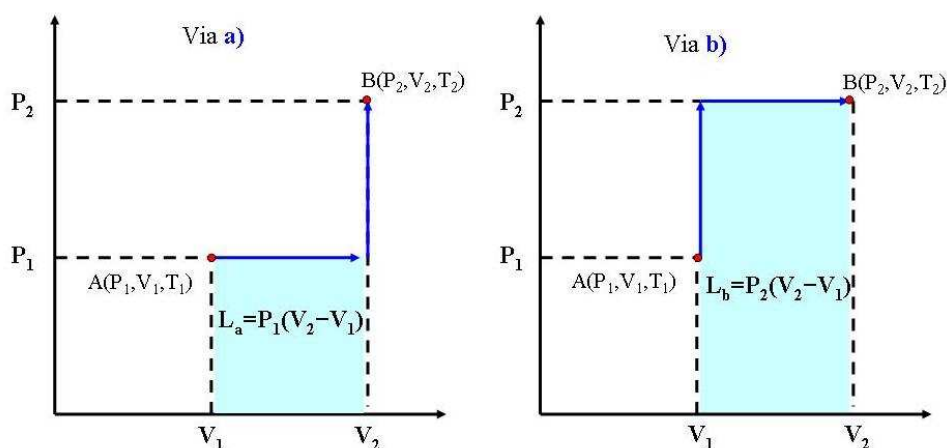
$$L = P(V_2 - V_1) = P\Delta V$$

Si può facilmente dimostrare che il lavoro non è indipendente dal modo con cui avviene la variazione di volume e che, quindi, non rappresenta una funzione termodinamica.

A questo scopo immaginiamo di produrre uno stesso cambiamento di stato su un sistema, procedendo per due vie diverse e dimostriamo che il lavoro nei due casi è diverso. Sia una mole di gas perfetto a  $P_1=1$  atm e  $V_1=22,414$  L e la si voglia portare a  $P_2=2$  atm e a  $V_2=2V_1=44,818$  L. La temperatura  $T_1$  nelle condizioni di partenza è 273,15 K.<sup>[4]</sup> La temperatura finale,  $T_2$  si calcola nel modo più conveniente ponendo:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \Rightarrow T_2 = \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} \cdot T_1 = 4 \cdot T_1 = 1092,6 \text{ K}$$

Ora supponiamo di raggiungere questo stato finale per due vie diverse **a)** e **b)** e per ciascuna di esse calcoliamo il lavoro fornito dal nostro sistema durante la trasformazione (**Fig. 1.2**).



**Fig. 1.2.** Il lavoro compiuto dal sistema dipende dalla via seguita nella trasformazione. Il diagramma mostra come partendo da uno stato in cui si ha  $P_1, V_1, T_1$  (punto A) e raggiungendo uno stato in cui si ha  $P_2, V_2, T_2$  (punto B) per due vie diverse **a)** e **b)**, si producano quantità di lavoro diverse, rispettivamente  $L_a = P_1(V_2 - V_1)$  e  $L_b = P_2(V_2 - V_1)$ .

[3] Scriviamo il *lavoro infinitesimo* col simbolo  $\delta L$ , anziché  $dL$ , per indicare che  $\delta L$  non è un "differenziale esatto". Questa è una conseguenza del fatto che  $L$  non è una funzione di stato, cioè il suo valore dipende dal modo con cui avviene la trasformazione, e non solo dallo stato iniziale e finale del sistema. Lo stesso vale per il calore (vedi il paragrafo 1.4.) e perciò una quantità di calore infinitesima sarà indicata con  $\delta Q$ . Anche il simbolo  $\Delta$  è riservato alle funzioni di stato, e, a differenza del simbolo  $d$ , che indica una variazione infinitesima, indica una variazione di grandezza finita.

[4] Questo valore si ricava applicando la  $PV = RT$ , mettendo al posto di  $P$  e  $V$  i valori dati  $P_1$  e  $V_1$  e dal posto di  $R$  il suo valore espresso in  $L \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K}$  cioè 0,08205.

Via **a**) Mantenendo costante la pressione iniziale  $P_1$ , portiamo il volume da  $V_1$  a  $V_2=2V_1$ . Lavoro eseguito:  $L_a=P_1(V_2-V_1)=P_1(2V_1-V_1)=P_1V_1=22,414 \text{ L}\cdot\text{atm}$ . (In questa trasformazione abbiamo aumentato la temperatura da  $T_1$  a  $2T_1$  a pressione costante). Mantenendo costante il volume  $V_2$ , aumentiamo la pressione da  $P_1$  a  $P_2$ . Lavoro eseguito: nessuno, perché  $\Delta V=0$ . (In questa trasformazione abbiamo aumentato la temperatura da  $2T_1$  a  $4T_1$  raggiungendo appunto la temperatura finale  $T_2=4T_1=1092,6 \text{ K}$ ).

Via **b**) Mantenendo costante il volume iniziale, aumentiamo la pressione da  $P_1$  a  $P_2=2P_1$ . Lavoro eseguito: nessuno, perché  $\Delta V=0$ . (Per questa trasformazione abbiamo aumentato la temperatura da  $T_1$  a  $2T_1$  a volume costante). Mantenendo costante la pressione  $P_2$ , aumentiamo il volume da  $V_1$  a  $V_2=2V_1$ . Lavoro eseguito:  $L_b=P_2(V_2-V_1)=P_2(2V_1-V_1)=2P_1(2V_1-V_1)=2P_1V_1=2\cdot 22,414 \text{ L}\cdot\text{atm}$  cioè esattamente il doppio che nel caso precedente. (Per questa trasformazione abbiamo aumentato la temperatura da  $2T_1$  a  $4T_1$  raggiungendo la temperatura finale  $T_2=4T_1=1092,6 \text{ K}$ ).

Abbiamo così dimostrato che un sistema, costituito da un gas perfetto, nel passare per due vie diverse **a** e **b**, da uno stato iniziale caratterizzato dai valori delle funzioni di stato  $P_1, V_1, T_1$ , a uno stato finale  $P_2, V_2, T_2$ , ha fornito due quantità di lavoro  $L_a$  e  $L_b$  diverse.<sup>[5]</sup> Nella fattispecie  $L_b$  è doppio di  $L_a$  come diagrammaticamente rappresentato nella Figura 1.2. Un analogo risultato si otterrebbe con un sistema non costituito da un gas perfetto.

## 1.4. Calore

La definizione di calore è molto meno immediata della definizione di lavoro. Il concetto di calore è reso più difficile dalla erronea comune concezione che esso sia un fluido, che si sposta dai corpi caldi ai corpi freddi. Di fatto **il calore** non è una sostanza (e quindi neppure un fluido) ma è **un mezzo** od **un processo mediante il quale i sistemi si scambiano energia**.

Mancando una definizione precisa, la definizione più conveniente che si possa dare del calore è *operazionale*, cioè indicante un metodo sperimentale per mezzo del quale il calore può essere misurato.

La misura del calore si può effettuare in un calorimetro a ghiaccio, costituito da un recipiente termicamente isolato in cui acqua e ghiaccio sono in equilibrio. Un assorbimento di calore da parte del calorimetro provoca la fusione di una parte del ghiaccio. Poiché il ghiaccio ha una densità minore dell'acqua, la trasformazione del ghiaccio in acqua provoca una variazione di volume che può essere misurata con grande precisione.

Possiamo dare allora la definizione operativa di *calore* come *la causa che, escludendo il lavoro, produce un cambiamento di volume nel calorimetro*.

Si può anche definire il calore, sempre in modo operativo, come la *causa che provoca una variazione di temperatura in un corpo*:  $Q = C(T_2-T_1)$  dove  $C$  è una costante che dipende dalla massa e dalla natura del corpo. Se la massa del corpo è unitaria (1 grammo)  $C$  rappresenta il **calore specifico** del corpo. Questa definizione del calore è meno soddisfacente, in quanto anche la temperatura viene definita in modo operativo.

---

[5] È chiaro che per le *trasformazioni a volume costante* non ci dobbiamo preoccupare della pressione esterna. Esse si immaginano compiute in un recipiente di volume invariabile, e le pareti del recipiente forniscono in ogni momento una pressione (esterna) uguale e contraria a quella (interna) esercitata dal gas.

Le *trasformazioni a pressione costante* (atmosferica =  $P_a$ ) le immaginiamo invece avvenute in un cilindro in cui un pistone senza attrito, e senza peso, venga mantenuto sospeso dalla pressione interna  $P_g$  del gas, uguale alla pressione esterna  $P_a=P_g$ . Un aumento di temperatura in queste condizioni, provoca un innalzamento del pistone che si muove contro la pressione atmosferica esterna, producendo un aumento di volume  $\Delta V$  e fornendo un lavoro  $P\Delta V$ . Se lo stantuffo venisse caricato di pesi  $m$ , allora la pressione  $P_e$  sul gas sarebbe quella atmosferica  $P_a$  più quella dovuta ai pesi  $mg/A$ .

## 1.5. Energia interna

Una funzione di stato importante per ogni sistema termodinamico è la sua energia interna  $U$ . L'energia interna di un sistema, comunque costituito, si può definire come la **somma delle energie di tutti i componenti del sistema**; però non può essere determinata in valore assoluto e per questo ci si deve limitare a definire quantitativamente le variazioni di energia interna in un sistema, in relazione agli scambi di energia con l'esterno.

Se escludiamo dalle nostre considerazioni le azioni dovute a campi elettrici e magnetici, osserviamo che l'energia interna del sistema può essere aumentata in due modi e cioè, sia compiendo un lavoro meccanico sul sistema mediante una forza esterna, sia trasferendo calore dall'esterno al sistema. Reciprocamente, l'energia di un sistema diminuisce quando il sistema compie lavoro esterno, oppure quando del calore passa dal sistema al suo intorno. È stato provato che *quando si provoca lo stesso cambiamento di stato su un sistema* <sup>[6]</sup> una volta per riscaldamento (cioè provocando un flusso di calore dall'esterno) e una volta effettuando del lavoro sul sistema, <sup>[7]</sup> *il rapporto tra calore e lavoro ha un valore fisso e determinato*.

Poiché, quando si misura il calore in calorie (cal) ed il lavoro in Joule (J), si osserva che 4,184 J provocano nel sistema lo stesso cambiamento provocato da 1 caloria (cal). Si può porre perciò l'eguaglianza<sup>[8]</sup>:

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

La formulazione matematica di questo fatto, costituisce il **Primo principio della termodinamica**:

$$\Delta U = Q - L$$

che può essere enunciato come: **La variazione dell'energia interna di un sistema  $\Delta U$  in seguito ad una trasformazione, è uguale al calore assorbito dal sistema  $Q$  meno il lavoro compiuto dal sistema  $L$ .**

Questo principio da un lato ci dà la definizione di energia interna in funzione di due concetti già noti, il lavoro ed il calore e dall'altro asserisce che la funzione **energia interna** così definita è una

---

[6] Provocare un uguale cambiamento di stato significa portare un sistema, in modi diversi, da uno stato di variabili  $P_1, T_1, V_1, \dots$  in uno stato di variabili  $P_2, T_2, V_2, \dots$

[7] Ciò può avvenire, per esempio, facendo ruotare un'elica, mossa dall'esterno mediante un lavoro meccanico, in una massa d'acqua termicamente isolata. Si osserva allora che l'energia fornita al sistema come lavoro dà luogo ad un innalzamento di temperatura della massa d'acqua, e cioè si ritrova come: calore.

[8] Possiamo considerare il lavoro come energia trasferita mediante un collegamento meccanico tra due sistemi, il calore come energia trasferita per mezzo di una differenza di temperatura.

*proprietà termodinamica*, cioè una funzione di stato del sistema, mentre non lo sono né il lavoro né il calore.<sup>[9]</sup>

## 1.6. Calore di reazione a volume costante e a pressione costante (Entalpia)

Supponiamo, ora, di avere un sistema chimico in cui certi reagenti si trasformano in prodotti (cioè in cui avviene una reazione) a temperatura costante. Questo rappresenta un cambiamento di stato in un sistema chimico e sarà accompagnato da una variazione di energia interna:

$$\Delta U = Q - L$$

Ora l'unico modo per cui il sistema può compiere un lavoro, quando la reazione avviene in condizioni ordinarie<sup>[10]</sup> è per mezzo di una variazione di volume  $\Delta V$  contro la pressione esterna  $P$  ed il lavoro in tal caso è  $P\Delta V$ . Si ha cioè:

$$\Delta U = Q - P\Delta V$$

Se la reazione produce calore, cioè la reazione è *esotermica*, allora questo calore viene ceduto dal sistema e per convenzione gli attribuiamo segno negativo. Se, al contrario, la reazione assorbe calore, cioè la reazione è *endotermica*, questo calore viene assorbito dal sistema e gli attribuiamo segno positivo.

Nel caso particolare in cui la reazione avviene a volume costante ( $\Delta V = 0$ ) si ottiene:

$$\Delta U = Q_v - 0 = Q_v$$

ove  $Q_v$  è calore di reazione a volume costante.<sup>[11]</sup>

*La variazione di energia interna  $\Delta U$ , in una reazione chimica, è uguale al calore ceduto (reazione esotermica, segno negativo) o assorbito (reazione endotermica, segno positivo) quando la reazione avviene a volume costante.*

Poiché, comunemente, le reazioni chimiche non avvengono a volume costante, bensì a pressione costante (atmosferica), è conveniente a questo scopo prendere una nuova funzione termodinamica **H**, detta **entalpia** definita da:

$$H = U + PV$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P$$

---

[9] Si noti che *il lavoro e calore* sono due «processi», cioè due metodi attraverso cui il sistema può cambiare di energia, ma non sono proprietà del sistema. Possiamo considerare il lavoro come *energia trasferita mediante un collegamento meccanico tra due sistemi*, il calore come *energia trasferita per mezzo di una differenza di temperatura*.

[10] Si esclude, cioè, per ora, il caso di una reazione che avvenga in una cella galvanica (una pila), con produzione di energia elettrica.

[11] Poiché  $U$  è *funzione di stato*, lo è anche  $Q_v$  e che risulta quindi dipendente solo dallo stato iniziale e finale. Ciò non è in contraddizione con quanto affermato sopra, poiché in questo caso abbiamo indicato la strada (volume costante) secondo cui far procedere la trasformazione.

Per il primo principio:  $\Delta H = Q - L + P\Delta V + V\Delta P$  ed essendo la pressione costante  $\Delta P=0$  ( $V\Delta P=0$ )

$$\Delta H = Q_P - L + P\Delta V$$

Abbiamo tuttavia già constatato (paragrafo 1.3.) che, in un cambiamento di stato a pressione costante P, il lavoro L è definito da  $L=P\Delta V$ . Si ha perciò:

$$\Delta H = Q_P - P\Delta V + P\Delta V$$

$$\Delta H = Q_P$$

La variazione di entalpia  $\Delta H$  in una reazione chimica è uguale al calore ceduto (reazione esotermica, segno negativo) o assorbito (reazione endotermica, segno positivo) quando la reazione avviene a pressione costante.

Quando i reagenti ed i prodotti sono tutti condensati (solidi o liquidi) la differenza tra  $\Delta U$  e  $\Delta H$  ad 1 atmosfera è praticamente trascurabile, e perciò si può porre:  $\Delta U \cong \Delta H$  (reazioni in sistemi condensati). Quando, invece, nella reazione si hanno reagenti e/o prodotti gassosi, ed il numero di moli di gas nei reagenti ( $n_r$ ) è diverso da quello nei prodotti ( $n_p$ ), cioè quando:

$$\Delta v = \sum n_p - \sum n_r \neq 0 \cong \Delta n_g \quad \text{ove } \Delta n_g \text{ (variazione dei coefficienti delle sole specie gassose)}$$

la differenza tra  $\Delta U$  e  $\Delta H$  è sensibile.

Per un gas perfetto, il lavoro, in una reazione a pressione costante P, è:

$$L = P\Delta V = P \cdot (\sum n_p - \sum n_r) \cdot V = P \cdot \Delta n_g \cdot V$$

e, poiché moltiplicando per  $\Delta n_g$  la relazione  $PV = RT$ , si ottiene:

$$P \cdot \Delta n_g \cdot V = \Delta n_g \cdot RT$$

risulta:

$$L = \Delta n_g \cdot RT$$

da cui:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V = \Delta U + \Delta n_g \cdot RT$$

Ad **esempio**, per la reazione  $\text{CO}_{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)}$  si ha a 25°C:  $\Delta H = -67,640 \text{ kcal/mol}$

$$\Delta n_g \cdot RT = (1 - 1 - \frac{1}{2}) \cdot RT = -\frac{1}{2} \cdot RT = -\frac{1}{2} \cdot 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298,15 \text{ K} \cong -0,296 \text{ kcal/mol}$$

Si ha perciò:  $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g \cdot RT$   $-67,640 \text{ kcal/mol} = \Delta U - 0,296 \text{ kcal/mol}$

$$\Delta U = -67,936 \text{ kcal/mol}$$



## 1.7. Termochimica

Lo studio dei calori di reazione si chiama termochimica. Poiché, generalmente, le reazioni chimiche avvengono alla pressione atmosferica, ha soprattutto interesse conoscere i calori di reazione a pressione costante, o **entalpie di reazione  $\Delta H$** . Le entalpie di reazione dipendono dalla reazione considerata ed inoltre dai seguenti fattori:

- 1) Quantità di reagenti che si trasformano in prodotti.
- 2) Stato fisico dei reagenti e dei prodotti.
- 3) Condizioni iniziali e finali della temperatura e pressione.

Per quanto riguarda il punto 1), ci si riferisce di solito ad una mole del prodotto che interessa. Il punto 2) richiede che si specifichi lo stato di aggregazione delle sostanze, per esempio  $H_2O_{(g)}$ ,  $H_2O_{(l)}$ ,  $H_2O_{(s)}$  per indicare gli stati gassoso, liquido e solido (cristallino); quando una sostanza può essere presente in forme cristalline diverse, anche la forma cristallina deve essere specificata, per es.  $C_{(s, \text{graf})}$  per la grafite e  $C_{(s, \text{diam})}$  per il diamante.

Per quanto riguarda il punto 3), si deve osservare che non ha nessuna rilevanza ciò che avviene della temperatura e della pressione nel corso della reazione, ma che quello che importa è che nello stato finale, cioè dopo la fine della reazione, i prodotti si vengano a trovare nelle stesse condizioni di pressione e di temperatura dei reagenti nello stato iniziale.

### 1.7.1. Le condizioni standard

In pratica, per evitare di dover specificare ogni volta le condizioni di temperatura e di pressione e, soprattutto, per avere dati strettamente paragonabili, si sono scelte delle condizioni tipiche, dette *condizioni standard* o *stato standard* che definiscono le *entalpie standard*  $\Delta H^0$  (leggere *delta acca zero*). Queste condizioni sono:

- *Solidi puri*. La forma cristallina stabile a 1 atm e 25°C a questa pressione e temperatura.
- *Liquidi puri*. Il liquido a 1 atm e 25°C.
- *Gas puri*. Il gas a 1 atm e 25°C.
- *Soluzioni*. Lo standard per il solvente è il liquido puro a 1 atm e 25°C. Lo standard per il soluto si ha quando esso presenta un'attività uguale ad uno, ciò che in prima approssimazione possiamo considerare si presenti quando la molarità è uguale ad uno.

Vediamo ora di considerare brevemente le entalpie di processi di particolare interesse, per poi passare a discutere le entalpie di formazione.

### 1.7.2. Entalpie di fusione

Si definisce come entalpia di fusione *la quantità di calore necessaria per portare una mole di sostanza dallo stato solido cristallino allo stato liquido.*

Poiché il processo di fusione avviene per ogni sostanza ad una *temperatura* (o *punto*) di fusione ben determinato, questo calore viene misurato sperimentalmente e riportato a questa temperatura, che non corrisponde alla temperatura standard.<sup>[12]</sup> Talvolta si trova anche nelle tabelle il dato riferito alle condizioni standard, ma si tratta allora di un valore calcolato. Poiché per provocare la fusione di qualunque solido si deve fornire calore, i  $\Delta H_{\text{fus}}$  sono sempre numeri positivi.

### 1.7.3. Entalpie di evaporazione

Si definisce come entalpia di evaporazione *la quantità di calore necessaria per portare una mole di liquido allo stato di gas.* Ciò avviene, in seguito ad ebollizione alla pressione di un'atmosfera, ad una temperatura che è una grandezza caratteristica per ogni liquido e che si indica come *temperatura* (o *punto*) di ebollizione. Anche in questo caso le tavole possono portare sia i valori  $\Delta H_{\text{evap}}$  misurati al punto di ebollizione,<sup>[13]</sup> sia quelli  $\Delta H_{\text{evap}}^0$  calcolati in condizioni standard. Poiché il passaggio dallo stato liquido a quello di vapore provoca un assorbimento di calore, i  $\Delta H_{\text{evap}}$  sono sempre numeri positivi.

### 1.7.4. Entalpie di sublimazione

Si definisce come entalpia di sublimazione *la quantità di calore necessaria per portare una mole di sostanza solida cristallina direttamente allo stato di vapore.*<sup>[14]</sup> La sublimazione, come la fusione e l'evaporazione, provoca sempre assorbimento di calore, quindi anche i  $\Delta H_{\text{subl}}$  sono positivi.

La sublimazione, che è un processo non molto frequente a pressione ambiente, diventa via via più probabile al diminuire della pressione esterna. Infatti, la diminuzione di pressione al di sotto di quella atmosferica è praticamente senza effetto sul punto di fusione delle sostanze, mentre il punto di ebollizione diminuisce fortemente al diminuire della pressione, tanto che si può affermare che

---

[12] Questa quantità di calore riferita a 1 g di sostanza si indica come *calore latente di fusione.*

[13] Questa quantità di calore riferita a 1 g di sostanza si indica come *calore latente di evaporazione.*

[14] Le sostanze che sublimano hanno, ad 1 atm., un punto di ebollizione minore del punto di fusione.

qualunque solido che può essere fuso ed evaporato può essere sublimato purché la pressione sia sufficientemente bassa. Per esempio, il ghiaccio sublima a 0°C ad una pressione di 4,58 torr.

Nella **Tabella 1.1**. riportiamo alcune entalpie standard (calcolate) di fusione, di evaporazione e di sublimazione e, per confronto, alcune entalpie misurate ad un'atmosfera alla temperatura di trasformazione.

**Tabella 1.1.** Alcune entalpie  $\Delta H^0$  in condizioni standard e  $\Delta H$  alla temperatura di equilibrio della trasformazione

Trasformazione	$\Delta H^0$ (kcal/mol)	$\Delta H$ (kcal/mol)
$H_2O_{(s)} \rightarrow H_2O_{(l)}$	–	1,44 (a 0°C)
$H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$	10,5	9,72 (a 100°C)
$Br_{2(l)} \rightarrow Br_{2(g)}$	7,3	–
$CCl_{4(l)} \rightarrow CCl_{4(g)}$	7,9	7,3 (a 76,7°C)
$I_{2(s)} \rightarrow I_{2(l)}$	14,9	–
$SO_{2(l)} \rightarrow SO_{2(g)}$	6,1	5,9 (a –10°C)

s=solido cristallino; l=liquido; g=gas.

### 1.7.5. Entalpie di soluzione

Quando si scioglie una sostanza solida, liquida o gassosa in un solvente si può avere assorbimento di calore oppure produzione di calore. La *quantità di calore prodotto* (segno negativo) *od assorbito* (segno positivo) *da una mole di soluto in una quantità determinata di un certo solvente ad una certa temperatura e pressione* si chiama **entalpia di soluzione**  $\Delta H_{sol}$ . Le entalpie di soluzione sono generalmente positive per i solidi (vedi sotto la **Tabella 1.2.** ) cioè il processo di soluzione è endotermico: in tal caso, in accordo con il principio di *Le Châtelier* <sup>[15]</sup> e con la termodinamica, si osserva che la solubilità aumenta con la temperatura. Poiché le entalpie di soluzione variano con la concentrazione finale della soluzione (cioè con la quantità del solvente), spesso esse sono riferite alle soluzioni infinitamente diluite.

Le entalpie di soluzione dei gas sono al contrario sempre negative (si ha sempre produzione di calore) e le solubilità dei gas, di conseguenza, diminuiscono col crescere della temperatura.

[15] Il principio di Le Châtelier (anche detto principio di Le Châtelier-Braun o principio dell'equilibrio mobile) è un principio di termodinamica chimica, secondo il quale ogni sistema tende a reagire ad una modifica impostagli dall'esterno minimizzandone gli effetti. Va notato che il principio vale solo per i sistemi in equilibrio. Prende il nome da Henri Le Châtelier che per primo lo enunciò chiaramente nel 1884. La formazione di una soluzione può essere schematizzata nel modo seguente:



dove Q rappresenta il calore di soluzione: se questo è positivo, il processo di soluzione è esotermico (libera calore), se è negativo il processo è endotermico (assorbe calore). In base al principio di Le-Châtelier-Brown, se il processo di soluzione è endotermico la solubilità della sostanza aumenta all'aumentare della temperatura, se il processo è esotermico la solubilità diminuisce all'aumentare della temperatura. Tuttavia, la solubilità delle sostanze non sempre segue questo andamento e perciò deve essere determinata sperimentalmente.

**Tabella 1.2.** Entalpie standard di soluzione di alcune sostanze in kcal/mol

Sostane solide	$\Delta H^0$ (kcal/mol)	Sostane liquide	$\Delta H^0$ (kcal/mol)	Sostane gassose	$\Delta H^0$ (kcal/mol)
NaCl	+2,281	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-2,540	Cl <sub>2</sub>	-4,870
KCl	+4,444	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	-5,940	CO <sub>2</sub>	-5,860
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-5,500	CH <sub>3</sub> COOH	-0,240	NH <sub>3</sub>	-8,459
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	+18,900	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-17,750	HCl	-17,440
KNO <sub>3</sub>	+8,459	HF	-4,540	SO <sub>2</sub>	-7,500
KOH	-12,950	Br <sub>2</sub>	-1,1	Br <sub>2</sub>	-8,2
KOH·H <sub>2</sub> O	+0,030			HBr	-20,24

### 1.7.6. Entalpie di atomizzazione

Assai importante per alcuni calcoli termochimici, la entalpia di atomizzazione rappresenta *il calore necessario per portare una mole di atomi di un elemento dal suo stato stabile a 25°C e 1 atm allo stato di gas monoatomico (ipotetico) pure a 25°C e 1 atm*. Per le sostanze che danno luogo ad un vapore monoatomico l'entalpia di atomizzazione non è altro che l'energia di sublimazione calcolata nelle condizioni standard, per es., per il potassio metallico:



Per le sostanze che danno luogo ad un vapore poliatomico, l'entalpia di atomizzazione è uguale all'entalpia di dissociazione delle loro molecole se queste sostanze sono gassose in condizioni standard:



Per le sostanze liquide o solide che danno luogo a un vapore poliatomico l'entalpia *di atomizzazione* è la somma dei calori di evaporazione o di sublimazione e di quello di dissociazione.

La **Tabella 1.3.** riporta i calori di atomizzazione degli elementi. Si noti che nel caso dei metalli questi variano da un minimo per il mercurio (14,600 kcal/g at) e per il cesio (18,700 kcal/g at) ad un massimo per il tungsteno (202 kcal/g at), per l'osmio (188 kcal/g at) e per il renio (186 kcal/g at). Si noti che i primi due sono i più basso fondenti ed i tre ultimi i più alto fondenti tra tutti i metalli.

**Tabella 1.3.** Entalpie di atomizzazione degli elementi in condizioni standard (kcal/mol)

H	52,1												
Li	38,6	Be	78,2	B	135	C	171	N	113	O	59,6	F	18,9
Na	25,9	Mg	35,3	Al	78	Si	107	P	78,9	S	65,5	Cl	28,9
K	21,3	Ca	42,2	Ga	65,5	Ge	90	As	72,2	Se	49,7	Br	26,7
Rb	19,5	Sr	39,1	In	58,2	Sn	72	Sb	63,2	Te	44,8	I	25,5
Cs	18,7	Ba	41,7	Tl	43	Pb	49	Bi	49,5	Po	34,5	At	—
Sc	91	Ti	112,5	V	122,8	Cr	94,8	Mn	67	Fe	99,7	Co	101,6
Y	103	Zr	145	Nb	172,8	Mo	158	Tc	150	Ru	155,5	Rh	133,2
La	102	Hf	146	Ta	187	W	202	Re	186	Os	188	Ir	159,8
				Ni	103	Cu	81	Zn	31,2				
				Pd	90,1	Ag	68	Cd	26,8				
				Pt	135,1	Au	87,1	Hg	14,6				

### 1.7.7. Entalpia standard di formazione $\Delta H_f^0$

Per i calcoli termochimici e termodinamici ha un grande interesse conoscere la cosiddetta entalpia standard di formazione  $\Delta H_f^0$  (*delta acca effe zero*), definita come *la quantità di calore che si libera o assorbe nella formazione di una grammolecola di un composto, in condizioni standard, partendo dalle quantità stechiometriche di sostanze elementari, in condizioni standard*. Per **esempio** l'entalpia standard di formazione dell'acqua corrisponde al calore che si libera nella reazione a 25°C e 1 atm:



Alcune entalpie di formazione, tra cui quella dell'acqua, -si possono misurare direttamente, ma ve ne sono molte altre per le quali la misura diretta è impossibile: la termochimica ci insegna come si debba procedere, per ottenere il risultato che interessa, per via indiretta.

Sappiamo dal primo principio della termodinamica (vedi paragrafo **1.5.**), che l'entalpia  $H$  è una *funzione di stato*, cioè una grandezza che dipende solo dallo stato del sistema e quindi sappiamo anche che la variazione di entalpia  $\Delta H$ , che si osserva in una trasformazione chimica, dipende solo dagli stati iniziale e finale e non dagli eventuali stadi intermedi attraverso cui si compie la trasformazione. Il chimico *Hess* aveva raggiunto empiricamente questa conclusione, nella prima metà del secolo scorso, prima che la termodinamica fosse sviluppata e l'aveva enunciata nel modo seguente:

*“L’effetto termico che accompagna una trasformazione chimica o fisica in un sistema dipende solo dagli stati iniziale e finale del sistema, indipendentemente dagli stati intermedi attraverso cui il sistema può passare”*

L’applicazione della legge di Hess ci permette di calcolare le entalpie standard di formazione di tutte le sostanze organiche, determinando semplicemente i loro calori di combustione che sono per lo più facilmente misurabili e ricavando da questi le entalpie di combustione.

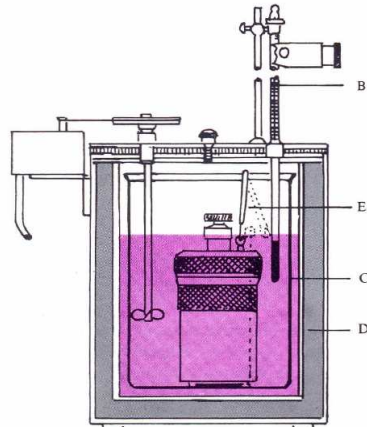
### 1.7.8. Misura delle entalpie di combustione

Il calore che si svolge nelle reazioni di combustione delle sostanze si misura nei cosiddetti *calorimetri*, operando per lo più a volume costante; si elaborano poi i dati ottenuti ricavando il calore della stessa reazione a pressione costante, cioè l’entalpia di combustione.

#### 1.7.8.1. Calorimetro ad acqua (bomba calorimetrica o bomba di Mahler)

Un calorimetro adatto per la misura dei calori di combustione è mostrato nella **Figura 1.3**. Esso consiste in un recipiente chiuso, di acciaio inossidabile (**bomba calorimetrica**, **Figura 11.4**.) che può resistere a pressioni notevoli, immerso in un recipiente più grande pieno d’acqua e provvisto di un agitatore e di un termometro molto sensibile; il recipiente più grande è a sua volta in un terzo recipiente a doppia camicia piena d’acqua, rivestito di materiale isolante. Per misurare il calore di combustione di una sostanza, per es. di un carbone, si pone nella bomba una quantità pesata del carbone, in forma di pastiglia, attraverso la quale passa un sottile filo di ferro, e, dopo aver chiusa la bomba con l’apposita chiusura a tenuta, vi si introduce ossigeno a 25 atm. La bomba viene immersa nell’acqua del recipiente interno. Si lascia a sé il sistema per un certo tempo, perché esso assuma una temperatura uniforme e costante, e si nota la temperatura  $T_1$  dell’acqua. A questo punto la reazione di combustione viene innescata, facendo passare una corrente elettrica nel filo di ferro che attraversa la pastiglia e i cui due capi sono collegati a due elettrodi, uno isolato **E** che attraversa il coperchio della bombola, e l’altro a massa.

Dopo la combustione, che dura frazioni di secondo, si registrano le temperature dell’acqua e si riportano su un grafico temperatura-tempo. Da questo grafico si può ricavare per estrapolazione la temperatura  $T_2$  che si sarebbe raggiunta se non vi fossero state dispersioni verso l’esterno. Si ottiene così la differenza di temperatura  $\Delta T = T_2 - T_1$  che, moltiplicata per il cosiddetto *equivalente in acqua del calorimetro* (capacità termica totale della “bomba”), dà il calore svolto nella reazione di combustione. L’equivalente in acqua del calorimetro è una costante dell’apparecchio e rappresenta la quantità di acqua equivalente, come capacità termica, all’insieme dell’acqua effettivamente presente, della bomba, dell’agitatore e del termometro e si determina sperimentalmente una volta per tutte facendo avvenire nel calorimetro un processo di effetto termico noto. (Si vedano gli esercizi della lezione N.12)



**Fig. 1.3.** Calorimetro ad acqua. **E** rappresenta l’elettrodo isolato, **C** è il recipiente interno pieno d’acqua, **D** è l’intercapedine del recipiente esterno, anch’esso pieno d’acqua. **B** è il termometro.

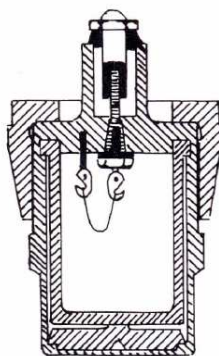
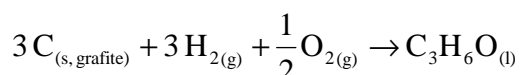


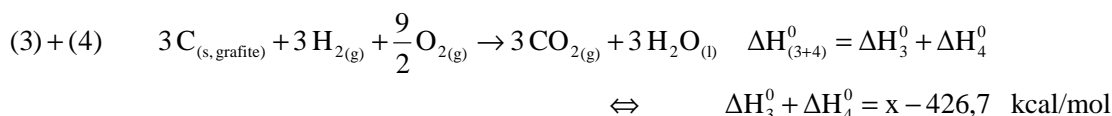
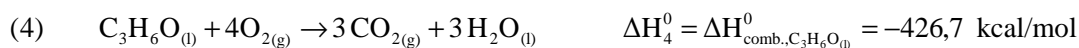
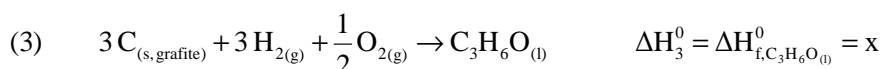
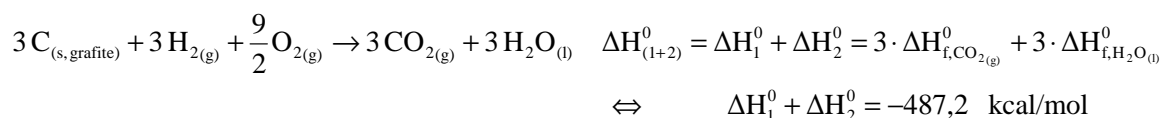
Fig. 1.3. Sezione di una **bomba calorimetrica (bomba di Mahler)**

### 1.7.9. Calcolo delle entalpie di formazione dalle entalpie di combustione

Il calcolo dell'entalpia di formazione dalle entalpie di combustione è un procedimento di algebra elementare. Si voglia, per **esempio** calcolare l'entalpia di formazione  $\Delta H_f^0$  dell'acetone liquido ( $C_3H_6O$ ). Sarebbe impossibile ricavare questo dato da una misura diretta in quanto non esiste alcun mezzo per far procedere direttamente e quantitativamente la reazione:



Tuttavia, possiamo immaginare la seguente serie di reazioni:



Poiché le reazioni (1)+(2) e le reazioni (3)+(4) partono dagli stessi reagenti ed arrivano agli stessi prodotti, dovrà essere:

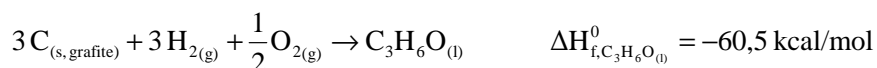
$$\Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 = \Delta H_3^0 + \Delta H_4^0$$

Ora  $\Delta H_1^0$  e  $\Delta H_2^0$  sono noti: essi sono multipli del calore (entalpia) di formazione  $\Delta H_f^0$  di  $CO_{2(g)}$  e di  $H_2O_{(l)}$  e si trovano in tabelle e  $\Delta H_4^0$ , il calore di combustione dell'acetone, viene determinato da

misure calorimetriche (Bomba di Mahler). L'entalpia di formazione dell'acetone  $\Delta H_3^0$  si ottiene come differenza tra  $\Delta H_1^0 + \Delta H_2^0$  e  $\Delta H_4^0$ , cioè:

$$x = \Delta H_3^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 - \Delta H_4^0 \equiv 3 \cdot \Delta H_{f,CO_2(g)}^0 + 3 \cdot \Delta H_{f,H_2O(l)}^0 - \Delta H_{comb.,C_3H_6O(l)}^0 =$$

$$= -487,2 \text{ kcal/mol} - (-426,7 \text{ kcal/mol}) = -60,5 \text{ kcal/mol}$$



Nella **Tabella 1.4.** si riportano a titolo di **esempio** le entalpie standard di formazione di alcune sostanze, in kcal/mol.

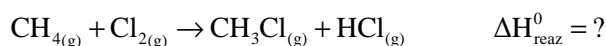
**Tabella 1.4.** Entalpia standard di formazione  $\Delta H_f^0$  di alcune sostanze, in kcal/mol

Sostanza	$\Delta H_f^0$	Sostanza	$\Delta H_f^0$	Sostanza	$\Delta H_f^0$
Ag <sub>(cr)</sub>	0,0	CH <sub>3</sub> NH <sub>2(g)</sub>	- 6,7	LiH <sub>(cr)</sub>	+ 30,7
Ag <sub>2</sub> O <sub>(cr)</sub>	- 7,3	C <sub>2</sub> H <sub>6(g)</sub>	- 20,2	MgO <sub>(cr)</sub>	- 143,8
AgCl <sub>(cr)</sub>	- 30,4	CH <sub>3</sub> COOH <sub>(l)</sub>	- 116,4	NO <sub>(g)</sub>	+ 21,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3(cr)</sub>	- 399,1	C <sub>2</sub> H <sub>4(g)</sub>	+ 16,3	NO <sub>2(g)</sub>	+ 8,1
AlCl <sub>3(cr)</sub>	- 166,2	C <sub>2</sub> H <sub>2(g)</sub>	+ 54,2	N <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	+ 19,1
AlCl <sub>3(aq)</sub>	- 245,5	C <sub>6</sub> H <sub>6(l)</sub>	+ 19,8	NH <sub>3(g)</sub>	- 11,6
BaO <sub>(cr)</sub>	- 133,4	C <sub>6</sub> H <sub>14(l)</sub>	- 39,9	NaOH <sub>(cr)</sub>	- 102
BaSO <sub>4(cr)</sub>	- 350,2	CaO <sub>(cr)</sub>	- 151,9	NaCl <sub>(cr)</sub>	- 98,6
CO <sub>(g)</sub>	- 26,4	CaH <sub>2(cr)</sub>	- 45,1	O <sub>3(g)</sub>	+ 34
CO <sub>2(g)</sub>	- 94,1	H <sub>2</sub> O <sub>(g)</sub>	- 57,8	P <sub>(cr) bianco</sub>	0,0
CH <sub>4(g)</sub>	- 17,9	H <sub>2</sub> O <sub>(l)</sub>	- 68,3	P <sub>(cr) nero</sub>	- 4,4
CS <sub>2(l)</sub>	+ 27,5	HCl <sub>(g)</sub>	- 22,1	SO <sub>2(g)</sub>	- 71,4
HCOOH <sub>(l)</sub>	- 98,0	HBΓ <sub>(g)</sub>	- 8,7	SO <sub>3(g)</sub>	- 94,4
CH <sub>3</sub> OH <sub>(l)</sub>	- 57,8	HI <sub>(g)</sub>	+ 6,2	SiO <sub>2(cr)</sub>	- 205

cr = solido cristallino; l = liquido; g = gas.

### 1.7.10. Calcolo delle entalpie di reazione dalle entalpie di formazione

I valori dei  $\Delta H_f^0$  di un grandissimo numero di composti chimici si trovano riportati in tabelle di dati termodinamici, che vengono aumentate ed aggiornate di anno in anno. Quando si abbiano i  $\Delta H_f^0$  di tutte le sostanze (reagenti e prodotti) che compaiono in un'equazione chimica, è possibile calcolare per semplice somma algebrica l'entalpia della reazione corrispondente. Per **esempio** si abbia la seguente reazione:



I valori dei  $\Delta H_f^0$  sono:

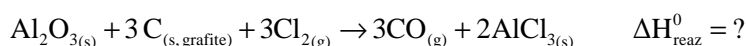
$$\Delta H_{f,CH_4(g)}^0 = -17,9 \text{ kcal/mol}; \Delta H_{f,Cl_2(g)}^0 = 0; \Delta H_{f,CH_3Cl(g)}^0 = -19,6 \text{ kcal/mol}; \Delta H_{f,HCl(g)}^0 = -22,1 \text{ kcal/mol}$$



Secondo il Primo Principio della termodinamica *l'entalpia di reazione (calore svolto o assorbito)* dovrà essere uguale alla differenza tra le entalpie di formazione dei prodotti e quelle dei reagenti, cioè:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{reaz}}^0 &= \Delta H_{\text{f,HCl(g)}}^0 + \Delta H_{\text{f,CH}_3\text{Cl(g)}}^0 - (\Delta H_{\text{f,CH}_4\text{(g)}}^0 + \Delta H_{\text{f,Cl}_2\text{(g)}}^0) \\ &= -22,1 \text{ kcal/mol} - 19,6 \text{ kcal/mol} - (-17,9 \text{ kcal/mol} + 0) = -23,8 \text{ kcal/mol}\end{aligned}$$

Come altro **esempio** vediamo la seguente reazione:



dalle entalpie di formazione  $\Delta H_f^0$ :

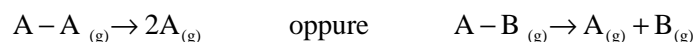
$$\Delta H_{\text{f,Al}_2\text{O}_{3(s)}}^0 = -399,1 \text{ kcal/mol}; \quad \Delta H_{\text{f,CO}_{(g)}}^0 = -26,4 \text{ kcal/mol}; \quad \Delta H_{\text{f,AlCl}_{3(s)}}^0 = -166,2 \text{ kcal/mol}$$

si ha:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{reaz}}^0 &= 2 \cdot \Delta H_{\text{f,AlCl}_{3(s)}}^0 + 3 \cdot \Delta H_{\text{f,CO}_{(g)}}^0 - \Delta H_{\text{f,Al}_2\text{O}_{3(s)}}^0 \\ &= 2 \cdot (-166,2 \text{ kcal/mol}) + 3 \cdot (-26,4 \text{ kcal/mol}) - (-399,1 \text{ kcal/mol}) = -12,5 \text{ kcal/mol}\end{aligned}$$

### 1.7.11. Energie di legame

Come è stato detto nel paragrafo **1.7.6.**, l'entalpia di atomizzazione delle sostanze gassose rappresenta l'energia di dissociazione della molecola in atomi; *se si tratta di molecole biatomiche questa entalpia è uguale all'energia di legame* che può essere definita, in questo caso, come *l'energia che si richiede per dissociare una mole di **A<sub>2</sub>** o di **AB** in due molecole monoatomiche di **A** oppure, rispettivamente, in una molecola monoatomica di **A** ed una di **B**:*



Per convenzione si considera che sia le molecole che si dissociano, sia i prodotti della dissociazione, siano allo stato gassoso a 25°C e a 1 atm.

L'energia di legame delle molecole biatomiche è un dato certo e ben preciso. L'energia dei legami presenti in una molecola poliatomiche, può essere in molti casi ancora calcolata, in base all'entalpia di dissociazione, ma i valori che ne risultano sono **energie medie di legame**.

Sia per **esempio** il metano CH<sub>4</sub>, la cui molecola presenta quattro legami C—H. Il dato termochimico, per la reazione:



rappresenta l'energia richiesta per rompere i quattro legami C—H presenti in una mole di metano. Se dividiamo questa energia per quattro, otteniamo l'energia media di dissociazione del legame

C—H nel metano, pari a  $398/4 = 99,5$  kcal/mol. Ciò non significa però che le energie parziali di dissociazione:



siano esattamente uguali tra loro (in tal caso esse sarebbero di 99,5 kcal), ma è vero il contrario. Le energie di dissociazione parziale per i successivi atomi di idrogeno sono infatti 102, 105, 108 e 83 kcal/mol.

In altri casi, il calcolo dell'energia media di legame è più complesso. Per **esempio**, per ricavare l'energia del legame N—N si prende come sostanza l'idrazina  $\text{N}_2\text{H}_4$  (essa è così legata  $\text{H}_2\text{N—NH}_2$ ) e se ne misura l'energia totale di dissociazione in atomi, cioè l'entalpia della reazione:



Si considera poi che i legami N—H nell'idrazina abbiano la stessa energia dei legami N—H dell'ammoniaca, cioè 93,4 kcal e si sottrae  $4 \cdot 93,4$  al valore misurato, ottenendo 39 kcal/mol.

**Tabella 1.5.** Alcuni valori di energie di legame in kcal/mol

Legame	Composto	kcal/mole	Legame	Composto	kcal/mole
H—H	( $\text{H}_2$ )	104,2	F—F	( $\text{F}_2$ )	37
H—Cl	(HCl)	103	Cl—Cl	( $\text{Cl}_2$ )	57,9
H—F	(HF)	135	Br—Br	( $\text{Br}_2$ )	46,1
O—H	(media, $\text{H}_2\text{O}$ )	110,6	I—I	( $\text{I}_2$ )	35,5
O—H	(primo H, $\text{H}_2\text{O}$ )	119,9	C—H	( $\text{CH}_4$ )	99,5
O—H	(ossidril OH)	101,1	C—H	( $\text{C}_2\text{H}_6$ )	99,3
O—H	(etanolo)	110,6	C—C	(media, alifatici)	82,6
O—O	( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	33,2	Si—Si	( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )	42,5
O=O	( $\text{O}_2$ )	119	C=C	(media, alcheni)	145,8
S—S	( $\text{S}_2$ )	54	C≡C	(media, alchini)	199,6
N—N	( $\text{N}_2\text{N—NH}_2$ )	39	C—N	(media, ammine)	72,8
N≡N	( $\text{N}_2$ )	225,8	C≡N	(media, nitrili)	212,6
N=N	(azocomposti)	98	C—O	(media, eteri)	85,5
			C=O	(media, chetoni)	178

Per la maggior parte delle sostanze organiche, l'energia di dissociazione di un certo tipo di legame è praticamente costante in composti diversi. Così l'energia media del legame C—H è 99,5 kcal/mol nel metano  $\text{CH}_4$ , 99,3 nell'etano  $\text{CH}_3\text{CH}_3$ , 98,7 nel propano  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ , e l'energia media del legame C—C nei composti alifatici è 82,6 kcal/mol, con oscillazioni massime in più o in meno di circa 1 kcal/mol (nel diamante si hanno 86 kcal/mol). La **Tabella 1.5.** riporta alcune energie di legame.

## CENNI DI TERMODINAMICA CHIMICA

### Capitolo 2. Secondo e terzo principio

#### 2.1. Insufficienza di $\Delta U$ e $\Delta H$ per definire la tendenza a reagire di un sistema

L'osservazione che le reazioni più fortemente esotermiche procedono largamente verso destra, e la considerazione che i sistemi meccanici tendono ad assumere uno stato di minima energia, hanno indotto un tempo a pensare che anche per i sistemi chimici lo stato di equilibrio stabile fosse quello di energia minima. In tal caso la misura dei  $\Delta U$  e dei  $\Delta H$  avrebbe potuto indicare la tendenza a reagire del sistema. Ciò tuttavia risulta errato. È vero infatti che la maggior parte delle reazioni che hanno costanti di equilibrio grandi<sup>[16]</sup> decorrono esotermicamente ( $\Delta H_{\text{reaz}}$  è negativo), ma è anche vero che un certo numero di reazioni, pure con costanti di equilibrio maggiori di uno, sono invece endotermiche ( $\Delta H_{\text{reaz}}$  è positivo). Ciò è ancora più frequente in alcuni processi fisici, per esempio nell'evaporazione dei liquidi, dove il processo endotermico è spontaneo.

Sta di fatto che *lo stato stabile di un sistema fisico o chimico*, a differenza di quello che avviene nei sistemi meccanici macroscopici, *non è sempre quello che possiede l'energia minima*.

Per i sistemi chimici e fisici dei quali ci stiamo occupando, possiamo affermare che, oltre alla tendenza a raggiungere uno stato di energia minima, vi è quella a raggiungere uno stato in cui si abbia il *massimo disordine molecolare*. Consideriamo ad esempio un gas perfetto che si espande nel vuoto. Benché questo processo avvenga senza variazione di energia interna, esso è spontaneo. Tuttavia dopo l'espansione, le molecole occupano uno spazio maggiore e, quindi, la varietà delle posizioni per esse disponibili, cioè il disordine molecolare, è maggiore.

Un altro esempio si ha nella fusione di un cristallo, processo endotermico per il quale l'energia interna aumenta. Nel cristallo le posizioni di tutte le molecole, che sono dotate di moto vibratorio, ma che sono fisse nel reticolo cristallino, sono ben determinate. Alla temperatura di fusione, a spese di calore esterno, che viene assorbito dal sistema (*calore latente di fusione*), l'ordine del cristallo si distrugge e otteniamo lo stato liquido in cui la posizione delle molecole in continua variazione, non è più determinata. Questo nuovo stato ha un'energia maggiore, ma anche un disordine maggiore di quello di partenza.

Naturalmente, se la materia obbedisse solo a questa seconda tendenza, essa sarebbe tutta allo stato gassoso e non esisterebbero i liquidi ed i solidi, e se al contrario valesse solo la tendenza verso lo

---

[16] Quando una reazione ha una costante di equilibrio  $\gg 1$ , essa procede largamente verso destra, e tanto più quanto maggiore è la costante.

stato di minima energia, esisterebbe solo materia solida cristallizzata. *La condizione reale è un compromesso (equilibrio) tra queste opposte tendenze verso il massimo disordine e verso l'energia minima.*

Per ottenere un criterio sulla direzione verso cui procede spontaneamente un sistema fisico o chimico per raggiungere questo compromesso dobbiamo ora definire il concetto di reversibilità e irreversibilità e considerare poi il secondo principio della termodinamica.

## 2.2. Processi reversibili ed irreversibili

Supponiamo di avere un sistema costituito da un gas racchiuso in un cilindro a pistone mobile senza attrito, caricato di pesi, tale da provocare sul gas una pressione  $P_1$ ,<sup>[17]</sup> e sia il cilindro posto in un bagno termostatico a temperatura  $T_1$ . Le funzioni di stato del sistema sono  $V_1$  (il volume occupato dal gas)  $P_1$  e  $T_1$ .

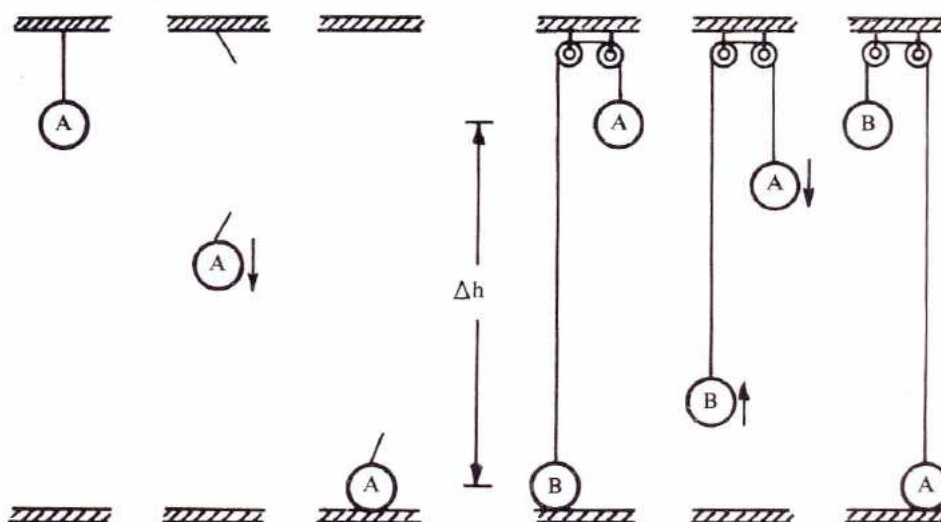
Se ora diminuiamo la pressione esterna di un infinitesimo  $dP$ , scaricando un piccolo peso, non vi sarà più l'eguaglianza  $P_1 = P_{\text{int}} = P_{\text{est}}$  (cioè tra la pressione interna e quella esterna), in quantità sarà  $P_{\text{int}} = P_{\text{est}} + dP$  e si avrà una lentissima infinitesima espansione. Se procediamo nel fare espandere il gas da  $V_1$  a  $V_2$  in modo che ogni momento la differenza tra la  $P_{\text{int}}$  e la  $P_{\text{est}}$  sia non più di un infinitesimo  $dP$ , compiamo una *espansione reversibile*.

Analogamente, il riscaldamento o il raffreddamento avverranno in modo reversibile (infinitamente lento), per cambiamenti infinitesimi della temperatura, talché in ogni momento sia  $T_{\text{sistema}} = T_{\text{intorno}} \pm dT$ , mentre quando la temperatura del sistema e quella dell'intorno sono diverse avviene un *cambiamento irreversibile*.

Il concetto di reversibilità vale anche in meccanica, così la caduta libera di un grave da  $h_1$  a  $h_2$  è un processo irreversibile; questo processo si può rendere reversibile ponendo il grave A in equilibrio con un contrappeso B mediante una carrucola senza attrito e provocando la discesa del grave A alleggerendo il contrappeso B di un infinitesimo  $dm$  (**Fig. 2.1.**)

---

[17] La pressione  $P_1$ , sia provocata dalla somma dei pesi gravanti sul pistone e della pressione atmosferica, che supponiamo costante durante l'esperimento.



**Fig. 2.1.** - Esempio di processo meccanico irreversibile e reversibile.

A sinistra del disegno è schematizzata la caduta libera (irreversibile) del grave A di massa  $m$ . Alla destra è indicato un mezzo mediante il quale lo stesso spostamento di A può essere ottenuto in modo reversibile. Nel primo caso, il sistema non fornisce alcun lavoro ( $L = 0$ ), ma solo calore  $Q = -mg(h_2-h_1)$ , nel secondo caso il sistema fornisce il lavoro  $L=mg(h_1-h_2)$ .

Ciò che distingue un processo reversibile da uno irreversibile, è che il primo in ogni momento può essere invertito mediante un cambiamento infinitesimo dell'intorno, per esempio una compressione reversibile causata da una variazione  $-dP$ . I processi irreversibili, invece, non possono essere invertiti e neppure arrestati per mezzo di un cambiamento infinitesimo nelle condizioni esterne, poiché essi sono provocati da differenze finite tra i valori delle funzioni termodinamiche del sistema e dell'intorno del sistema e procedono spontaneamente in un'unica definita direzione.

### 2.2.1. Lavoro nei processi reversibili ed irreversibili

Una delle differenze, praticamente molto importante, tra i processi reversibili ed irreversibili, riguarda il lavoro che può essere compiuto nei due casi, mentre il sistema passa dallo stesso stato iniziale allo stesso stato finale. *Il lavoro fornito in un processo reversibile è sempre maggiore del lavoro fornito dallo stesso processo condotto in modo irreversibile.*

Consideriamo il lavoro contro la pressione esterna in una espansione infinitesima reversibile. Esso è dato da:

$$\delta L_{rev} = P_{est} dV = (P_{int} - dP)dV = P_{int} dV - dPdV \cong P_{int} dV$$

Abbiamo qui trascurato il prodotto di due grandezze infinitesime  $dPdV$ . Se invece l'espansione è irreversibile, allora è per ipotesi  $P_{est} < P_{int}$ , e perciò  $\delta L_{irr} = P_{est} dV < P_{int} dV$  e, quindi,  $\delta L_{rev} > \delta L_{irr}$ .

Passiamo ora a considerare il lavoro compiuto in una trasformazione finita. Sia l'espansione isoterma reversibile di un gas perfetto tra i volumi  $V_1$  e  $V_2$ .

Ogni infinitesima espansione può essere espressa da:  $PdV = nRT \cdot (dV/V) = \delta L_{rev}$ . La sommatoria degli infiniti  $nRT \cdot (dV/V)$ , nell'intervallo tra  $V_1$  e  $V_2$  definisce l'integrale:

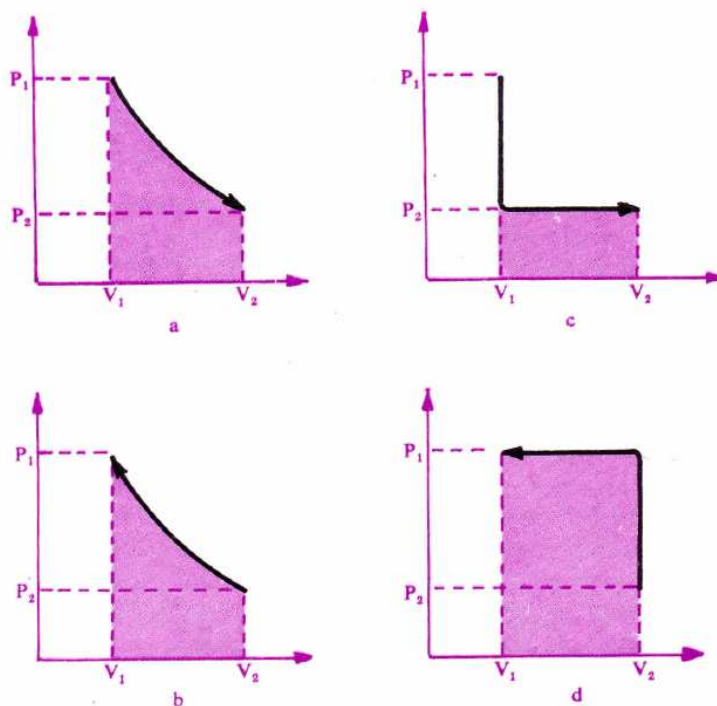
$$L_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} nRT \cdot \frac{dV}{V} = nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Consideriamo ora una espansione isoterma irreversibile e scegliamo il caso limite di diminuire in modo istantaneo la pressione esterna dal valore iniziale  $P_1 = P_{\text{est}} = P_{\text{int}} = nRT/V_1$  al valore finale  $P_2 = nRT/V_2$ . L'espansione del gas avviene allora contro questa pressione  $P_2$  costante, si ha:

$$L_{\text{irr}} = \int_{V_1}^{V_2} P_2 \cdot \frac{dV}{V} = P_2 \cdot (V_2 - V_1)$$

Rappresentando graficamente il lavoro nei due casi (area evidenziata sotto la curva) ci si rende immediatamente conto che  $L_{\text{rev}} > L_{\text{irr}}$ , (Fig. 2.2. caso **a**: reversibile; caso **c**: irreversibile).

Analogamente, si potrebbe dimostrare che una trasformazione compiuta sul sistema (compressione) irreversibilmente richiede un lavoro maggiore che la stessa trasformazione compiuta invece in modo reversibile e quindi il lavoro compiuto reversibilmente sul sistema è il minimo (in valore assoluto) richiesto per quella trasformazione. Tenendo conto però del segno,  $L_{\text{irr}}$  anche in questo caso è minore di  $L_{\text{rev}}$  perché più negativo.



**Fig. 2.2.** - Lavoro in una espansione o compressione isoterma di un gas perfetto.  
**a)** Lavoro compiuto reversibilmente dal sistema (espansione).  
**b)** Lavoro compiuto reversibilmente sul sistema (compressione).  
**c)** Lavoro compiuto irreversibilmente dal sistema (espansione).  
**d)** Lavoro compiuto irreversibilmente sul sistema (compressione).

Si osservi che nel processo reversibile il lavoro di espansione e quello di compressione sono uguali in valore assoluto. Nel processo irreversibile il lavoro di espansione è minore di quello del processo reversibile, mentre il lavoro di compressione è maggiore. (Il lavoro PdV è rappresentato graficamente dall'area evidenziata).

## 2.2.2 Calore scambiato nei processi reversibili ed irreversibili

Dalla ineguaglianza  $\delta L_{\text{rev}} > \delta L_{\text{irr}}$  e dal primo principio della termodinamica, possiamo trarre un'importante relazione sulle quantità di calore assorbite in una stessa trasformazione eseguita una volta reversibilmente ed una volta irreversibilmente.

Si ha nei due casi:

$$Q_{\text{rev}} = L_{\text{rev}} + \Delta U \quad \text{e} \quad Q_{\text{irr}} = L_{\text{irr}} + \Delta U$$

Sottraendo la seconda dalla prima si ottiene:

$$Q_{\text{rev}} - Q_{\text{irr}} = L_{\text{rev}} - L_{\text{irr}}$$

ma:

$$L_{\text{rev}} - L_{\text{irr}} > 0$$

quindi:

$$Q_{\text{rev}} - Q_{\text{irr}} > 0$$

oppure:

$$Q_{\text{rev}} > Q_{\text{irr}}$$

Possiamo perciò affermare che *la quantità di calore assorbito da un sistema in una trasformazione reversibile è maggiore di quella assorbita nella stessa trasformazione compiuta irreversibilmente.*

## 2.2.3. Irreversibilità di una trasformazione come criterio di spontaneità

Una trasformazione reversibile è una trasformazione che avviene attraverso variazioni infinitesime di una o più variabili di stato: volume, pressione, temperatura etc., in modo tale che durante la trasformazione il sistema è in ogni momento vicinissimo allo stato di equilibrio. La trasformazione reversibile può essere in ogni momento fatta procedere in senso inverso, cambiando la direzione (il segno) della variazione infinitesima. La trasformazione irreversibile avviene invece solamente quando non vi è equilibrio tra una delle variabili del sistema e la stessa variabile nell'intorno del sistema, in modo che questa trasformazione ha luogo senza che vi sia bisogno di agire sull'intorno (cioè avviene spontaneamente) e non può essere arrestata, né tanto meno invertita, mediante una variazione infinitesima della variabile stessa. *Il concetto di irreversibilità equivale perciò al criterio di spontaneità della trasformazione.*

## 2. 3. Entropia e secondo principio della termodinamica

Definiamo, ora, in modo operativo, una nuova funzione di stato del sistema, detta entropia  $S$ , affermando che, *quando un sistema subisce un cambiamento di stato reversibile, la corrispondente variazione di entropia è:*

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Chi abbia poco familiare il concetto di integrale, pensi che il significato dell'eguaglianza sopradescritta è il seguente. Facciamo procedere il sistema dallo stato iniziale 1 allo stato finale 2 reversibilmente, suddividendo la quantità di calore totale scambiata in tante quantità infinitesime  $\delta Q_{\text{rev}}$ , tali che durante la trasformazione infinitesima  $T$  sia costante; dividiamo poi ciascuna di queste quantità per la temperatura  $T$  a cui lo scambio di calore è avvenuto ed infine sommiamo questi  $\delta Q_{\text{rev}}/T$ .

Un punto molto importante da far notare è il seguente. La variazione di entropia può essere calcolata da:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

solo quando la trasformazione avviene reversibilmente. Tuttavia,  $S$  è una funzione di stato e non dipende dal modo in cui avviene la trasformazione. La cosa non è in contraddizione, anzi un caso simile è già stato incontrato da noi quando abbiamo detto (nel paragrafo 1.6.) che, purché la trasformazione avvenga a volume costante:

$$\Delta U = Q_v$$

Ora siamo in grado di enunciare il secondo principio della termodinamica in una delle tante possibili forme: *L'entropia è una funzione di stato. Nei processi reversibili la variazione complessiva di entropia, del sistema e del suo intorno, è nulla. Nei processi irreversibili la variazione complessiva di entropia, del sistema e del suo intorno, è positiva.*

I principi della termodinamica non si dimostrano, ma sono derivati dall'osservazione dei fatti e dall'esperienza. Il negare il primo principio equivarrebbe ad affermare che l'energia può essere creata dal nulla, il negare il secondo principio equivarrebbe a dire che il calore può passare spontaneamente da un corpo freddo ad uno più caldo, oppure che un gas rarefatto può spontaneamente raggiungere una maggiore pressione. Non pretendiamo, perciò, di dimostrare questo principio, ma ci limiteremo ad illustrarne la validità in alcuni semplici casi.

### 2.3.1. Validità del secondo principio della termodinamica nell'assorbimento reversibile ed irreversibile di calore

**Assorbimento reversibile.** Sia il sistema costituito da un pezzo di metallo a temperatura  $T_1$  e l'intorno da un calorimetro ad acqua, pure a temperatura  $T_1$ , in cui il metallo è immerso. Affinché il sistema (il metallo) che è in equilibrio termico con il suo intorno (il calorimetro), assorba il calore reversibilmente, si deve aumentare la temperatura del calorimetro dell'infinitesimo  $dT$ , in modo che si abbia un infinitesimo flusso  $\delta Q$  di calore, dal calorimetro al metallo, e ripetere continuamente questa operazione, sin tantoché si raggiunga la temperatura  $T_2$ . In pratica, un riscaldamento molto lento raggiungerà lo stesso effetto. Per ognuno di questi assorbimenti di calore infinitesimi, il calore assorbito dal sistema è uguale e di segno contrario al calore ceduto dall'intorno, cioè  $\delta Q_{\text{sist}} + \delta Q_{\text{int}} = 0$ ; quindi, poiché anche le due



temperature sono eguali possiamo affermare che: *la variazione di entropia di un sistema e del suo intorno, per effetto di uno scambio reversibile di calore, è nulla.*

**Assorbimento irreversibile.** Sia lo stesso pezzo di metallo a temperatura  $T_1$  e l'acqua del calorimetro a temperatura  $T_2$  superiore a  $T_1$ . Immergiamo il metallo nel calorimetro e supponiamo che il calorimetro sia così grande da mantenere la propria temperatura  $T_2$ , pur cedendo calore al metallo. È evidente che il calore passa irreversibilmente dal calorimetro al corpo che assume la temperatura  $T_2$ . Ora l'entropia è una funzione di stato, e quindi se il nostro metallo è passato dallo stato 1 (a temperatura  $T_1$ ) allo stato 2 (a temperatura  $T_2$ ) la sua variazione di entropia è identica a quella reversibile calcolata precedentemente. L'intorno, invece, ha diminuito la propria entropia di  $\sum_1^2 \delta Q/T_2$ , quanto cioè l'avrebbe diminuito in una trasformazione reversibile in cui avesse ceduto il calore  $Q = \sum_1^2 \delta Q$  alla temperatura  $T_2$ .

Ora, nel caso dello scambio reversibile di calore,  $T$  aumenta progressivamente il suo valore da  $T_1$  a  $T_2$ , nel caso della irreversibilità il suo valore è costante ed uguale a  $T_2$ . È quindi chiaro che  $\sum_1^2 \delta Q/T$  è in valore assoluto maggiore di  $\sum_1^2 \delta Q/T_2$  e quindi  $\sum_1^2 \delta Q/T + \sum_1^2 \delta Q/T_2 > 0$  cioè:

$$\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{int}} > 0$$

*La variazione di entropia del sistema e del suo intorno per effetto di uno scambio irreversibile di calore è positiva.*

### 2.3.2. Validità del secondo principio della termodinamica nell'espansione reversibile ed irreversibile di un gas perfetto

**Espansione reversibile.** Abbiamo dimostrato nel paragrafo 2.2.1. che in una espansione reversibile isoterma di un gas perfetto si ha  $L_{\text{rev}} = nRT \cdot \ln(V_2/V_1)$ .

Poiché l'energia interna dei gas perfetti dipende solo dalla temperatura, si ha:

$$\Delta U = Q_{\text{rev}} - L_{\text{rev}} = 0 \text{ cioè } Q_{\text{rev}} = L_{\text{rev}}$$

Quindi, l'aumento di entropia del sistema si può calcolare sostituendo, a  $Q_{\text{rev}} = nRT \cdot \ln(V_2/V_1)$  ed otterremo così l'espressione:

$$\Delta S_{\text{sist}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{L_{\text{rev}}}{T} = \frac{nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} \quad \Rightarrow \quad \Delta S_{\text{sist}} = nR \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

che lega la variazione di entropia con il lavoro reversibile di espansione isoterma di un gas perfetto.

Durante l'espansione il sistema assorbe dall'intorno la quantità di calore  $Q_{\text{rev}}$  per cui la variazione di entropia dell'intorno del sistema sarà  $\Delta S_{\text{int}} = -Q_{\text{rev}}/T$ .

Si ha allora:

$$\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{int}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} - \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

*La variazione di entropia, di un sistema costituito da un gas perfetto e del suo intorno, per effetto di un'espansione reversibile isoterma è nulla*

**Espansione irreversibile.** Invece di avere una variazione lenta e continua della pressione dal valore iniziale  $P_1 = nRT/V_1$  a  $P_2 = nRT/V_2$ , si abbia una variazione repentina, per esempio da  $P_1$  a  $P_2$ . Abbiamo già visto (in 2.2.1.) che in tal caso il lavoro  $L_{\text{irr}} = P_2 \cdot (V_2 - V_1) = nRT/V_2 \cdot (V_2 - V_1) = [nRT \cdot (V_2 - V_1)]/V_2 < nRT \cdot \ln(V_2/V_1)$  e che  $L_{\text{rev}} > L_{\text{irr}}$ .

Ora, poiché l'entropia è una funzione di stato e poiché il sistema si trova dopo la trasformazione irreversibile nelle stesse identiche condizioni che dopo la trasformazione reversibile, l'aumento di entropia del sistema è uguale a quella che si aveva in seguito alla trasformazione reversibile, cioè:

$$\Delta S_{\text{sist}} = \frac{L_{\text{rev}}}{T} = nR \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

L'intorno del sistema, invece, ha ceduto una quantità di calore uguale al lavoro irreversibile compiuto  $Q = L_{\text{irr}}$  e quindi la variazione di entropia è data da:

$$\Delta S_{\text{int}} = -\frac{L_{\text{irr}}}{T} = -\frac{[nRT \cdot (V_2 - V_1)]/V_2}{T} = -\frac{nR \cdot (V_2 - V_1)}{V_2} = nR \cdot \left( \frac{V_1}{V_2} - 1 \right)$$

Ma poiché  $L_{\text{rev}} > L_{\text{irr}}$  sarà  $\Delta S_{\text{sist}} > \Delta S_{\text{int}}$  e, quindi:

$$\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{int}} > 0.$$

### 2.3.3. Validità del secondo principio della termodinamica nella solidificazione irreversibile dell'acqua

Vediamo ora di studiare un *cambiamento di fase* (liquido-solido) *in condizioni di irreversibilità* e precisamente sia da calcolare la variazione di entropia durante la trasformazione di una mole di acqua in ghiaccio a  $-10^{\circ}\text{C}$  e pressione atmosferica.

Sappiamo che l'acqua ed il ghiaccio alla pressione atmosferica sono in equilibrio a  $0^{\circ}$ . Quindi, a  $-10^{\circ}\text{C}$  essi non sono in equilibrio e la trasformazione a questa temperatura è una trasformazione che avviene spontaneamente a velocità finita, cioè irreversibile. Se vogliamo misurare la **variazione di entropia** per questa trasformazione dobbiamo escogitare una via che, attraverso una serie di trasformazioni reversibili, ci porti allo stesso risultato. La via può essere la seguente:

(1) Riscaldamento lento (e quindi reversibile) dell'acqua da  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $0^{\circ}\text{C}$  (da  $T = 263,15\text{ K}$  a  $T = 273,15\text{ K}$ ). La variazione di entropia è:

$$\Delta S_1 = \int_{263,15}^{273,15} \frac{\delta Q}{T}$$

$\delta Q$  è il calore infinitesimo assorbito da 1 mole di acqua per l'aumento di temperatura  $dT$  e sarà uguale, in una trasformazione reversibile, a pressione costante, a  $C_p dT$  ( $C_p$  è il *calore specifico molare a pressione costante*, rappresenta, cioè, il calore necessario per riscaldare una mole di sostanza, in questo caso di acqua, di 1 grado, alla temperatura considerata).  $C_p$  varia con la temperatura, ma tenuto conto del breve intervallo di temperatura viene qui considerato come costante ( $=18\text{ cal/mole K}$ ). Si ha allora:

$$\Delta S_1 = \int_{263,15}^{273,15} \frac{\delta Q}{T} = \int_{263,15}^{273,15} \frac{C_p \cdot dT}{T} = C_p \int_{263,15}^{273,15} \frac{dT}{T} = C_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = 18 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \ln \frac{273,15}{263,15} \cong 0,672 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

(2) Lenta solidificazione dell'acqua a  $0^{\circ}\text{C}$ , cioè alla temperatura di equilibrio solido $\rightleftharpoons$ liquido dell'acqua, in modo da cedere il calore di fusione  $Q_f = \Delta H_{\text{fusione}} = -1436\text{ cal/mol}$  all'intorno a temperatura costante. Per questo secondo gradino si ha:

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{\text{fusione}}}{T} = \frac{-1436\text{ cal/mol}}{273\text{K}} \cong -5,257 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

(3) Lento (reversibile) raffreddamento del ghiaccio da  $0^{\circ}\text{C}$  a  $-10^{\circ}\text{C}$ . Si ha, allora

$$\Delta S_3 = \int_{273,15}^{263,15} \frac{\delta Q}{T} = \int_{273,15}^{263,15} \frac{C_p \cdot dT}{T} = C_p \int_{273,15}^{263,15} \frac{dT}{T} = C_p \cdot \ln \frac{T_1}{T_2} = 8,98 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \ln \frac{263,15}{273,15} \cong -0,335 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

( $C_p$  è il calore specifico molare del ghiaccio tra  $0^{\circ}\text{C}$  a  $-10^{\circ}\text{C} = 8,98\text{ cal/mol}\cdot\text{K}$ ).

Poiché  $S$  è una funzione di stato, la variazione totale  $\Delta S$  sarà uguale alla somma algebrica delle variazioni nei tre processi indicati, e cioè:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 0,672 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} - 5,257 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} - 0,335 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = -4,920 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Benché la variazione di entropia sia negativa, tuttavia il processo di solidificazione dell'acqua a  $-10^\circ\text{C}$  si compie spontaneamente cioè in modo irreversibile. Abbiamo, infatti, prima posto l'accento sul fatto che per avere un criterio sulla spontaneità o meno di un processo non basta il calcolo della variazione di entropia del sistema, ma che quello che conta è conoscere la variazione complessiva di entropia, del sistema e del suo intorno. Dobbiamo perciò ora calcolare queste quantità.

La variazione di entropia dell'intorno per lo stesso processo irreversibile, si calcola facilmente, immaginando di fare avvenire la cristallizzazione dell'acqua in un grande termostato a  $-10^\circ\text{C}$  ( $\Delta H_{\text{cristallizzazione}} = -1343 \text{ cal/mol} = -\Delta H_{\text{intorno}}$ ), in modo che il calore venga ceduto reversibilmente a questa temperatura al termostato. Si ha allora:

$$\Delta S_{\text{int}} = \frac{\Delta H_{\text{intorno}}}{T} = \frac{1343 \text{ cal/mol}}{263,15 \text{ K}} = 5,104 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Ora abbiamo:

$$\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{int}} = -4,920 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + 5,104 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 0,184 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} > 0$$

e quindi la variazione complessiva di entropia, del sistema e del suo intorno è, anche in questo caso, positiva.

Si è così dimostrato, in un certo numero di casi, l'asserto del secondo principio della termodinamica, cioè che *nei processi reversibili la variazione di entropia del sistema e del suo intorno è nulla, nei processi irreversibili è positiva.*

### 2.3.4. Considerazione sul significato dell'entropia

I processi reversibili sono una astrazione, come il concetto di gas perfetto o di moto senza attrito. È vero che certe trasformazioni si possono condurre in condizioni assai vicine alla reversibilità, tuttavia, a voler essere rigorosi, un cambiamento può avvenire con velocità finita solo in quanto esso presenti un certo grado di irreversibilità. Quindi, qualunque mutamento reca un aumento di entropia nel sistema più intorno e perciò in definitiva un aumento di entropia nell'universo.<sup>[18]</sup> Ora non bisogna lasciarsi forviare dalle parole, e meravigliarsi che vi sia una entità (l'entropia) che sembra crearsi dal nulla, in quanto aumenta continuamente.

L'entropia non è una sostanza, ma una *funzione matematica* che avrebbe potuto altrettanto bene essere presa col segno cambiato ed in tal caso essa sarebbe continuamente diminuita.

[18] Ricordiamo l'aforisma di *Clausius*: «L'energia dell'universo è costante, l'entropia dell'universo è in continuo aumento» (1865).

Se noi consideriamo l'entropia come una *misura dell'esaurimento della capacità a produrre cambiamenti*, possiamo evitare la difficoltà verbale sopra accennata. Noi sappiamo che gli orologi si scaricano, che le stufe si raffreddano, che i magneti si demagnetizzano, che i soluti diffondono dalle zone di maggiore concentrazione a quelle di minor concentrazione. È vero che possiamo ripristinare lo stato originario in questi sistemi, ma a spese di un altro sistema, esterno a quello, e questo secondo sistema diminuisce a sua volta la capacità di fornire spontaneamente lavoro e così via.

In definitiva, tutta l'energia della terra proviene dal sole, e abbiamo ogni ragione di ritenere che, tra qualche miliardo di anni, i processi nucleari che sono alla base di questa energia verranno ad esaurirsi, e con essi tutta la capacità di mutare dell'intero sistema solare. A questo punto l'entropia del sistema solare avrà raggiunto un valore massimo, e se non interverrà dall'esterno un'altra fonte di energia (per esempio una nuova stella che si avvicinasse o si fondesse con il sole ormai raffreddato) tutto resterà per sempre immobile.

L'entropia può tuttavia essere considerata anche da un punto di vista totalmente diverso. La termodinamica, come abbiamo detto fin dall'inizio, non considera specificamente la natura molecolare della materia, tuttavia alcune funzioni termodinamiche possono essere interpretate in base a proprietà molecolari. Per esempio, la pressione gassosa può essere spiegata considerandola dovuta agli urti elastici delle molecole sulle pareti del recipiente, la temperatura può essere considerata un parametro funzione dell'energia cinetica delle molecole, ed infine l'energia interna può essere considerata dovuta alla somma delle energie cinetiche e potenziali delle molecole, atomi e nuclei presenti nel sistema. Ora, alla domanda se anche l'entropia rappresenti o dipenda da qualche proprietà molecolare del sistema, si può rispondere che *l'entropia può essere considerata come una grandezza che dipende dal numero di stati microscopici (cioè atomici o molecolari) presenti in un sistema.*

Il sistema, che possiamo anche considerare come stato macroscopico, viene normalmente descritto in funzione delle sue variabili di stato P, V, T etc., mentre la *descrizione microscopica* esigerebbe che si indicasse la posizione, la velocità, l'energia cinetica etc. di ogni atomo o molecola del sistema. Questa descrizione richiederebbe un iperbolico numero di dati e sarebbe valida solo per un istante; è quindi così difficile da essere considerata impossibile.

Possiamo però affermare che **l'entropia è una misura del numero di stati microscopici presenti nel sistema.**<sup>[19]</sup>

---

[19] Si può dare una rigorosa dimostrazione della validità della *relazione*:  $S = k_B \cdot \ln \Omega$  dove S è l'entropia del sistema,  $k_B$  è la *costante di Boltzmann* ( $k_B = R/N_A$ ), e  $\Omega$  rappresenta il numero delle configurazioni microscopiche diverse, che il sistema può adottare, senza variare dal punto di vista macroscopico.

Già precedentemente abbiamo detto (paragrafo 2.1.) che i sistemi molecolari sono spinti da due tendenze diverse, la prima ad assumere l'energia più bassa possibile, la seconda ad assumere il massimo disordine molecolare. Abbiamo individuato la prima tendenza nella grandezza H (ed U), individuiamo ora la seconda nella grandezza S, e cerchiamo se vi sia una combinazione delle due che ci possa indicare quando un sistema è in equilibrio e quando, invece, è capace di una trasformazione spontanea (irreversibile).

### 2.3.5. Terzo principio della termodinamica e calcolo dell'entropia assoluta

Come apparirà meglio in seguito, è estremamente utile per i calcoli termodinamici poter calcolare, dai dati termici delle sostanze, i valori delle loro entropie. Ciò è possibile mediante il *terzo principio della termodinamica*, ricavato empiricamente come il primo ed il secondo principio, il quale, come vedremo, ci permette di ottenere i valori assoluti di S per le sostanze e per i composti nelle condizioni di pressione e di temperatura da noi prescelti, per es. a 25°C e 1 atm.

Il terzo principio si può enunciare in molti modi diversi, tra cui scegliamo il seguente: *l'entropia di una sostanza pura e cristallina tende al valore zero quando la sostanza è nelle immediate vicinanze dello zero assoluto.*

È evidente allora che la differenza di entropia tra una sostanza in condizioni prefissate (per es. a 25°C e 1 atm) e la stessa sostanza cristallina ad una temperatura vicina allo zero assoluto (0 K) rappresenta l'entropia assoluta  $S^0$  di questa sostanza.

Per poter calcolare l'entropia  $S^0$  a 298 K e 1 atm di una sostanza che, per fare il caso più generale, assumiamo come gassosa in queste condizioni, si deve misurare: 1) il calore specifico molare ( $C_{P,\text{solido}}$ ) della sostanza allo stato solido cristallino dallo zero assoluto alla temperatura di fusione  $T_f$ , 2) il calore molare di fusione del solido  $\Delta H_{\text{fusione}}$ , 3) il calore specifico molare ( $C_{P,\text{liquido}}$ ) del liquido da  $T_f$  alla temperatura di ebollizione  $T_{\text{eb}}$ , 4) il calore molare di evaporazione del liquido  $\Delta H_{\text{ebollizione}}$  ed infine 5) il calore specifico molare ( $C_{P,\text{gas}}$ ) del gas da  $T_{\text{eb}}$  a  $T=298$  K. Con questi dati  $S^0$  si ricava nel modo seguente:

$$\Delta S^0 = \int_0^{T_f} \frac{C_{P,\text{solido}}}{T} \cdot dT + \frac{\Delta H_{\text{fusione}}}{T_f} + \int_{T_f}^{T_{\text{eb}}} \frac{C_{P,\text{liquido}}}{T} \cdot dT + \frac{\Delta H_{\text{ebollizione}}}{T_{\text{eb}}} + \int_{T_{\text{eb}}}^{298} \frac{C_{P,\text{gas}}}{T} \cdot dT$$

Si sono in questo modo calcolate le entropie assolute a 298 K,  $S^0$  di molti composti, alcuni dei quali riportati nella **Tabella 2.1**. Le unità di misura dell'entropia sono cal/mol·K oppure dette talvolta *ue* (*unità entropiche*).

A proposito dei dati della Tabella 2.1. si noti: tutte le entropie  $S^0$  sono assolute, salvo quelle degli ioni in soluzione acquosa che sono riferite all'entropia dello ione  $H^+$  *aquo* che viene assunta zero per convenzione. Poiché anche  $\Delta H_f^0$  e  $\Delta G_f^0$  (vedi oltre: paragrafo 2.4.) sono zero per  $H^+$  *aquo*, risulta che il valore delle funzioni termodinamiche  $\Delta H_f^0$ ,  $\Delta G_f^0$  e  $S^0$  degli acidi in soluzione diluita è uguale a quello degli anioni corrispondenti in soluzione diluita. Si noti altresì che solo nel caso dei due buteni,  $\Delta G_f^0$ ,  $\Delta H_f^0$  hanno segno diverso: infatti come faremo tra poco osservare, a temperatura ambiente, ad una differenza di entalpia negativa corrisponde, nella grande maggioranza dei casi, una differenza di energia libera negativa, e quindi una *costante di equilibrio maggiore di uno* e viceversa a una differenza di entalpia positiva una differenza di energia libera positiva e una *costante di equilibrio minore di uno*.

Una volta note le entropie assolute dei reagenti  $S_{\text{reagenti}}^0$  dei prodotti,  $S_{\text{prodotti}}^0$ , la variazione di entropia nel corso di una reazione chimica  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  può essere calcolata additivamente, cioè:

$$\Delta S_{\text{reaz}}^0 = \sum S_{\text{prodotti}}^0 - \sum S_{\text{reagenti}}^0 = c \cdot S_C^0 + d \cdot S_D^0 - a \cdot S_A^0 - b \cdot S_B^0$$

**Tabella 2.1.** Funzioni termodinamiche  $\Delta H_f^0$  (kcal/mol),  $\Delta G_f^0$  (kcal/mol) e  $S^0$  (cal/mol K) per alcune sostanze.

	$\Delta H_f^0$	$\Delta G_f^0$	$S_0$		$\Delta H_f^0$	$\Delta G_f^0$	$S_0$
$H_2g$	0	0	31,2	$SO_2g$	- 71	- 71,8	59,4
$H^+ a$	0	0	0	$H_2SO_4a$	- 217	- 177	4,1
$O_2g$	0	0	49	$N_2g$	0	0	45,7
$H_2Og$	- 57,8	- 54,6	45,1	$NOg$	+ 29,6	+ 20,7	50,3
$H_2Ol$	- 68,3	- 56,7	16,7	$NO_2g$	+ 8,1	+ 12,4	57,5
$OH^- a$	- 55	- 37,6	- 2,5	$HNO_3a$	- 49,4	- 26,4	35
$F_2g$	0	0	48,6	$Na^+ a$	- 57,3	- 62,6	14,4
$HFg$	- 64,2	- 64,7	41,5	$K^+ a$	- 60	- 67,5	24,1
$HF a$	- 78,7	- 66,1	- 2,3	$Ca^{2+} a$	- 130	- 132	13,2
$Cl_2g$	0	0	53,3	$Zn^{2+} a$	- 36,4	- 35,2	25,4
$HClg$	- 22,1	- 22,8	44,6	$Si s$	0	0	4,51
$HCl a$	- 40	31,3	13,2	$SiO_2 s$	- 209,9	- 192,4	10
$Br_2 l$	0	0	36,4	$Cu s$	0	0	8
$HBr g$	- 8,7	- 12,7	47,4	$CuO s$	- 37,6	- 30	10,4
$HBr a$	- 28,9	- 24,6	19,3	$Fe s$	0	0	6,5
$I_2 s$	0	0	27,8	$Fe_2O_3 s$	- 196,5	- 177,1	21,5
$Hlg$	+ 6,20	+ 0,31	49,3	$CH_4 g$	- 17,9	- 12,1	44,5
$H_2S g$	- 4,82	- 7,89	49,1	$nC_5H_{12} l$	- 35	- 2	83,4
$C s$	0	0	1,37	$C_4H_8^* l$	+ 1,4	- 17,1	71,9
$CO g$	- 26,4	- 32,8	47,3	$C_4H_8^{**} l$	+ 2,4	- 15	70,9
$S s$	0	0	7,6	$C_6H_6 l$	+ 19,8	+ 31,0	64,3

$g$  = gas;  $l$  = liquido;  $s$  = solido (forma stabile a 25° e 760 mm);  $a$  = aquo (soluzione molto diluita);  
\* *cis*-butene-2; \*\* *trans*-butene-2.

## 2.4. Energia libera e affinità chimica

L'entropia, che abbiamo introdotta e discussa è una funzione termodinamica che ci fornisce un criterio per distinguere se un cambiamento di stato di un sistema avviene reversibilmente (e il sistema, allora, è in equilibrio) oppure se avviene irreversibilmente (e il sistema allora, non è in equilibrio e può trasformarsi spontaneamente). Tuttavia, per ottenere questo criterio si devono considerare congiuntamente le variazioni di entropia del sistema  $\Delta S_{\text{sist}}$  e quella del suo intorno  $\Delta S_{\text{int}}$ . Si ha cioè che quando:

$$\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{int}} = 0$$

Il sistema è in equilibrio; quando

$$\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{int}} > 0$$

il cambiamento avviene spontaneamente (irreversibilmente) nella direzione considerata, quando:

$$\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{int}} < 0$$

il cambiamento non può compiersi, ma potrebbe invece compiersi in senso opposto a quello considerato. Una nuova funzione termodinamica che ci fornisce un analogo criterio, ma valido per il sistema indipendentemente dall'intorno, è la cosiddetta **energia libera a pressione costante** oppure **funzione di Gibbs** oppure **energia di Gibbs**  $G$ , definita da:

$$G = H - TS$$

Una variazione di  $G$ ,  $\Delta G$  si esprime come:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = (H_2 - T_2 S_2) - (H_1 - T_1 S_1)$$

Se assumiamo  $T_2 = T_1 = T$ , cioè se operiamo una trasformazione isoterma, l'espressione sopra scritta diventa:

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

Oppure, per un cambiamento infinitesimo, sempre in condizioni isoterme:

$$dG = dH - T dS$$

### 2.4.1. Criterio di equilibrio

Consideriamo un sistema chimico in equilibrio a temperatura  $T$  (costante) ed a pressione  $P$  (costante). Sappiamo che, poiché il sistema è in equilibrio, per un cambiamento reversibile sarà:

$$\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{int}} = 0$$

Tenendo conto che la variazione di entropia dell'intorno  $\Delta S_{\text{int}}$  a  $P$  e  $T$  costante, è uguale a  $\Delta H_{\text{int}}/T$  e di segno contrario a  $\Delta H_{\text{sist}}/T$ , sostituendo  $-\Delta H_{\text{sist}}/T$  a  $\Delta S_{\text{int}}$  si ottiene:

$$\Delta S_{\text{sist}} - \frac{\Delta H_{\text{sist}}}{T} = 0$$

cioè:

$$T \cdot \Delta S - \Delta H = (\Delta G)_{P,T} = 0$$

(Tutte le grandezze sono riferite al sistema a T e P costanti). Se, invece di un cambiamento finito, avessimo considerato un cambiamento infinitesimo, si sarebbe ottenuto:

$$(dG)_{P,T} = 0$$

Questo risultato può essere enunciato nel modo seguente: *quando avviene una trasformazione a temperatura e pressione costanti* <sup>[20]</sup> *in un sistema in equilibrio, la variazione di energia libera è nulla.*

### 2.4.2. Criterio di spontaneità e misura dell'affinità chimica

Consideriamo un sistema chimico a temperatura e pressioni costanti, ma tale che esso possa reagire spontaneamente (irreversibilmente) nel senso: *reagenti* → *prodotti*. In tal caso dovrà essere (vedi criterio di spontaneità al paragrafo 2.2.):

$$\Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{int}} > 0$$

Lo scambio di calore tra sistema e intorno è tale che:

$$Q_{\text{sist}} = -Q_{\text{int}}$$

Allora:

$$\Delta S_{\text{int}} = -\frac{Q_{\text{sist}}}{T} = -\frac{\Delta H_{\text{sist}}}{T}$$

in quanto tutto il calore fornito (o assorbito) dal sistema a P e T costanti, sarà assorbito (o fornito) dall'intorno.

Sostituendo nella prima  $-\frac{\Delta H_{\text{sist}}}{T} = \Delta S_{\text{int}}$  si ottiene:

$$\Delta S_{\text{sist}} - \frac{\Delta H_{\text{sist}}}{T} > 0$$

cioè:

$$\Delta H - T \cdot \Delta S = (\Delta G)_{P,T} < 0$$

*Quando in un sistema a pressione e temperatura costanti, che non sia soggetto a forze esterne ad eccezione della pressione, avviene una trasformazione spontanea, l'energia libera del sistema (che è la somma delle energie libere delle specie che costituiscono il sistema) subisce una diminuzione.*

Il calcolo della variazione dell'energia libera nel corso di una reazione chimica o di una trasformazione fisica ci fornisce perciò un criterio per stabilire che quel processo può avvenire

---

[20] Poiché G è una funzione di stato, basta che la temperatura e la pressione iniziale e finale siano le stesse.



spontaneamente quando  $dG < 0$ , che il sistema è in equilibrio quando  $dG=0$ , infine, che la reazione non può compiersi spontaneamente in quella direzione quando  $dG > 0$ .

La diminuzione di  $G$  durante una reazione chimica ( $-dG$ ) indica dunque la possibilità per quella reazione di compiersi e poiché potremo tra poco dimostrare che la reazione procede tanto verso destra quanto maggiore è la diminuzione di energia libera, possiamo considerare la grandezza  $-dG$  come *misura dell'affinità chimica*.

### 2.4.3. Energia libera e lavoro utile

Consideriamo nuovamente l'equazione che definisce la funzione energia libera:

$$G = H - TS$$

Se in essa sostituiamo la definizione data nel paragrafo 1.6.:

$$H = U + PV$$

otteniamo:

$$G = U + PV - TS$$

Differenziando  $G$  così espresso, si ottiene:

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

che vale per qualunque trasformazione infinitesima. Se consideriamo un processo reversibile a temperatura costante ( $dT = 0$ ) e a pressione costante ( $dP = 0$ ), i termini  $SdT$  e  $VdP$  si annullano, e  $TdS$  può essere sostituito con  $\delta Q_{\text{rev}}$ ; infatti:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Si ha allora:

$$dG = dU - \delta Q_{\text{rev}} + PdV$$

Ora dal primo principio della termodinamica

$$dU = \delta Q - \delta L$$

si ha che:

$$dU - \delta Q = -\delta L$$

e sostituendo:

$$-\delta L \text{ al posto di } dU - \delta Q_{\text{rev}}$$

si ottiene infine:

$$dG = -\delta L + PdV \quad \text{oppure} \quad -dG = \delta L - PdV$$

Poiché abbiamo ammesso che il processo sia condotto reversibilmente  $\delta L$  avrà il valore massimo (vedi paragrafo 2.2.1.) e questa quantità diminuita del lavoro  $PdV$  «sprecato» contro la pressione esterna (lavoro che non possiamo diversamente utilizzare), costituirà il **lavoro utile** che può essere ottenuto nella trasformazione.

Risulta pertanto che: *la diminuzione di energia libera*  $-dG$ , nel corso di una trasformazione fisica o di una reazione chimica, è equivalente alla massima quantità di lavoro utile che può essere ottenuto da quella trasformazione o reazione:

$$-dG = \delta L_{\text{utile}}$$

Questo spiega la denominazione di **energia libera** (cioè liberamente disponibile) data alla funzione G.

### Esempio 1.

Si calcoli il  $\Delta G$ , nella conversione di 1 mole di acqua a  $100^\circ\text{C}$  e 1 atmosfera, in vapore alla stessa temperatura e pressione. Applichiamo la  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Essendo il processo a pressione costante, la variazione di entalpia  $\Delta H$  è uguale al calore assorbito nella trasformazione a  $100^\circ\text{C}$ , cioè al calore molare di evaporazione  $\Delta H_{\text{evap}}$  a  $100^\circ\text{C}$ . La variazione di entropia è d'altra parte:

$$\Delta S = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\Delta H_{\text{evap}}}{T}$$

Ma allora:

$$\Delta G = \Delta H_{\text{evap}} - T \cdot \Delta S = \Delta H_{\text{evap}} - T \cdot \frac{\Delta H_{\text{evap}}}{T} = 0$$

Questo risultato era atteso. Infatti l'acqua ed il vapore sono in equilibrio a  $100^\circ\text{C}$  e 1 atm ed in condizioni di equilibrio la variazione di energia libera deve essere zero.

### Esempio 2.

Si calcoli la differenza in energia libera tra 1 mole di gas perfetto a  $P_1$  e a  $P_2$ , a temperatura costante, essendo  $P_1 > P_2$  (**Processo di espansione**). Supponiamo di compiere la trasformazione in modo reversibile, in un pistone ideale senza attrito cioè diminuendo la pressione molto lentamente da  $P_1$  a  $P_2$ . Abbiamo già visto precedentemente (paragrafo 2.2.1.) che in questo caso (trasformazione isoterma di un gas perfetto)  $\Delta U=0$ , quindi:

$$\delta Q_{\text{rev}} = \delta L_{\text{rev}} = \int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV = RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \cdot \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Dividendo per T ed osservando che  $\delta Q_{\text{rev}}/T = \Delta S$  si ha:

$$\Delta S = R \cdot \ln \frac{P_1}{P_2}$$

In un gas perfetto a temperatura costante l'entalpia è indipendente dalla pressione e funzione della sola temperatura ( $\Delta H=0$ ) e quindi l'espressione  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  diventa:

$$\Delta G = -T \cdot \Delta S = -RT \cdot \ln \frac{P_1}{P_2} \quad [21]$$

Poiché  $P_1 > P_2 \Rightarrow RT \cdot \ln \frac{P_1}{P_2} > 0 \Rightarrow -RT \cdot \ln \frac{P_1}{P_2} < 0$

e quindi:

$$\Delta G < 0$$

[21] In generale per una mole di gas perfetto che cambia la sua pressione da  $P_1$  a  $P_2$  la differenza in energia libera  $\Delta G$  è dato da:  $\Delta G = -RT \cdot \ln \frac{P_1}{P_2}$  oppure  $G_2 - G_1 = -RT \cdot \ln \frac{P_1}{P_2} \Rightarrow G_2 = G_1 - RT \cdot \ln \frac{P_1}{P_2}$

$$G_2 = G_1 + RT \cdot \ln \frac{P_2}{P_1}$$

## 2.4.4. Energie libere standard di formazione $\Delta G_f^0$ e calcolo dei $\Delta G^0$ di reazione

Come risulta dagli esempi del paragrafo precedente, il calcolo della variazione di energia libera in un processo è possibile quando si possa agevolmente calcolare il lavoro massimo ottenibile in quel processo. Tuttavia, per le reazioni chimiche, si può giungere allo stesso risultato in un modo molto più semplice. Stabiliamo innanzi tutto per l'energia libera uno stato standard, che è lo stesso di quello assunto per l'entalpia, cioè attribuiamo agli elementi nel loro stato stabile a 25°C (298,15 K) e 1 atm (760 torr) un'energia libera uguale a zero. Le energie libere standard di formazione  $\Delta G_f^0$  di qualunque composto chimico, si possono allora calcolare direttamente dalla espressione:

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T \cdot \Delta S^0$$

Infatti già sappiamo che il  $\Delta H$  può essere ottenuto da misure di calori di reazione (vedi paragrafo 1.7.10.) e che, sia pure con mezzi sperimentali più elaborati, è possibile ottenere le entropie standard assolute degli elementi e dei composti chimici (vedi paragrafo 2.3.5.).

### Esempio di calcolo:

Si voglia ottenere il  $\Delta G_f^0$  dell'ossido di azoto. La reazione è  $\frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow NO_{(g)}$

Il  $\Delta H_f^0$  per l'NO è 21,600 kcal/mol e poiché azoto ed ossigeno sono nello stato standard possiamo scrivere:

$$\Delta H_{\text{reaz}}^0 = \Delta H_{f,NO(g)}^0 = 21,600 \text{ kcal/mol}$$

Per le entropie assolute i dati sono:  $S_{NO(g)}^0 = 50,34 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ ;  $S_{O_{2(g)}}^0 = 49,01 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ ;  $S_{N_{2(g)}}^0 = 45,77 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

Allora:  $\Delta S^0 = 50,34 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} - \frac{1}{2} \cdot 49,01 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} - \frac{1}{2} \cdot 45,77 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 2,95 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 2,95 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kcal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

Ricaviamo da questi dati il  $\Delta G_{f,NO(g)}^0$

$$\Delta G_{f,NO(g)}^0 = 21,600 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} - 298,15\text{K} \cdot 2,95 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kcal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cong 20,720 \text{ kcal/mol}$$

Valuteremo meglio questo risultato dopo il prossimo paragrafo. Una volta ottenuto un gran numero di dati di energie libere standard di formazione, il calcolo della variazione di energia libera per una qualsiasi reazione è assolutamente immediato.

### 2.4.5. Variazione di energia libera e costante di equilibrio

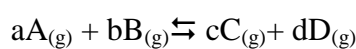
Da quanto è stato esposto, il calcolo della variazione di energia libera standard  $\Delta G^0$ , in una reazione, ci indica se è possibile la trasformazione reversibile ( $\Delta G^0 = 0$ ) o spontanea ( $\Delta G^0 < 0$ ) dei reagenti, nel loro stato standard, in prodotti, pure nel loro stato standard.

Tuttavia, un valore di  $\Delta G^0$  positivo non indica che la reazione non avviene affatto, ma solo che, per esempio, partendo dai reagenti nello stato standard, i prodotti si possono ottenere solo in uno stato diverso da quello standard (per es. a pressione minore).

Nelle reazioni chimiche, la grandezza che meglio ci indica fino a qual punto possa procedere la trasformazione dei reagenti in prodotti è la costante di equilibrio ed è perciò molto utile conoscere la relazione che esiste tra la variazione di energia libera standard in una reazione e la costante di equilibrio della stessa reazione. La relazione è la seguente:

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

Eccone la dimostrazione per una reazione tra gas perfetti. Sia la reazione:



con la costante di equilibrio:

$$K_p = \frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b}$$

Sia l'energia libera standard di formazione di  $a$  moli di A uguale a  $a \cdot G_A^0$ , <sup>[22]</sup> quella di  $b$  moli di B uguale a  $b \cdot G_B^0$ , quella di  $c$  moli di C uguale a  $c \cdot G_C^0$  e quella di  $d$  moli di D uguale a  $d \cdot G_D^0$ .

Sappiamo che la variazione di energia libera di un gas perfetto con la pressione, passando da  $P_1$  a  $P_2$  è data da:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$\text{oppure} \quad G_2 - G_1 = -RT \cdot \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \Rightarrow \quad G_2 = G_1 - RT \cdot \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \Rightarrow \quad G_2 = G_1 + RT \cdot \ln \frac{P_2}{P_1}$$

(vedi **paragrafo 2.4.3.**, **esempio 2**). Le energie libere di formazione di  $a$  moli di A,  $b$  moli di B,  $c$  moli di C,  $d$  moli di D alle loro pressioni di equilibrio, cioè  $a \cdot G_A$ ,  $b \cdot G_B$ ,  $c \cdot G_C$  e  $d \cdot G_D$ , si possono quindi calcolare immaginando di prendere questi composti nel loro stato standard  $a \cdot G_A^0$ ,  $b \cdot G_B^0$ ,  $c \cdot G_C^0$ ,  $d \cdot G_D^0$  (in cui  $P^0 = 1$  atm) e di portarli alle rispettive pressioni di equilibrio  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_C$  e  $P_D$ . Cioè:

[22] Poiché  $G^0$  è una proprietà estensiva, se  $G^0$  è energia libera standard di formazione di 1 mole di A,  $a \cdot G^0$  sarà la corrispondente energia libera per  $a$  moli.

$$a \cdot G_A = a \cdot G_A^0 + a \cdot RT \cdot \ln \frac{P_A}{P^0}$$

$$b \cdot G_B = b \cdot G_B^0 + b \cdot RT \cdot \ln \frac{P_B}{P^0}$$

$$c \cdot G_C = c \cdot G_C^0 + c \cdot RT \cdot \ln \frac{P_C}{P^0}$$

$$d \cdot G_D = d \cdot G_D^0 + d \cdot RT \cdot \ln \frac{P_D}{P^0}$$

Poiché  $P^0=1 \text{ atm}$ :

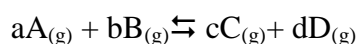
$$a \cdot G_A = a \cdot G_A^0 + a \cdot RT \cdot \ln P_A$$

$$b \cdot G_B = b \cdot G_B^0 + b \cdot RT \cdot \ln P_B$$

$$c \cdot G_C = c \cdot G_C^0 + c \cdot RT \cdot \ln P_C$$

$$d \cdot G_D = d \cdot G_D^0 + d \cdot RT \cdot \ln P_D$$

Per la reazione:



ad un certa temperatura (costante) in condizioni non standard:

$$\Delta G_{\text{reaz}} = \sum G_{\text{prodotti}} - \sum G_{\text{reagenti}}$$

$$\Delta G_{\text{reaz}} = c \cdot G_C + d \cdot G_D - (a \cdot G_A + b \cdot G_B)$$

Sostituendo i valori su ricavati:

$$\Delta G_{\text{reaz}} = c \cdot G_C^0 + c \cdot RT \cdot \ln P_C + d \cdot G_D^0 + d \cdot RT \cdot \ln P_D - (a \cdot G_A^0 + a \cdot RT \cdot \ln P_A + b \cdot G_B^0 + b \cdot RT \cdot \ln P_B)$$

e raccogliendo i termini logaritmici, otterremo:

$$\Delta G_{\text{reaz}} = c \cdot G_C^0 + d \cdot G_D^0 - (a \cdot G_A^0 + b \cdot G_B^0) + RT \cdot \ln \frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^c \cdot (P_B)^d}$$

$$\Delta G_{\text{reaz}} = \Delta G_{\text{reaz}}^0 + RT \cdot \ln \frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^c \cdot (P_B)^d}$$

Tuttavia  $\Delta G_{\text{reaz}}$  è la variazione di energia libera alle pressioni di equilibrio e quindi  $\Delta G_{\text{reaz}} = 0$ . Si ottiene pertanto:

$$\Delta G_{\text{reaz}}^0 = -RT \ln K_p$$

Poiché  $\Delta G_{\text{reaz}}^0$  è costante anche  $K_p$  deve essere costante (a temperatura costante); *abbiamo perciò dimostrato per via termodinamica la necessaria esistenza della costante di equilibrio.* Naturalmente, questa relazione è valida anche per i gas reali, purché la costante di equilibrio, sia espressa anziché in funzione delle pressioni, in funzione delle attività.

**Esempio di calcolo.** Sia la reazione a 25°C e 1 atm:  $N_{2(g)} + 3 H_{2(g)} \rightleftharpoons 2 NH_{3(g)}$

Si voglia calcolare la  $K_p$  dai valori dei  $\Delta G^0$ . La  $\Delta G^0_f$  per  $NH_3$  è -3940 cal/mol e poiché le  $\Delta G^0_f$  dell'azoto elementare e dell'idrogeno elementare sono per definizione zero, si ha:

$$\Delta G^0_{\text{reaz}} = 2 \cdot \Delta G^0_{f, NH_3} = 2 \cdot (-3940 \text{ cal/mol}) = -7880 \text{ cal/mol}$$

Dalla relazione  $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$  si ha :

$$\begin{aligned} -7880 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} &= -1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln K_p \\ \Rightarrow \ln K_p &= \frac{-7880}{-1,987 \cdot 298} \\ \Rightarrow K_p &= \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2} \cdot (P_{H_2})^3} = e^{\frac{7880}{1,987 \cdot 298}} = 6,02 \cdot 10^{+5} \end{aligned}$$

La relazione  $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$  ci permette di valutare quantitativamente le conseguenze della grandezza di  $\Delta G^0$  sulla reazione.

Se:

$$\Delta G^0 = 0 \quad \text{sarà} \quad K_p = 1$$

il sistema è in equilibrio e si possono trasformare reversibilmente i reagenti nel loro stato standard in prodotti anch'essi nel loro stato standard. Ciò non significa però che la resa percentuale della reazione sia del 100%: infatti se, per esempio il sistema è omogeneo, e la reazione è del tipo  $A_{(g)} + B_{(g)} \rightleftharpoons cC_{(g)} + dD_{(g)}$ , supponendo uno stato iniziale in cui si abbiano i reagenti A + B puri, si ottiene una miscela di equilibrio al 50% di reagenti e prodotti.

Se:

$$\Delta G^0 \text{ è negativo} \quad \text{sarà} \quad K_p > 1$$

e l'equilibrio è spostato nel senso dei prodotti, cioè la reazione è spostata verso destra.

Infine se:

$$\Delta G^0 \text{ è positivo} \quad \text{sarà} \quad K_p < 1$$

e non si possono trasformare i reagenti nello stato standard in prodotti nello stato standard. Ciò non significa che la reazione non avvenga affatto, ma partendo dai reagenti nello stato standard, i prodotti si possono ottenere solo in uno stato diverso da quello standard (per es. a pressione minore) solo che all'equilibrio il numeratore della  $K_p$  (prodotti) è minore del denominatore (reagenti):  $K_p < 1$ .

La relazione  $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$  ci permette inoltre di ottenere dalle energie libere le costanti di equilibrio quando queste, per essere o molto grandi o molto piccole, non sarebbero ricavabili direttamente da misure di concentrazione o di pressione.

**Per esempio** (vedi paragrafo 2.4.4.), nella reazione:  $\frac{1}{2} N_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightleftharpoons NO_{(g)}$  abbiamo trovato  $\Delta G^0 = 20,700 \text{ kcal/mol}$  "di NO":

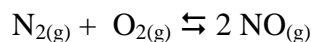
Applicando ora la  $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$  si ottiene:  $20700 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} = -1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot \ln K_p$

$$K_p = \frac{P_{NO}}{\sqrt{P_{N_2}} \cdot \sqrt{P_{O_2}}} \cong 6,7 \cdot 10^{-16}$$

Abbiamo così stabilito per via termodinamica il valore di una costante che in nessun modo saremmo riusciti a determinare per via diretta. Al contrario, in certe reazioni «di equilibrio» come per esempio quelle di dissociazione degli acidi deboli (vedi lezioni N.18,19, 20) si può facilmente

ottenere la  $K_C$  direttamente da misure di acidità e poi, con la citata relazione ottenere il  $\Delta G^0$  della reazione.

**Osservazione:** poiché  $\Delta G_f^0$  è di natura estensiva, il valore di  $\Delta G^0$  per la reazione così bilanciata:



si ottiene moltiplicando per il 2 il  $\Delta G^0$ :  $\Delta G^0_{\text{reaz}} = 41,400 \text{ kcal/mol}$  "2 di NO".

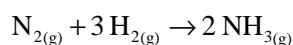
Applicando ora la  $\Delta G^0 = 41400 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} = -1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot \ln K_p$  si ottiene:

$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}})^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{O}_2}} = 4,5 \cdot 10^{-31}$$

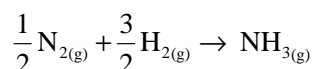
Nelle reazioni in cui non vi è variazione dei coefficienti stechiometrici, il valore della costante di equilibrio è generalmente riferito a questo secondo modo di bilanciare la reazione.

Tuttavia per reazioni in cui vi è variazione dei coefficienti stechiometrici il valore della costante dipende da come una reazione con coefficienti stechiometrici frazionari viene scritta.

Un esempio paradigmatico è la reazione di formazione dell'ammoniaca può essere scritta nei due seguenti modi:



oppure



e le relative costanti sono:

$$K_p = \frac{(P_{\text{NH}_3})^2}{P_{\text{N}_2} \cdot (P_{\text{H}_2})^3} \quad \text{e} \quad K_p' = \frac{P_{\text{NH}_3}}{(P_{\text{N}_2})^{\frac{1}{2}} \cdot (P_{\text{H}_2})^{\frac{3}{2}}} = \sqrt{K_p}$$

Per questo motivo è utile e opportuno che il valore della costante sia accompagnato da unità di misura e dimensioni, anche se si tratta di false dimensioni, in quanto la costante, per come è ricavata dalla termodinamica, è adimensionale. Scrivere le false unità di misura della grandezza con cui è espressa la costante evita anche di incorrere nell'errore di utilizzare unità di misura non idonee.

## 2.5. Variazione di $\Delta H$ , $\Delta S$ e $\Delta G$ con la temperatura

Allo scopo di esporre la termodinamica chimica nel modo più conciso ed essenziale possibile, abbiamo sinora considerato le variazioni di entalpia, entropia ed energia libera per processi che

avvengono a temperatura ambiente. Tuttavia non presenta alcuna particolare difficoltà l'estendere il calcolo a qualunque temperatura, e di ciò ci occupiamo in questo paragrafo.

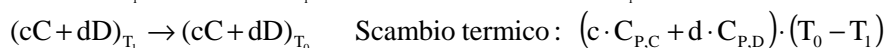
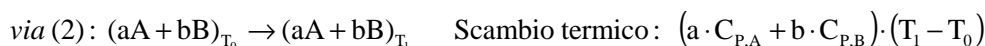
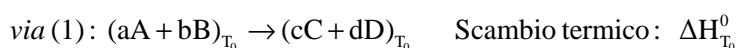
La *variazione che subisce la differenza di entalpia*  $\Delta H$  di un processo fisico o chimico *per effetto di una variazione di temperatura*, è funzione dei calori specifici molari a pressione costante  $C_p$  dei reagenti e dei prodotti, secondo l'equazione di Kirchhoff:

$$\Delta H_{T_1}^0 = \Delta H_{T_0}^0 + \int_{T_0}^{T_1} \Delta C_p \cdot dT$$

dove  $\Delta C_p$  è la differenza tra le somme dei  $C_p$  dei prodotti e dei reagenti. Se i  $C_p$  sono costanti nell'intervallo di temperatura considerato l'espressione si semplifica in:

$$\Delta H_{T_1}^0 = \Delta H_{T_0}^0 + \Delta C_p \cdot (T_1 - T_0)$$

**Dimostrazione dell'equazione di Kirchhoff.** Consideriamo di effettuare una reazione,  $aA_{(g)} + bB_{(g)} \rightarrow cC_{(g)} + dD_{(g)}$ , in cui partendo da reagenti in condizioni standard, per due vie diverse a pressione costante (vedi sotto *via (1)* e *via (2)*) si giunge a prodotti in condizioni standard:



L'effetto termico complessivo della prima via dovrà essere uguale a quello della seconda, cioè:

$$\Delta H_{T_0}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + (a \cdot C_{p,A} + b \cdot C_{p,B} - c \cdot C_{p,C} - d \cdot C_{p,D}) \cdot (T_1 - T_0)$$

che si può scrivere:

$$\Delta H_{T_1}^0 = \Delta H_{T_0}^0 + \Delta C_p \Delta T$$

dove  $\Delta C_p = (c \cdot C_{p,C} + d \cdot C_{p,D}) - (a \cdot C_{p,A} + b \cdot C_{p,B})$  e  $\Delta T = T_1 - T_0$

Se  $C_p$  non fosse costante nell'intervallo considerato si dovrebbe sostituire  $\Delta C_p \Delta T$  con:

$$\int_{T_0}^{T_1} \Delta C_p \cdot dT$$

La *variazione che subisce la differenza di entropia*  $\Delta S^0$  con la temperatura si può calcolare considerando la definizione di entropia assoluta da:

$$S_{T_1}^0 = S_{T_0}^0 + \int_{T_0}^{T_1} \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT$$

oppure, se  $\Delta C_p$  è costante nell'intervallo considerato

$$S_{T_1}^0 = S_{T_0}^0 + \Delta C_p \cdot \ln \frac{T_1}{T_0}$$



Una volta noti  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  alla temperatura  $T_1$ , la variazione dell'energia libera della reazione a quella temperatura si calcola direttamente dalla:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T_1 \cdot \Delta S^0$$

## 2.6. Variazione della costante di equilibrio con la temperatura

Dalle due equazioni fondamentali:

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K \quad \text{e} \quad \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$$

si può ottenere:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{T} - \frac{\Delta S^0}{R}$$

Abbiamo poco sopra dimostrato che sia  $\Delta H^0$  che  $\Delta S^0$  dipendono dalla temperatura. Tuttavia questa dipendenza è in generale piuttosto modesta, cosicché, se l'intervallo di temperatura non è troppo grande, si possono considerare in prima approssimazione  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  come essenzialmente indipendenti dalla temperatura. In tal caso si osserva che il segno di  $\Delta H^0$  indica la direzione con cui cambia  $K$  al variare della temperatura, fornendo una interpretazione termodinamica al *principio di Le Chatelier* (vedi lezione N.15).

Si vede inoltre che la variazione di  $\ln K$  al variare della temperatura, dipende dalla grandezza di  $\Delta H^0$ .

Se scriviamo:

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H^0}{RT_1} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad \text{e} \quad \ln K_2 = -\frac{\Delta H^0}{RT_2} - \frac{\Delta S^0}{R}$$

E sottraiamo membro a membro, otteniamo:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta H^0}{RT_2} - \frac{\Delta S^0}{R} - \left( -\frac{\Delta H^0}{RT_1} - \frac{\Delta S^0}{R} \right)$$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta H^0}{RT_2} + \frac{\Delta H^0}{RT_1}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Quest'ultima equazione è talvolta detta legge isobara di *van't Hoff*.