CAPITOLO

# 1

# L'energia delle reazioni: termochimica e termodinamica

*Una reazione non avviene perché libera calore: avviene perché, alla fine, l'energia e la materia dell'universo sono più disperse di prima.*

**OBIETTIVI**

1. Distinguere sistema e ambiente, funzioni di stato e grandezze di percorso, e applicare il primo principio con la convenzione IUPAC.
2. Misurare il calore di una reazione con il calorimetro e usare la relazione $q = m \cdot c \cdot \Delta T$.
3. Scrivere equazioni termochimiche e calcolare $\Delta H°$ dalle entalpie di formazione, con la legge di Hess e con le energie di legame.
4. Spiegare l'entropia come dispersione di energia e materia, prevedere il segno di $\Delta S$ e calcolare $\Delta S°$.
5. Usare $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ per prevedere la spontaneità di una reazione e calcolare la temperatura di inversione.
6. Collegare la termodinamica ai combustibili, agli alimenti e all'energia nei viventi.

**INDICE DEL CAPITOLO**


1.1 Sistemi, energia e primo principio ..... 2
1.2 Calore e calorimetria ..... 5
1.3 L'entalpia e le equazioni termochimiche ..... 8
1.4 Entropia e secondo principio ..... 14
1.5 L'energia libera di Gibbs ..... 17

Scienze naturali 4 · Parte I · L'energia, la velocità e l'equilibrio delle reazioni · versione 1.0
Capitolo 1: L'energia delle reazioni: termochimica e termodinamica · pagine 23–48 del volume completo · estratto per lo studio

Accendi il fornello e l'acqua per la pasta comincia a scaldarsi: il metano brucia e cede energia alla pentola. Spezzi una busta di ghiaccio istantaneo e la busta diventa fredda in pochi secondi, senza che nessuno la metta in frigorifero. Un cubetto di ghiaccio, lasciato sul tavolo, fonde da solo; l'acqua del bicchiere, invece, non diventa ghiaccio da sola d'estate. Dietro questi fatti quotidiani ci sono due domande che la chimica sa trattare con i numeri: **quanta energia** scambia una trasformazione con ciò che la circonda, e **se può avvenire spontaneamente**. Per rispondere servono alcune grandezze nuove, l'entalpia, l'entropia e l'energia libera, e due leggi generali della natura, il primo e il secondo principio della termodinamica. In questo capitolo impari a misurare il calore di una reazione, a calcolarlo dalle tavole dei dati e a prevedere se una reazione procede da sola, e a quale temperatura.

## 1.1 Sistemi, energia e primo principio

### 1.1.1 Sistema e ambiente

Per parlare di energia in modo preciso bisogna prima dire *di che cosa* si sta parlando. Si chiama **sistema** la parte dell'universo che si studia: la soluzione in una provetta, il gas in un cilindro, una cellula. Tutto il resto è l'**ambiente**, e la superficie, reale o immaginaria, che li separa è il confine. In chimica il sistema è di solito la miscela di reazione; l'ambiente comprende il recipiente, l'aria, il laboratorio.

I sistemi si classificano in base a ciò che possono scambiare con l'ambiente (Figura 1.1). Un **sistema aperto** scambia sia energia sia materia: una pentola senza coperchio riceve calore dal fornello e perde vapore. Un **sistema chiuso** scambia energia ma non materia: una provetta tappata si scalda o si raffredda, ma la quantità di sostanza al suo interno non cambia. Un **sistema isolato** non scambia né energia né materia: un buon thermos chiuso ci si avvicina, almeno per qualche ora. Un essere vivente è un sistema aperto: mangia, respira, elimina sostanze e cede calore.

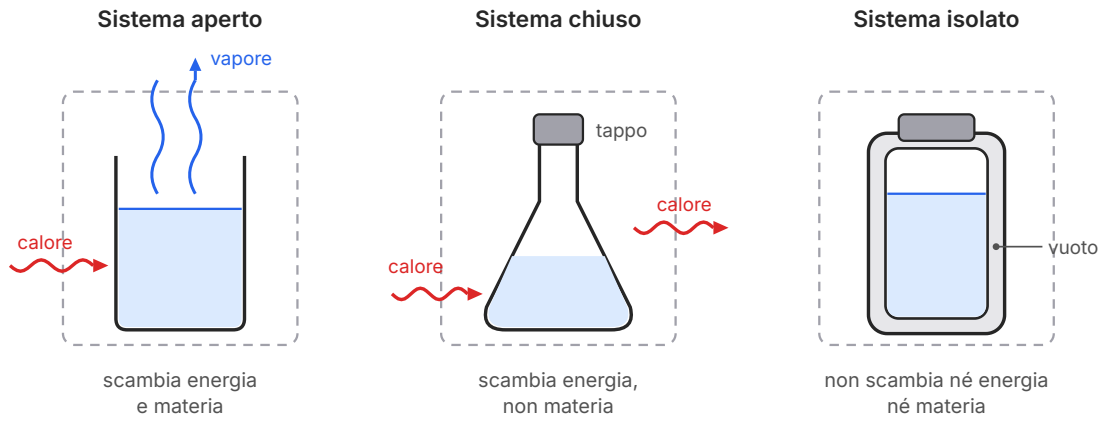



**Figura 1.1** I tre tipi di sistema (schema). Il sistema aperto scambia con l'ambiente energia (frecce rosse) e materia (il vapore che esce); il sistema chiuso solo energia; il sistema isolato, come un recipiente a doppia parete con il vuoto nell'intercapedine, né l'una né l'altra.

### 1.1.2 Funzioni di stato

Lo *stato* di un sistema è descritto da poche grandezze misurabili, come la temperatura, la pressione, il volume e la quantità di sostanza (vedi *Scienze naturali 3*, cap. 2). Alcune grandezze dipendono solo dallo stato in cui il sistema si trova, e non dalla strada seguita per arrivarci: si chiamano **funzioni di stato**. Altre, invece, dipendono dal percorso.

Un'escursione in montagna aiuta a capire la differenza. Due amici partono dallo stesso rifugio, a 1200 m, e arrivano alla stessa vetta, a 2400 m: uno sale dritto per il sentiero ripido, l'altro segue una lunga strada a tornanti. Il dislivello è per entrambi di 1200 m, perché dipende solo dalla quota di partenza e da quella di arrivo: la quota è una funzione di stato. La distanza percorsa e la fatica fatta sono invece diverse, perché dipendono dal percorso. In termodinamica la temperatura, la pressione, il volume e le grandezze che incontrerai in questo capitolo (energia interna, entalpia, entropia, energia libera) sono funzioni di stato; il calore e il lavoro, come la distanza percorsa, no. Per una funzione di stato $X$ ha quindi senso scrivere la variazione $\Delta X = X_{\text{finale}} - X_{\text{iniziale}}$, che si può calcolare scegliendo il percorso più comodo.

### 1.1.3 L'energia interna e il primo principio

Le particelle di un sistema possiedono energia cinetica, perché si muovono, ruotano e vibrano, ed energia potenziale, legata ai legami chimici e alle forze fra le molecole. La somma di tutte queste energie è l'**energia interna** $U$ del sistema. Il suo valore assoluto non si può misurare, ma non serve: interessa la sua variazione.

Un sistema chiuso può cambiare la propria energia interna in due soli modi: scambiando **calore** $q$, cioè energia trasferita a causa di una differenza di temperatura, o scambiando **lavoro** $w$, cioè energia trasferita in qualunque altro modo, per esempio quando un gas spinge un pistone. Il **primo principio della termodinamica** afferma che l'energia non si crea né si distrugge: si trasforma e passa da un sistema all'altro. Per un sistema chiuso si scrive

$$\Delta U = q + w$$

In chimica si usa la **convenzione IUPAC**: $q$ e $w$ sono **positivi quando sono ricevuti dal sistema** e negativi quando sono ceduti all'ambiente. Il punto di vista è sempre quello del sistema, come in un conto in banca: ciò che entra si somma, ciò che esce si sottrae. In un sistema isolato $q = 0$ e $w = 0$, e quindi $\Delta U = 0$: l'energia dell'universo, che è il sistema isolato per eccellenza, è costante.

> **ERRORE FREQUENTE**
>
> **Due convenzioni per lo stesso principio**
>
> Nel corso di Fisica il primo principio si scrive spesso $\Delta U = Q - W$, dove $W$ è il lavoro compiuto **dal** sistema sull'ambiente. È la stessa legge con un'altra convenzione: un gas che si espande compie lavoro positivo per il fisico, mentre per il chimico riceve un lavoro negativo. Non mescolare le due scritture. In questo libro vale sempre $\Delta U = q + w$, con il segno dal punto di vista del sistema.

### 1.1.4 Il lavoro di espansione

Nelle reazioni che si svolgono in un recipiente aperto, la pressione è quella dell'atmosfera e resta costante. Se la reazione produce gas, i prodotti occupano più volume dei reagenti e devono «fare posto» spingendo indietro l'aria: il sistema compie lavoro sull'ambiente. Pensa a un gas chiuso in un cilindro da un pistone di area $A$, sul quale l'esterno preme con pressione $P$: la forza è $F = P \cdot A$ e, se il pistone si sposta di un tratto $d$, il lavoro è $F \cdot d = P \cdot A \cdot d = P\Delta V$. Poiché il sistema cede questa energia, con la convenzione IUPAC il **lavoro di espansione** a pressione costante è

$$w = -P\Delta V$$

Se il volume aumenta ($\Delta V > 0$) il lavoro è negativo, perché il sistema perde energia; se il volume diminuisce il sistema riceve lavoro dall'ambiente. Con $P$ in pascal e $\Delta V$ in metri cubi, il lavoro risulta in joule. Nelle reazioni fra solidi e liquidi il volume cambia pochissimo e il lavoro di espansione è trascurabile; diventa importante solo quando cambia il numero di moli di gas.

**ESEMPIO SVOLTO**

### Il lavoro di un gas che si sviluppa

**Problema.** Un pezzo di zinco reagisce con acido cloridrico diluito in una beuta aperta, a 25 °C e 1 bar, e si sviluppano 0,100 mol di idrogeno gassoso. a) Quanto lavoro scambia il sistema con l'ambiente? b) Nella stessa reazione il sistema cede anche 15,4 kJ di calore. Di quanto varia la sua energia interna?

**Soluzione.** a) Il volume dei solidi e delle soluzioni cambia in modo trascurabile; aumenta invece il volume del gas, di 0,100 mol × 24,79 L/mol = 2,48 L = $2{,}48 \times 10^{-3}$ $m^3$ (volume molare a 25 °C e 1 bar, appendice). Quindi $w = -P\Delta V = -(1{,}00 \times 10^5\ \text{Pa})(2{,}48 \times 10^{-3}\ m^3) = -248$ J. b) Il calore è ceduto, quindi $q = -15{,}4$ kJ; $\Delta U = q + w = -15{,}4\ \text{kJ} + (-0{,}248\ \text{kJ}) = -15{,}6$ kJ.

**Risultato.** Il sistema compie 248 J di lavoro spingendo l'aria ($w = -248$ J) e la sua energia interna diminuisce di 15,6 kJ. Il lavoro è solo l'1,6 % circa dell'energia scambiata: nelle reazioni chimiche il calore è di solito il termine principale.

## 1.2 Calore e calorimetria

### 1.2.1 Calore, temperatura e calore specifico

Calore e temperatura non sono la stessa cosa. La temperatura è una misura dell'energia cinetica media delle particelle; il calore è energia in transito, che passa spontaneamente da un corpo più caldo a uno più freddo finché le temperature non diventano uguali. Una vasca d'acqua tiepida contiene molta più energia interna di una tazzina di caffè bollente, ma è il caffè, più caldo, a cedere calore all'aria.

Fornendo la stessa quantità di calore a corpi diversi, la loro temperatura sale in misura diversa. La **capacità termica** $C$ di un corpo è il calore necessario per alzarne la temperatura di 1 °C (o di 1 K, che è lo stesso intervallo); si misura in J/°C. Dividendo per la massa si ottiene una proprietà della sostanza, il **calore specifico** $c$, cioè il calore necessario per alzare di 1 °C la temperatura di 1 g di sostanza (Tabella 1.1). Ne segue la relazione fondamentale della calorimetria:

$$q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

dove $\Delta T = T_{\text{finale}} - T_{\text{iniziale}}$: se la temperatura sale, il corpo ha ricevuto calore ($q > 0$). L'acqua ha un calore specifico molto alto, 4,18 J/(g·°C), circa dieci volte quello del rame: per questo il mare si scalda e si raffredda più lentamente della terraferma e mitiga il clima delle coste, e per questo l'acqua si usa nei circuiti di raffreddamento dei motori e negli impianti di riscaldamento.

**Tabella 1.1** Calore specifico di alcune sostanze a 25 °C e pressione atmosferica (valori arrotondati, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*).

| Sostanza | $c$ (J/(g·°C)) |
|---|---|
| acqua liquida | 4,18 |
| etanolo liquido | 2,44 |
| alluminio | 0,897 |
| ferro | 0,449 |
| rame | 0,385 |
| oro | 0,129 |

ESEMPIO SVOLTO

### Scaldare l'acqua della pasta

**Problema.** Quanto calore serve per portare 2,00 kg di acqua da 15 °C all'ebollizione, a 100 °C? E quanto calore serve per scaldare di altrettanto una pentola di alluminio di 0,800 kg?

**Soluzione.** Per l'acqua: $q = m \cdot c \cdot \Delta T = 2000\ \text{g} \times 4{,}18\ \text{J/(g·°C)} \times 85\ \text{°C} = 7{,}1 \times 10^5\ \text{J} = 7{,}1 \times 10^2\ \text{kJ}$. Per la pentola: $q = 800\ \text{g} \times 0{,}897\ \text{J/(g·°C)} \times 85\ \text{°C} = 6{,}1 \times 10^4\ \text{J} = 61\ \text{kJ}$.

**Risultato.** Circa 710 kJ per l'acqua e 61 kJ per la pentola: anche se la pentola ha una massa pari a due quinti di quella dell'acqua, assorbe meno di un decimo del calore. Il risultato ha due cifre significative, come $\Delta T = 85$ °C.

## 1.2.2 Il calorimetro

Il calore scambiato da una reazione si misura con un **calorimetro**. Il modello più semplice, usato anche nei laboratori scolastici, è il **calorimetro a tazza** (Figura 1.2): due bicchieri di polistirene espanso, uno dentro l'altro, chiusi da un coperchio attraversato da un termometro e da un agitatore. Il polistirene e lo strato d'aria fra i bicchieri conducono pochissimo calore, e quindi l'apparecchio si comporta, per qualche minuto, quasi come un sistema isolato. Poiché è aperto verso l'atmosfera, la misura avviene a **pressione costante**.

Il ragionamento è sempre lo stesso. La reazione avviene nella soluzione, che si scalda o si raffredda; se il calorimetro non disperde calore, il calore ceduto dalla reazione è uguale a quello assorbito dalla soluzione, cambiato di segno: $q_{\text{reazione}} = -q_{\text{soluzione}} = -m \cdot c \cdot \Delta T$. Se la temperatura della soluzione sale, la reazione ha ceduto calore.

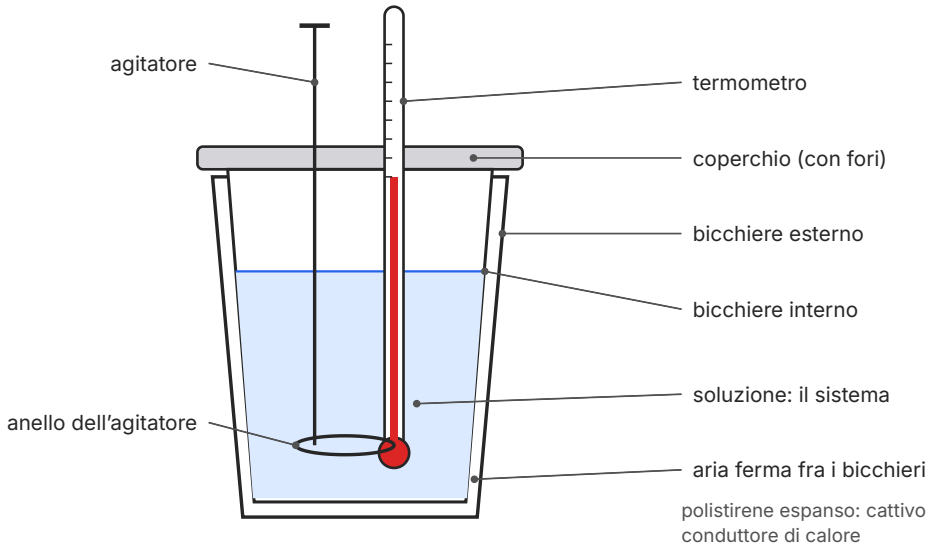



**Figura 1.2** Il calorimetro a tazza (schema, sezione non in scala). La soluzione in cui avviene la reazione è il sistema; i bicchieri di polistirene espanso, il coperchio e l'aria ferma fra i due bicchieri riducono lo scambio di calore con l'ambiente. Il termometro misura la temperatura della soluzione e l'agitatore la mantiene uniforme.

Per le combustioni e per misurare l'energia contenuta negli alimenti si usa invece la **bomba calorimetrica**: il campione brucia in ossigeno dentro un robusto recipiente d'acciaio chiuso, immerso in una quantità nota di acqua. Il volume non può cambiare, e la misura avviene quindi a **volume costante**: senza lavoro di espansione, il calore misurato è uguale a $\Delta U$.

### 1.2.3 Le calorie degli alimenti

Le etichette dei cibi riportano il valore energetico in due unità: il kilojoule, unità del Sistema Internazionale, e la kilocaloria, unità storica ancora molto usata in dietetica (spesso scritta «Calorie», con la C maiuscola). La conversione è 1 kcal = 4,184 kJ: uno spuntino che fornisce 250 kcal corrisponde a $250 \times 4{,}184$ kJ $\approx 1{,}05 \times 10^3$ kJ. Questi valori derivano, in ultima analisi, da misure in bomba calorimetrica, corrette per tener conto della parte di alimento che il corpo non digerisce o non ossida completamente. Nel cap. 7 vedrai come l'apparato digerente scompone gli alimenti, e da dove viene l'energia che il corpo ne ricava.

ESPERIENZA DI LABORATORIO

### Il calore di neutralizzazione

**Obiettivo.** Misurare il calore di neutralizzazione di un acido forte con una base forte, HCl(aq) + NaOH(aq) → NaCl(aq) + $H_2O$(l), e ricavare $\Delta H$ per mole di acqua formata.

**Materiale.** Due bicchieri di polistirene espanso da 200 mL uno dentro l'altro, con coperchio forato; termometro digitale (risoluzione 0,1 °C); agitatore; due cilindri graduati da 50 mL; soluzioni di HCl 1,00 M e di NaOH 1,00 M, preparate dal docente e lasciate a temperatura ambiente.

1. Misura 50,0 mL di HCl 1,00 M e versali nel calorimetro; registra la temperatura ogni 30 s per 2 minuti.
2. Misura 50,0 mL di NaOH 1,00 M, alla stessa temperatura, e versali tutti insieme nel calorimetro; chiudi, agita con delicatezza e registra la temperatura ogni 15 s.
3. Prendi come temperatura finale la più alta raggiunta; ripeti la misura almeno due volte.

**Sicurezza.** Occhiali e guanti per tutta l'esperienza: la soluzione di NaOH 1 M è corrosiva per la pelle e per gli occhi, quella di HCl 1 M è irritante. In caso di contatto, lava subito con molta acqua. Al termine la soluzione è praticamente neutra (NaCl in acqua): verificalo con una cartina indicatrice e poi scaricala nel lavandino con molta acqua.

**Risultato atteso (dati di esempio).** La temperatura sale da 21,4 °C a 28,2 °C, quindi $\Delta T$ = 6,8 °C. Supponendo che la soluzione abbia la densità (1,00 g/mL) e il calore specifico dell'acqua: $q_{soluzione}$ = 100,0 g × 4,18 J/(g·°C) × 6,8 °C = 2,8 × $10^3$ J. Le moli di acqua formate sono 0,0500 L × 1,00 mol/L = 0,0500 mol, e quindi $\Delta H$ = −2842 J / 0,0500 mol = −57 kJ/mol.

**Domande.** Perché il segno di $\Delta H$ è negativo? Il calore assorbito dai bicchieri e dal termometro è stato trascurato: il valore vero è più o meno negativo di quello misurato? Che cosa cambierebbe usando 100,0 mL di ciascuna soluzione?

## 1.3 L'entalpia e le equazioni termochimiche

### 1.3.1 L'entalpia

Quasi tutte le reazioni del laboratorio e degli esseri viventi avvengono a pressione costante. Per questo conviene una funzione di stato il cui cambiamento sia uguale, proprio in quelle condizioni, al calore scambiato. È l'**entalpia** $H$, definita come $H = U + PV$. A pressione costante si ha $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$; sostituendo $\Delta U = q_p - P\Delta V$ (primo principio con $w = -P\Delta V$) si ottiene

$$\Delta H = q_p$$

La variazione di entalpia è il calore scambiato a pressione costante: è proprio la grandezza misurata con il calorimetro a tazza. $\Delta H$ e $\Delta U$ differiscono solo per il termine $P\Delta V$, che, come hai visto nell'esempio dello zinco, conta solo quando cambia la quantità di gas.

**DA RICORDARE**

**Richiamo.** Nel volume dello scorso anno (vedi *Scienze naturali 3*, cap. 6 e cap. 10) hai visto che per rompere un legame bisogna sempre fornire energia, mentre quando un legame si forma l'energia viene liberata. Una reazione è esotermica quando i legami che si formano liberano più energia di quella necessaria per rompere i legami dei reagenti; in caso contrario è endotermica. In questo capitolo questa idea diventa un calcolo.

Una reazione è **esotermica** se cede calore all'ambiente: l'entalpia dei prodotti è minore di quella dei reagenti e $\Delta H < 0$. È **endotermica** se assorbe calore: $\Delta H > 0$. Le due situazioni si rappresentano con un diagramma entalpico, nel quale i reagenti e i prodotti sono livelli disegnati ad altezze diverse lungo un asse verticale dell'entalpia (Figura 1.3). La combustione del metano è esotermica; la decomposizione del carbonato di calcio, che nelle fornaci produce la calce viva, è endotermica e procede solo finché si fornisce calore.

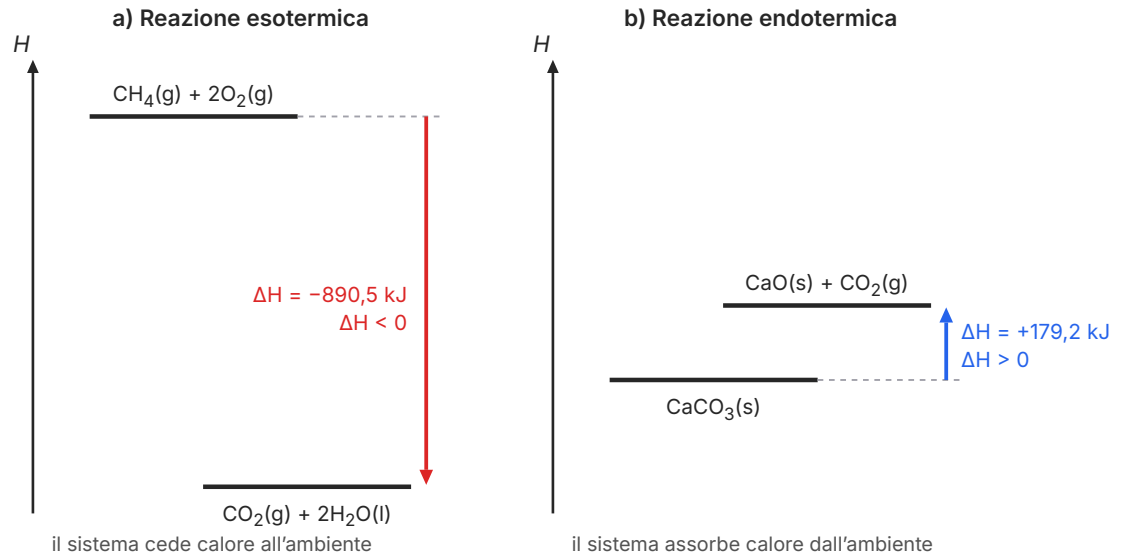



**Figura 1.3** Diagrammi entalpici, con la stessa scala verticale nei due riquadri. a) La combustione di una mole di metano: i prodotti hanno entalpia minore dei reagenti, $\Delta H = -890{,}5$ kJ. b) La decomposizione di una mole di carbonato di calcio: i prodotti hanno entalpia maggiore, $\Delta H = +179{,}2$ kJ. Valori standard a 25 °C, calcolati con i dati dell'appendice; l'asse non ha uno zero, perché si misurano solo le differenze di entalpia.

### 1.3.2 Le equazioni termochimiche

Un'**equazione termochimica** è un'equazione bilanciata accompagnata dal valore di $\Delta H$, che si riferisce alle quantità indicate dai coefficienti, lette in moli: è l'*entalpia di reazione* per una «mole di reazione» così come è scritta. Per esempio:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)\ \Delta H^\circ = -890{,}5\ \text{kJ}$$

significa che 1 mol di metano, bruciando con 2 mol di ossigeno e formando acqua liquida, libera 890,5 kJ. Per usare correttamente queste equazioni valgono tre regole.

- **Gli stati fisici contano.** Se si forma acqua gassosa invece di acqua liquida, la reazione libera meno calore, perché una parte dell'energia resta nel vapore: con $H_2O(g)$ si ottiene $\Delta H^\circ = -802{,}5$ kJ.
- **$\Delta H$ è proporzionale ai coefficienti.** Bruciando 2 mol di metano si libera il doppio del calore: $2CH_4(g) + 4O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 4H_2O(l)$, $\Delta H^\circ = -1781{,}0$ kJ.
- **La reazione inversa ha $\Delta H$ di segno opposto.** Se la decomposizione di $CaCO_3$ ha $\Delta H^\circ = +179{,}2$ kJ, la reazione $CaO(s) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s)$ ha $\Delta H^\circ = -179{,}2$ kJ.

Il simbolo ° indica lo **stato standard**: ogni sostanza pura alla pressione di 1 bar (per le soluzioni, alla concentrazione 1 mol/L). Lo stato standard non fissa la temperatura, ma i dati delle tavole si riferiscono, salvo indicazione, a 25 °C, cioè 298 K.

### 1.3.3 Entalpie standard di formazione

Misurare $\Delta H$ per ogni reazione possibile sarebbe impossibile. Basta invece una sola tabella: quella delle **entalpie standard di formazione**. L'entalpia standard di formazione $\Delta H^\circ_f$ di un composto è la variazione di entalpia della reazione che forma **una mole** del composto dai suoi elementi, tutti nel loro stato standard di riferimento, cioè nella forma più stabile a 1 bar e 25 °C. Per esempio, $\Delta H^\circ_f$ dell'acqua liquida è il $\Delta H^\circ$ della reazione $H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$, cioè −285,8 kJ/mol. Per definizione, un elemento nel suo stato di riferimento ha $\Delta H^\circ_f = 0$: così è per $O_2(g)$, $H_2(g)$, $N_2(g)$ e per il carbonio come grafite. Il diamante, che non è la forma di riferimento, ha $\Delta H^\circ_f = +1{,}9$ kJ/mol.

Poiché l'entalpia è una funzione di stato, si può immaginare che ogni reazione avvenga in due tappe: prima i reagenti si scompongono nei loro elementi, poi gli elementi si ricombinano nei prodotti. Ne segue la formula che userai più spesso in tutto il capitolo:

$$\Delta H^\circ_r = \Sigma n\,\Delta H^\circ_f(\text{prodotti}) - \Sigma n\,\Delta H^\circ_f(\text{reagenti})$$

dove $n$ sono i coefficienti stechiometrici. I valori si leggono nella tavola dei dati termodinamici in appendice.

**ESEMPIO SVOLTO**

**Il calore di combustione dell'etanolo**

**Problema.** Calcola l'entalpia standard della reazione di combustione dell'etanolo, $C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$, e il calore liberato bruciando 10,0 g di etanolo.

**Soluzione.** Dall'appendice: $\Delta H°_f(CO_2) = -393{,}5$ kJ/mol; $\Delta H°_f(H_2O, l) = -285{,}8$ kJ/mol; $\Delta H°_f(C_2H_5OH, l) = -277{,}6$ kJ/mol; $O_2$ è un elemento, $\Delta H°_f = 0$. Prodotti: $2(-393{,}5) + 3(-285{,}8) = -1644{,}4$ kJ. Reagenti: $-277{,}6 + 0 = -277{,}6$ kJ. $\Delta H°_r = -1644{,}4 - (-277{,}6) = -1366{,}8$ kJ. La massa molare dell'etanolo è 46,07 g/mol, quindi 10,0 g sono 0,217 mol, e il calore liberato è 0,217 mol × 1366,8 kJ/mol = 297 kJ.

**Risultato.** $\Delta H°_r = -1366{,}8$ kJ per mole di etanolo; 10,0 g di etanolo liberano circa 297 kJ. Attenzione ai segni: si sottrae la somma dei reagenti, e un valore negativo sottratto diventa positivo.

### 1.3.4 La legge di Hess

Nel 1840 il chimico svizzero-russo Germain Henri Hess osservò, misurando molte reazioni, che il calore scambiato in una trasformazione è lo stesso sia che essa avvenga in un solo passaggio sia che avvenga in più passaggi. Oggi la **legge di Hess** si enuncia così: **se una reazione si può scrivere come somma di altre reazioni, il suo $\Delta H$ è la somma dei $\Delta H$ di quelle reazioni**. Non è una legge indipendente: è una conseguenza diretta del fatto che l'entalpia è una funzione di stato, come il dislivello fra rifugio e vetta.

La legge di Hess permette di calcolare il $\Delta H$ di reazioni che non si possono misurare direttamente. Un esempio classico è la formazione del monossido di carbonio, $C(\text{grafite}) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g)$. Bruciando il carbonio con poco ossigeno si forma sempre una miscela di CO e $CO_2$, e il calore misurato non corrisponde alla sola reazione cercata. Si misurano invece due combustioni complete, che si possono condurre con un eccesso di ossigeno: quella del carbonio, $C(\text{grafite}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H_1 = -393{,}5$ kJ, e quella del monossido di carbonio, $CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H_3 = -283{,}0$ kJ. Passare dalla grafite al $CO_2$ direttamente o passando per il CO porta allo stesso stato finale (Figura 1.4), quindi $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$, e

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = -393{,}5 \text{ kJ} - (-283{,}0 \text{ kJ}) = -110{,}5 \text{ kJ}$$

che è proprio il $\Delta H°_f$ del CO riportato in appendice. Operativamente, si scrivono le equazioni note, se necessario si invertono (cambiando il segno di $\Delta H$) o si moltiplicano per un numero (moltiplicando anche $\Delta H$), finché la loro somma, semplificando le specie che compaiono da entrambe le parti, non dà l'equazione cercata.

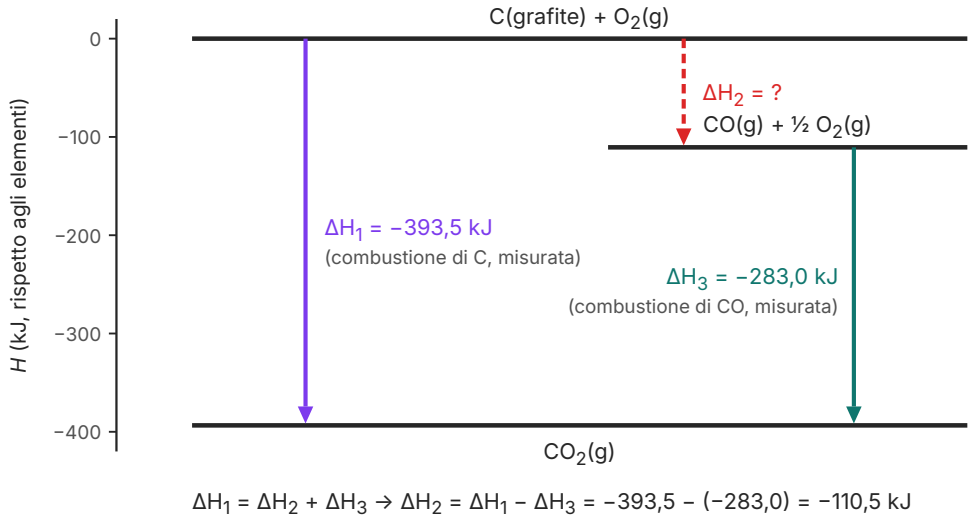



**Figura 1.4** Il ciclo di Hess per la formazione del monossido di carbonio, come diagramma entalpico in scala. Le due combustioni (frecce continue) si misurano; la formazione del CO (freccia tratteggiata) si ricava per differenza: −393,5 − (−283,0) = −110,5 kJ. Valori standard a 25 °C, dall'appendice.

### 1.3.5 Stime con le energie di legame

Quando mancano i dati di formazione, si può stimare $\Delta H$ di una reazione in fase gassosa con le energie di legame, che hai studiato lo scorso anno (Tabella 1.2). L'idea è quella del richiamo: si «rompono» tutti i legami dei reagenti, spendendo energia, e si «formano» tutti i legami dei prodotti, recuperandone. Quindi

**Tabella 1.2** Energie di legame medie, in kJ/mol (valori medi arrotondati). Per le molecole biatomiche $H_2$, $O_2$, $Cl_2$, HCl e $N_2$ sono valori sperimentali (NIST; gli stessi di *Scienze naturali 3*, cap. 6); gli altri sono medie su molti composti, e le tabelle dei diversi manuali differiscono di qualche kJ/mol. Il valore di C=O è quello del diossido di carbonio.

| Legame | Energia (kJ/mol) | Legame | Energia (kJ/mol) |
|---|---|---|---|
| H–H | 436 | C–C | 345 |
| C–H | 414 | C=C | 611 |
| O–H | 464 | C=O (in $CO_2$) | 799 |
| O=O | 498 | Cl–Cl | 243 |
| N≡N | 945 | H–Cl | 432 |

$$\Delta H \approx \Sigma \text{ energie dei legami rotti} - \Sigma \text{ energie dei legami formati}$$

Per la combustione del metano in fase gassosa, $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$, si rompono 4 legami C–H e 2 legami O=O: $4 \times 414 + 2 \times 498 = 2652$ kJ. Si formano 2 legami C=O e 4 legami O–H: $2 \times 799 + 4 \times 464 = 3454$ kJ. La stima è $\Delta H \approx 2652 - 3454 = -802$ kJ, in ottimo accordo con il valore dai dati di formazione, −802,5 kJ.

L'accordo non è sempre così buono, e il motivo è che le energie di legame sono **valori medi**: un legame C–H non ha esattamente la stessa energia nel metano, nell'etano o nell'etanolo, perché risente degli atomi vicini. Inoltre le energie di legame valgono per molecole in fase gassosa: se nei prodotti compare acqua liquida, bisogna tener conto anche del calore liberato dalla condensazione. Per questo la stima con le energie di legame è utile per un ordine di grandezza o quando i dati mancano, mentre il calcolo con i $\Delta H^\circ_f$, che sono valori misurati per ogni composto, è più accurato.

**ESEMPIO SVOLTO**

### Il cloruro di idrogeno

**Problema.** Stima con le energie di legame il $\Delta H$ della reazione $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$ e confrontalo con il valore calcolato con le entalpie di formazione.

**Soluzione.** Legami rotti: H–H + Cl–Cl = 436 + 243 = 679 kJ. Legami formati: 2 H–Cl = $2 \times 432 = 864$ kJ. $\Delta H \approx 679 - 864 = -185$ kJ. Con i dati di formazione: $\Delta H^\circ_r = 2 \times (-92{,}3) - (0 + 0) = -184{,}6$ kJ.

**Risultato.** Circa −185 kJ in entrambi i modi. L'accordo è ottimo perché qui tutte le energie di legame sono valori sperimentali per quelle stesse molecole, non medie.

## 1.3.6 Combustibili a confronto

**Tabella 1.3** Combustibili a confronto. Entalpie standard di combustione a 25 °C con acqua liquida fra i prodotti, calcolate con i dati dell'appendice; energia per grammo e massa di $CO_2$ emessa per ogni megajoule (1 MJ = 1000 kJ) ottenuto. Il carbonio (grafite) rappresenta in modo semplificato il carbone.

| Combustibile | $\Delta H^\circ_{comb}$ (kJ/mol) | Massa molare (g/mol) | Energia (kJ/g) | $CO_2$ (g/MJ) |
|---|---|---|---|---|
| idrogeno, $H_2(g)$ | −285,8 | 2,016 | 141,8 | 0 |
| metano, $CH_4(g)$ | −890,5 | 16,04 | 55,51 | 49,42 |
| carbonio, C(grafite) | −393,5 | 12,01 | 32,76 | 111,8 |
| etanolo, $C_2H_5OH(l)$ | −1366,8 | 46,07 | 29,67 | 64,40 |

Con le entalpie di formazione si possono confrontare i combustibili (Tabella 1.3). Per ogni sostanza conta l'energia liberata per mole, ma per un serbatoio o un pasto conta di più quella per grammo, che si ottiene dividendo per la massa molare. L'idrogeno è il combustibile con l'energia per grammo più alta, e bruciando forma solo acqua; il metano libera più energia per grammo dell'etanolo e del carbonio. Per l'ambiente conta anche quanto $CO_2$, il principale gas serra

prodotto dalle attività umane, si emette per ottenere la stessa energia: per 1 MJ il carbonio emette circa 112 g di $CO_2$, il metano circa 49 g, meno della metà.

Questi numeri sono il punto di partenza di molte discussioni dell'Agenda 2030, in particolare degli obiettivi 7 (energia pulita e accessibile) e 13 (lotta al cambiamento climatico). Non bastano però a chiuderle: l'idrogeno non si trova libero in natura e va prodotto, spendendo energia, e a metà degli anni 2020 si ricavava ancora in gran parte da combustibili fossili, soprattutto dal metano; inoltre è un gas leggerissimo, e un litro di idrogeno contiene molta meno energia di un litro di benzina. Anche per l'etanolo, che si può ottenere dalla fermentazione di vegetali, il bilancio dipende da quanta energia fossile si usa per coltivarli e trasformarli.

## 1.4 Entropia e secondo principio

### 1.4.1 Il calore non basta

Molte reazioni spontanee sono esotermiche: la combustione, la ruggine, la neutralizzazione. Si potrebbe pensare che il segno di $\Delta H$ basti a decidere se una trasformazione avviene da sola. Non è così. Un processo **spontaneo** è un processo che, una volta avviato, procede da sé senza un intervento continuo dall'esterno; e molti processi spontanei sono endotermici. Un cubetto di ghiaccio sul tavolo fonde a 25 °C assorbendo calore (circa 6,0 kJ per mole, *CRC Handbook*). Il nitrato di ammonio, $NH_4NO_3$, si scioglie spontaneamente in acqua assorbendo circa 26 kJ per mole (*CRC Handbook*), tanto che la soluzione diventa fredda: è il principio delle buste di ghiaccio istantaneo usate nel pronto soccorso sportivo. L'acqua di una pozzanghera evapora, assorbendo calore, anche senza bollire. Serve quindi una seconda grandezza.

### 1.4.2 L'entropia

Che cosa hanno in comune i processi spontanei endotermici? Nel ghiaccio che fonde, le molecole d'acqua passano da posizioni fisse di un reticolo a un liquido in cui si muovono e scorrono le une sulle altre; nella dissoluzione del nitrato di ammonio, gli ioni lasciano il cristallo e si disperdono nella soluzione; nell'evaporazione, le molecole si sparpagliano in un volume enorme. In tutti i casi la materia e l'energia si **disperdono**: si distribuiscono in più posizioni e in più modi di muoversi (Figura 1.5).

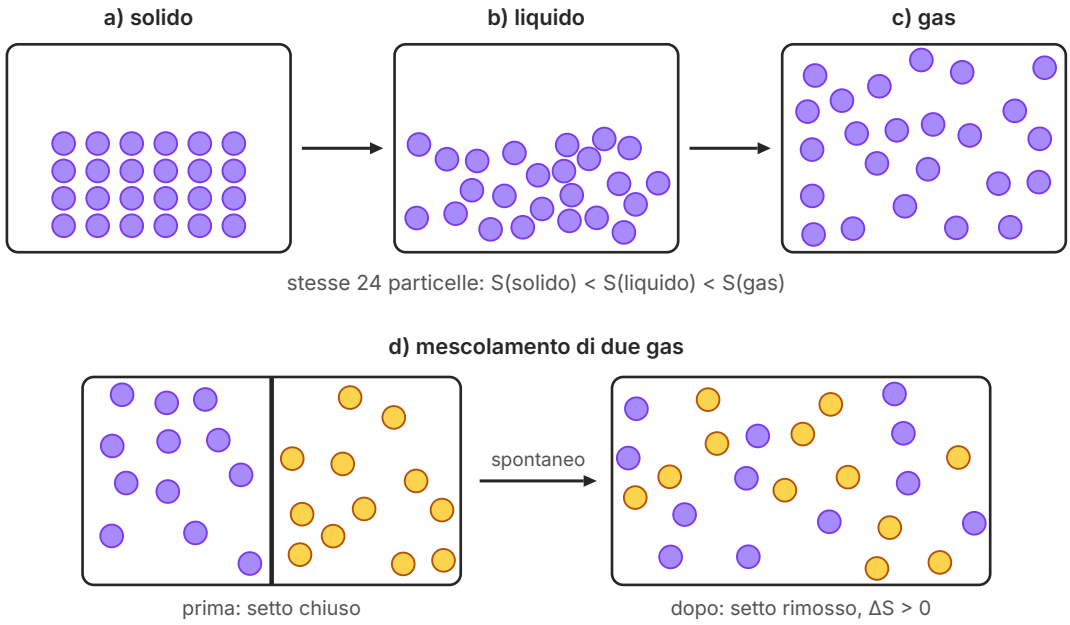



**Figura 1.5** L'entropia come dispersione della materia e dell'energia (schema; ogni pallino è una particella). a)–c) Le stesse particelle in un solido, in un liquido e in un gas: le posizioni e i modi di muoversi possibili aumentano, e con essi l'entropia. d) Due gas diversi, separati da un setto: quando il setto viene rimosso si mescolano spontaneamente, anche se il calore scambiato è praticamente nullo, perché ogni gas si disperde nell'intero volume.

La grandezza che misura questa dispersione è l'**entropia** $S$, una funzione di stato. In termini microscopici, l'entropia è legata al numero di microstati, cioè ai modi diversi in cui le particelle di un sistema possono essere disposte, e la loro energia ripartita, senza che lo stato macroscopico (temperatura, pressione, volume) cambi. Più microstati corrispondono a uno stato, più alta è la sua entropia. Spesso l'entropia viene descritta come «disordine»: è un'immagine utile, ma incompleta, perché ciò che conta non è il disordine che vediamo, è il numero di modi in cui energia e materia possono essere distribuite. L'entropia si misura in J/K, e l'entropia molare in J/(mol·K).

### 1.4.3 Prevedere il segno di $\Delta S$

Senza fare calcoli, si può spesso prevedere se l'entropia di un sistema aumenta ($\Delta S > 0$) o diminuisce ($\Delta S < 0$):

- **Cambiamenti di stato.** $\Delta S > 0$ per la fusione, l'evaporazione e la sublimazione; $\Delta S < 0$ per i passaggi opposti. A parità di sostanza: $S$(solido) < $S$(liquido) ≪ $S$(gas).

- **Moli di gas.** In una reazione chimica pesa soprattutto il gas. Se le moli di gas aumentano, come nella decomposizione $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$, $\Delta S > 0$; se diminuiscono, come nella sintesi $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$, $\Delta S < 0$.
- **Dissoluzione.** Quando un solido si scioglie in un liquido, l'entropia di solito aumenta, perché le particelle si disperdono nella soluzione. Un gas che si scioglie in un liquido, invece, perde entropia.
- **Temperatura.** Scaldando una sostanza la sua entropia aumenta, perché le particelle hanno più energia da distribuire in più modi.

### 1.4.4 Entropie standard e secondo principio

A differenza dell'entalpia, l'entropia ha uno zero naturale. Il **terzo principio della termodinamica** afferma che l'entropia di un cristallo perfetto allo zero assoluto (0 K) è zero: c'è un solo modo di disporre le particelle, ciascuna al suo posto nel reticolo. Per questo le tavole riportano le **entropie molari standard** $S°$ assolute, a 1 bar e 25 °C, ed esse sono positive anche per gli elementi: $S°(O_2, g) = 205{,}2$ J/(mol·K). La variazione di entropia di una reazione si calcola come per l'entalpia:

$$\Delta S°_r = \Sigma n\, S°(\text{prodotti}) - \Sigma n\, S°(\text{reagenti})$$

Per la sintesi dell'ammoniaca, $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$: $\Delta S°_r = 2(192{,}8) - [191{,}6 + 3(130{,}7)] = 385{,}6 - 583{,}7 = -198{,}1$ J/K. Il segno negativo conferma la previsione: 4 mol di gas diventano 2.

Il **secondo principio della termodinamica** stabilisce il criterio di spontaneità: **in ogni processo spontaneo l'entropia dell'universo aumenta**, $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} > 0$. L'entropia del sistema può anche diminuire, come nella sintesi dell'ammoniaca o quando l'acqua congela, purché l'aumento di entropia dell'ambiente sia maggiore. È qui che rientra il calore: una reazione esotermica cede calore all'ambiente, ne aumenta l'agitazione delle particelle e quindi l'entropia. Più l'ambiente è freddo, più questo calore «pesa», perché disperde energia in un ambiente in cui ce n'è poca: a pressione e temperatura costanti, $\Delta S_{\text{ambiente}} = -\Delta H_{\text{sistema}}/T$.

**ERRORE FREQUENTE**

**Esotermico non vuol dire spontaneo**

«Se $\Delta H < 0$ la reazione è spontanea; una reazione endotermica non può avvenire da sola.» È falso: il ghiaccio che fonde a 25 °C e il nitrato di ammonio che si scioglie in acqua sono processi endotermici spontanei, e la sintesi dell'ammoniaca, esotermica, in condizioni standard non è spontanea sopra i 463 K circa. Il segno di $\Delta H$ da solo non decide nulla: decide il segno di $\Delta G$, che tiene conto anche dell'entropia e della temperatura.

APPROFONDIMENTO

**Approfondimento · Entropia e probabilità**

Nel 1877 il fisico austriaco Ludwig Boltzmann collegò l'entropia al numero $W$ di microstati. Nella forma $S = k \ln W$, scritta così da Max Planck intorno al 1900, la relazione è incisa sulla tomba di Boltzmann a Vienna; $k = R/N_A = 1{,}381 \times 10^{-23}$ J/K è la costante di Boltzmann. Un esempio mostra perché i gas si espandono da soli. Un recipiente è diviso in due metà uguali e $N$ molecole di gas si trovano tutte a sinistra. Se si toglie il setto, ogni molecola può stare a sinistra o a destra: i modi di disporle passano da 1 a $2^N$, e l'entropia aumenta di $\Delta S = k \ln 2^N = N k \ln 2$.

Con 4 molecole, la probabilità di ritrovarle per caso tutte a sinistra è $(½)^4 = 1/16$: succede spesso. Con una mole di gas, $6{,}02 \times 10^{23}$ molecole, la probabilità è ½ elevato a quel numero: non succederà mai nella storia dell'universo. Il secondo principio, visto così, non è un divieto assoluto ma una certezza statistica: i processi vanno verso gli stati con più microstati perché sono enormemente più probabili. Per una mole, $\Delta S = R \ln 2 = 5{,}76$ J/K.

## 1.5 L'energia libera di Gibbs

### 1.5.1 Una sola grandezza per la spontaneità

Calcolare ogni volta l'entropia dell'ambiente è scomodo. Il fisico statunitense Josiah Willard Gibbs, in una serie di lavori pubblicati fra il 1876 e il 1878, introdusse una funzione di stato che riassume il secondo principio guardando solo il sistema: l'**energia libera di Gibbs**, $G = H - TS$. A temperatura e pressione costanti la sua variazione è

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

Moltiplicando per $-T$ la condizione del secondo principio si ottiene che $-T\Delta S_{\text{universo}} = \Delta H - T\Delta S = \Delta G$. Quindi, a temperatura e pressione costanti, una trasformazione è **spontanea se $\Delta G < 0$**, non spontanea se $\Delta G > 0$ (è spontanea, invece, la reazione inversa), e il sistema è in equilibrio se $\Delta G = 0$. Il nome «libera» ricorda che $-\Delta G$ è la massima energia che una reazione può rendere disponibile come lavoro utile, oltre al lavoro di espansione: per esempio come lavoro elettrico in una pila (cap. 5).

Due cautele pratiche. La temperatura va sempre espressa in **kelvin**. E $\Delta H$ si esprime in kJ, $\Delta S$ in J/K: prima di sottrarre, bisogna dividere $\Delta S$ per 1000. Per le reazioni in condizioni standard si scrive $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$, con $\Delta H°$ e $\Delta S°$ calcolati dall'appendice.

ESEMPIO SVOLTO

### La temperatura della fornace da calce

**Problema.** La fornace da calce decompone il calcare: $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$. a) La reazione è spontanea a 25 °C in condizioni standard? b) Sopra quale temperatura diventa spontanea, supponendo $\Delta H°$ e $\Delta S°$ indipendenti dalla temperatura?

**Soluzione.** Dall'appendice: $\Delta H° = (-634{,}9) + (-393{,}5) - (-1207{,}6) = +179{,}2$ kJ; $\Delta S° = 38{,}1 + 213{,}8 - 91{,}7 = +160{,}2$ J/K $= +0{,}1602$ kJ/K. a) A 298 K: $\Delta G° = 179{,}2 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \times 0{,}1602 \text{ kJ/K} = 179{,}2 - 47{,}7 = +131{,}5$ kJ: positivo, la reazione non è spontanea. b) $\Delta G° = 0$ quando $T = \Delta H°/\Delta S° = 179{,}2 \text{ kJ} / 0{,}1602 \text{ kJ/K} = 1119 \text{ K} \approx 1{,}12 \times 10^3$ K, cioè circa 845 °C.

**Risultato.** A temperatura ambiente il calcare è stabile, e per fortuna: le montagne calcaree non si decompongono da sole. Sopra i $1{,}1 \times 10^3$ K circa la decomposizione diventa spontanea, ed è per questo che le fornaci da calce lavorano a temperature di questo ordine. Se avessi scritto $179{,}2 - 298 \times 160{,}2$, cioè senza convertire J in kJ, avresti ottenuto $-4{,}8 \times 10^4$: un numero senza senso, con il segno sbagliato.

## 1.5.2 Quattro casi e la temperatura di inversione

Poiché $T$ è sempre positiva, il segno di $\Delta G$ dipende dai segni di $\Delta H$ e di $\Delta S$ e, in due casi su quattro, dalla temperatura (Tabella 1.4 e Figura 1.6).

**Tabella 1.4** I quattro casi della relazione $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Gli esempi usano i dati standard dell'appendice.

| $\Delta H$ | $\Delta S$ | $\Delta G$ | Spontanea… | Esempio |
|---|---|---|---|---|
| < 0 | > 0 | sempre < 0 | a ogni temperatura | $2H_2O_2(l) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$ |
| > 0 | < 0 | sempre > 0 | a nessuna temperatura | $N_2(g) + 2O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ |
| < 0 | < 0 | < 0 se $T$ è bassa | sotto la temperatura di inversione | $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$ |
| > 0 | > 0 | < 0 se $T$ è alta | sopra la temperatura di inversione | $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$ |

Nei due casi in cui $\Delta H$ e $\Delta S$ hanno lo stesso segno, entalpia ed entropia «tirano» in direzioni opposte, e a una certa temperatura i due contributi si bilanciano. È la **temperatura di inversione**, $T = \Delta H/\Delta S$, alla quale $\Delta G = 0$. Per la sintesi dell'ammoniaca è circa 463 K: sotto questa temperatura prevale il termine entalpico e la sintesi è spontanea; sopra, prevale la diminuzione di entropia. Lo stesso ragionamento spiega i passaggi di stato: per l'acqua liquida che evapora, con i dati a 25 °C dell'appendice ($\Delta H° = +44{,}0$ kJ/mol, $\Delta S° = +118{,}8$ J/(mol·K)) si trova $T \approx 370$ K, vicino ai 373 K dell'ebollizione a 1 bar. La piccola differenza nasce dall'ipotesi che $\Delta H$ e $\Delta S$ non varino con la temperatura, che è solo un'approssimazione.

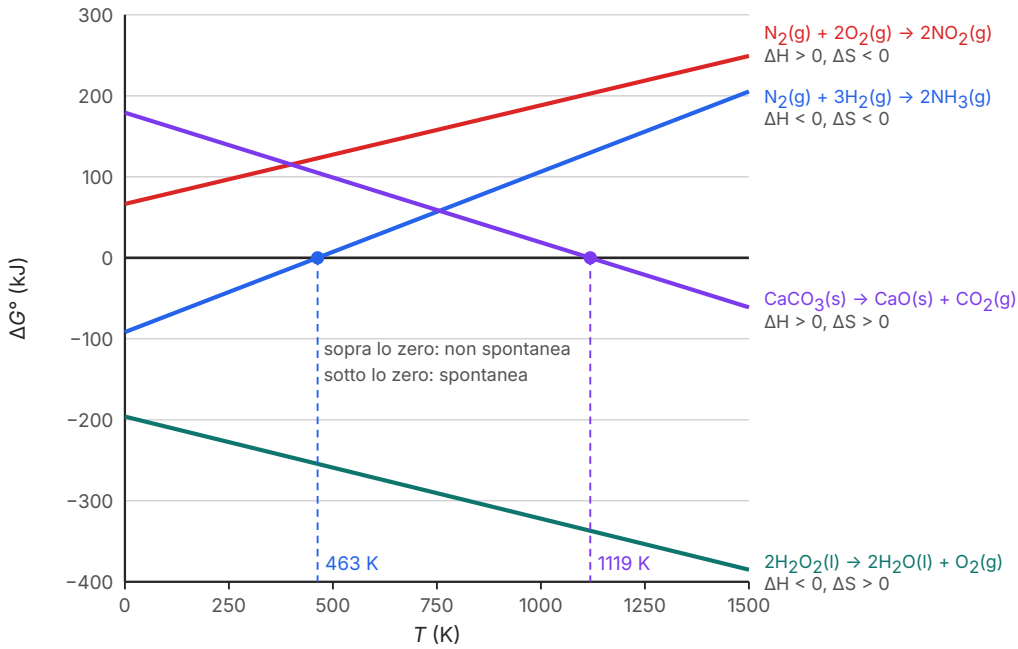



**Figura 1.6** $\Delta G°$ in funzione della temperatura per quattro reazioni, una per ogni caso, calcolato con i dati dell'appendice supponendo $\Delta H°$ e $\Delta S°$ costanti (approssimazione). La pendenza di ogni retta è $-\Delta S°$ e l'intercetta a 0 K è $\Delta H°$. Due rette attraversano lo zero: la sintesi dell'ammoniaca a 463 K e la decomposizione del carbonato di calcio a 1119 K.

### 1.5.3 Spontaneo non vuol dire veloce

La termodinamica dice se una reazione *può* avvenire, non *quanto in fretta* avviene. La trasformazione del diamante in grafite ha, a 25 °C, $\Delta H° = -1{,}9$ kJ e $\Delta S° = +3{,}3$ J/K, quindi $\Delta G° = -1{,}9 - 298 \times 0{,}0033 = -2{,}9$ kJ: è spontanea. Eppure un diamante resta diamante per tempi geologici, perché la reazione è lentissima. Allo stesso modo una miscela di metano e aria può restare in una stanza per anni senza bruciare, anche se la combustione ha $\Delta G° = -818$ kJ: basta però una scintilla per innescarla. Perché alcune reazioni spontanee siano così lente, e come un catalizzatore le acceleri, è l'argomento del cap. 2.

Il segno di $\Delta G°$ dice anche un'altra cosa. Molte reazioni non arrivano mai fino in fondo, né restano ferme all'inizio: si fermano a una miscela di reagenti e prodotti, l'equilibrio chimico. Quando $\Delta G°$ è molto negativo, all'equilibrio prevalgono nettamente i prodotti; quando è molto positivo, prevalgono i reagenti. Il legame quantitativo fra $\Delta G°$ e la composizione all'equilibrio si vedrà nel cap. 3.

### 1.5.4 L'energia nei viventi

Un essere vivente costruisce continuamente molecole complesse, come le proteine e il DNA, a partire da molecole più semplici: sono reazioni con $\Delta G > 0$, che da sole non avverrebbero. La cellula le rende possibili **accoppiandole** a reazioni con $\Delta G$ molto negativo, in modo che il $\Delta G$ complessivo sia negativo. Poiché $G$ è una funzione di stato, i $\Delta G$ delle reazioni accoppiate si sommano, come i $\Delta H$ nella legge di Hess.

**COLLEGAMENTI**

**Biologia · L'ATP, la moneta energetica della cellula.** Nel primo biennio (vedi *Scienze naturali 2*) hai incontrato l'ATP, la molecola che la cellula ricarica con la respirazione cellulare e spende per lavorare. L'idrolisi ATP + $H_2O$ → ADP + fosfato ha $\Delta G^{\circ\prime} \approx -30{,}5$ kJ/mol; il simbolo $^{\circ\prime}$ indica le *condizioni standard biochimiche*, a pH 7, diverse da quelle delle tavole di chimica. Un esempio classico di accoppiamento è il primo passo dell'utilizzo del glucosio: la reazione glucosio + fosfato → glucosio 6-fosfato ha da sola $\Delta G^{\circ\prime}$ di circa +14 kJ/mol, ma l'enzima esochinasi la accoppia all'idrolisi dell'ATP, e il processo complessivo glucosio + ATP → glucosio 6-fosfato + ADP ha $\Delta G^{\circ\prime}$ di circa −17 kJ/mol (valori dei manuali di biochimica). Lo studio dettagliato del metabolismo è il tema del prossimo anno.

**Fisica · I principi della termodinamica.** Nel corso di Fisica di quest'anno studi gli stessi principi applicati alle macchine termiche: il secondo principio spiega perché nessun motore può trasformare in lavoro tutto il calore che riceve.

**IN SINTESI**

$\Delta U = q + w$ (convenzione IUPAC) — $w = -P\Delta V$ a pressione costante — $q = m \cdot c \cdot \Delta T$

$\Delta H = q_p$ — $\Delta H^\circ_r = \Sigma n\, \Delta H^\circ_f$(prodotti) − $\Sigma n\, \Delta H^\circ_f$(reagenti) — legge di Hess: i $\Delta H$ delle reazioni che si sommano si sommano

$\Delta H \approx \Sigma$ energie dei legami rotti − $\Sigma$ energie dei legami formati (gas, valori medi)

$\Delta S^\circ_r = \Sigma n\, S^\circ$(prodotti) − $\Sigma n\, S^\circ$(reagenti) — spontaneo se $\Delta S_{\text{universo}} > 0$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ($T$ in K, $\Delta S$ in kJ/K) — spontaneo se $\Delta G < 0$ — temperatura di inversione $T = \Delta H/\Delta S$

## SINTESI

- Il sistema è la parte di universo che si studia, l'ambiente tutto il resto; un sistema aperto scambia energia e materia, uno chiuso solo energia, uno isolato nessuna delle due.
- Una funzione di stato dipende solo dallo stato del sistema, non dal percorso: lo sono $U$, $H$, $S$ e $G$, non il calore e il lavoro.
- Primo principio: $\Delta U = q + w$, con $q$ e $w$ positivi se ricevuti dal sistema (convenzione IUPAC); a pressione costante il lavoro di espansione è $w = -P\Delta V$.
- Il calore scambiato da un corpo che cambia temperatura è $q = m \cdot c \cdot \Delta T$; l'acqua ha un calore specifico alto, 4,18 J/(g·°C). Il calorimetro a tazza misura il calore a pressione costante, la bomba calorimetrica a volume costante.
- L'entalpia $H = U + PV$ è tale che $\Delta H = q_p$: le reazioni esotermiche hanno $\Delta H < 0$, le endotermiche $\Delta H > 0$.
- In un'equazione termochimica $\Delta H$ dipende dagli stati fisici, è proporzionale ai coefficienti e cambia segno per la reazione inversa.
- $\Delta H°_r$ si calcola dalle entalpie standard di formazione (zero per gli elementi nel loro stato di riferimento) o, per somma di altre reazioni, con la legge di Hess (1840); le energie di legame medie danno una stima.
- La spontaneità non dipende solo da $\Delta H$: molti processi spontanei sono endotermici. L'entropia misura la dispersione di energia e materia, cioè il numero di microstati.
- $\Delta S > 0$ quando un solido fonde, un liquido evapora, aumentano le moli di gas e, di solito, quando un solido si scioglie. Secondo principio: in un processo spontaneo l'entropia dell'universo aumenta; terzo principio: un cristallo perfetto a 0 K ha entropia zero.
- Energia libera di Gibbs: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$; a $T$ e $P$ costanti un processo è spontaneo se $\Delta G < 0$. Se $\Delta H$ e $\Delta S$ hanno lo stesso segno, la spontaneità cambia alla temperatura di inversione $T = \Delta H / \Delta S$.
- Spontaneo non vuol dire veloce (diamante → grafite). Le cellule rendono possibili reazioni con $\Delta G > 0$ accoppiandole all'idrolisi dell'ATP.

## ESERCIZI

### Comprendere e ricordare

1. ● Un thermos ben chiuso, pieno di tè caldo, approssima per qualche ora un sistema:

   **A.** aperto

   **B.** chiuso ma non isolato

   **C.** isolato

   **D.** aperto, perché contiene un liquido

2. ● Quale fra queste grandezze è una funzione di stato?

   **A.** il calore scambiato

   **B.** l'entalpia

   **C.** il lavoro compiuto

   **D.** la lunghezza del percorso seguito

3. ●● Con la convenzione IUPAC, un sistema cede 200 J di calore all'ambiente e riceve 50 J di lavoro. La sua energia interna varia di:

   **A.** −150 J

   **B.** +250 J

   **C.** −250 J

   **D.** +150 J

4. ● L'entalpia standard di formazione di $O_2(g)$ a 25 °C è:

   **A.** −205,2 kJ/mol

   **B.** +498 kJ/mol, l'energia del legame O=O

   **C.** un valore che si misura bruciando l'ossigeno

   **D.** 0 kJ/mol

5. ●● La reazione A → B ha $\Delta H = -40$ kJ. La reazione 2B → 2A ha $\Delta H$ uguale a:

   **A.** −80 kJ

   **B.** +40 kJ

   **C.** +80 kJ

   **D.** −40 kJ

6. ● Quale di questi processi ha $\Delta S > 0$?

   **A.** la condensazione del vapore acqueo

   **B.** la sublimazione dello iodio

   **C.** $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$

   **D.** il congelamento dell'acqua

7. ●● Una reazione con $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$ è spontanea:

   **A.** a ogni temperatura

   **B.** a nessuna temperatura

   **C.** solo a temperatura bassa

   **D.** solo a temperatura alta

8. ●● La trasformazione diamante → grafite ha $\Delta G^\circ < 0$ a 25 °C, eppure i diamanti durano per tempi geologici. Perché?
   **A.** la reazione è endotermica
   **B.** la reazione è estremamente lenta
   **C.** la sua $\Delta S^\circ$ è negativa
   **D.** il diamante è lo stato di riferimento del carbonio

9. ● Secondo il secondo principio della termodinamica, in ogni processo spontaneo:
   **A.** l'entropia dell'universo aumenta
   **B.** l'entropia del sistema aumenta
   **C.** l'entalpia del sistema diminuisce
   **D.** l'energia dell'universo aumenta

### Vero o falso

10. ● Una reazione esotermica è sempre spontanea.

11. ● Il calore specifico dell'acqua liquida è circa dieci volte quello del rame.

12. ●● Se si moltiplicano per 2 tutti i coefficienti di un'equazione termochimica, anche $\Delta H$ raddoppia.

13. ●● In ogni trasformazione a pressione costante $\Delta H = \Delta U$.

14. ●● Per calcolare $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ a 25 °C si può porre $T = 25$, purché si usi lo stesso valore per tutte le reazioni.

15. ●●● Come la sua entalpia standard di formazione, anche l'entropia molare standard di un elemento nel suo stato di riferimento è uguale a zero.

### Applicare

16. ● Quanto calore serve per scaldare 250 g di acqua da 20,0 °C a 80,0 °C? Esprimi il risultato in kJ.

17. ● Un sistema chiuso assorbe 1,20 kJ di calore e compie 0,45 kJ di lavoro sull'ambiente. Calcola $\Delta U$ con la convenzione IUPAC.

18. ●●● Un blocchetto di ferro di 150 g, a 95,0 °C, viene immerso in 200 g di acqua a 20,0 °C dentro un calorimetro che non disperde calore. Calcola la temperatura finale comune, usando i calori specifici della Tabella 1.1.

19. ●● La reazione della termite, $2Al(s) + Fe_2O_3(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + 2Fe(s)$, si usa per saldare le rotaie. Calcola $\Delta H^\circ$ con i dati dell'appendice e il calore liberato per grammo di miscela di reagenti in proporzione stechiometrica.

20. ●● Le combustioni della grafite e del diamante hanno $\Delta H^\circ = -393{,}5$ kJ e $-395{,}4$ kJ per mole di carbonio. Con la legge di Hess calcola $\Delta H^\circ$ di C(grafite) → C(diamante) e confrontalo con l'appendice.

21. ●●● Usa la legge di Hess per calcolare $\Delta H°$ di formazione dell'acetilene, $2C(\text{grafite}) + H_2(g) \rightarrow C_2H_2(g)$, conoscendo le combustioni: $C(\text{grafite}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H° = -393{,}5$ kJ; $H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$, $\Delta H° = -285{,}8$ kJ; $C_2H_2(g) + \frac{5}{2}O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + H_2O(l)$, $\Delta H° = -1300{,}2$ kJ.

22. ●● Stima con le energie di legame della Tabella 1.2 il $\Delta H$ dell'idrogenazione dell'etene, $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$, e confronta la stima con il valore calcolato dalle entalpie di formazione.

23. ● Prevedi il segno di $\Delta S°$ per la reazione $2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$, poi calcolalo con i dati dell'appendice.

24. ●●● Per la reazione $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO(g)$ calcola $\Delta H°$, $\Delta S°$ e $\Delta G°$ a 298 K. La reazione è spontanea a 25 °C? Sopra quale temperatura $\Delta G°$ diventerebbe negativo, supponendo $\Delta H°$ e $\Delta S°$ costanti?

25. ●●● Con i dati dell'appendice calcola $\Delta H°$ e $\Delta S°$ dell'evaporazione $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ e la temperatura alla quale $\Delta G° = 0$. Confrontala con la temperatura di ebollizione dell'acqua a 1 bar (99,6 °C) e spiega la differenza.

### Leggere dati e figure

26. ●● Osserva la Figura 1.6. a) Quali reazioni sono spontanee in condizioni standard a 1000 K? b) Per quale reazione $\Delta G°$ diminuisce quando la temperatura aumenta, pur restando positivo a 298 K? c) Che cosa rappresentano la pendenza e l'intercetta di ciascuna retta?

27. ●● Usa la Tabella 1.3. a) Quale combustibile fornisce più energia per grammo e quale meno? b) Quanta $CO_2$ si emette per ottenere 1,00 MJ bruciando carbonio e bruciando metano? Quante volte di più nel primo caso? c) Perché l'ultima colonna non basta a dire che l'idrogeno è un combustibile «a emissioni zero»?

28. ●●● Uno studente scioglie 5,00 g di nitrato di ammonio, $NH_4NO_3$, in 100,0 g di acqua in un calorimetro a tazza e registra la temperatura (dati di esempio): 0 s, 22,0 °C; 30 s, 20,1 °C; 60 s, 18,9 °C; 90 s, 18,4 °C; 120 s, 18,4 °C; 150 s, 18,5 °C. a) Il processo è esotermico o endotermico? b) Usando la temperatura minima e supponendo che la soluzione (105,0 g) abbia il calore specifico dell'acqua, calcola $\Delta H$ di dissoluzione per mole di $NH_4NO_3$. c) Perché dopo 150 s la temperatura risale? d) Il processo è spontaneo: che cosa puoi dire del segno di $\Delta S$?

### Indagare e argomentare

29. ●● Progetta un esperimento per misurare il calore specifico di un metallo (per esempio una serie di bulloni d'acciaio) con un calorimetro a tazza. Indica il materiale, le grandezze da misurare, le fonti di errore principali e come ridurle, e le norme di sicurezza (acqua calda, metallo caldo).

30. ●● Il ghiaccio fonde spontaneamente a 25 °C anche se il processo assorbe calore, mentre a −10 °C non fonde. Spiega questi due fatti con la relazione $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, indicando i segni di $\Delta H$ e $\Delta S$.

31. ●●● «Passare dal carbone al metano e poi all'idrogeno è sempre un vantaggio per il clima.» Discuti l'affermazione in 10–15 righe, usando i dati della Tabella 1.3 e tenendo conto di come si producono, si trasportano e si conservano questi combustibili (obiettivi 7 e 13 dell'Agenda 2030).

### Approfondimento

32. ●●● (Approfondimento) In un recipiente diviso da un setto in due metà uguali si trovano, nella metà sinistra, 4 molecole di gas. a) Tolto il setto, in quanti modi le 4 molecole si possono distribuire fra le due metà? b) Qual è la probabilità di ritrovarle tutte a sinistra? c) Calcola $\Delta S = k \ln 2^N$ per le 4 molecole e per una mole di gas.

## PER APPROFONDIRE

- [ATK] P. Atkins, L. Jones, L. Laverman, *Chemical Principles*: i capitoli sulla termodinamica chimica, con il primo principio, l'entalpia, l'entropia come dispersione dell'energia e l'energia libera di Gibbs.
- [TRO] N. J. Tro, *Chemistry: A Molecular Approach*: i capitoli sulla termochimica (calorimetria, legge di Hess, entalpie di formazione) e sulla spontaneità, con molti esercizi graduati.
- [CRC] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*: la fonte dei dati termodinamici standard e dei calori specifici usati in questo capitolo e nelle tavole dell'appendice.

# Glossario del capitolo

**Ambiente**
Tutto ciò che sta fuori dal sistema studiato e può scambiare con esso energia o materia.

**Calore**
Energia trasferita fra due corpi a causa di una differenza di temperatura; con la convenzione IUPAC è positivo se ricevuto dal sistema.

**Calore specifico**
Calore necessario per aumentare di 1 °C la temperatura di 1 g di una sostanza; per l'acqua liquida 4,18 J/(g·°C).

**Calorimetro**
Strumento che misura il calore scambiato in una trasformazione; il calorimetro a tazza lavora a pressione costante, la bomba calorimetrica a volume costante.

**Capacità termica**
Calore necessario per aumentare di 1 °C la temperatura di un corpo; si misura in J/°C.

**Energia interna**
Somma delle energie cinetiche e potenziali delle particelle di un sistema; simbolo $U$, funzione di stato.

**Energia libera di Gibbs**
Funzione di stato $G = H - TS$; a temperatura e pressione costanti un processo è spontaneo se $\Delta G < 0$.

**Entalpia**
Funzione di stato $H = U + PV$; la sua variazione è uguale al calore scambiato a pressione costante.

**Entalpia standard di formazione**
Variazione di entalpia della reazione che forma una mole di un composto dai suoi elementi nei rispettivi stati standard di riferimento; zero per gli elementi.

**Entropia**
Funzione di stato $S$ che misura la dispersione dell'energia e della materia di un sistema, cioè il numero dei suoi microstati.

**Equazione termochimica**
Equazione bilanciata, con gli stati fisici, accompagnata dal $\Delta H$ riferito alle moli indicate dai coefficienti.

**Funzione di stato**
Grandezza che dipende solo dallo stato del sistema e non dal percorso seguito per raggiungerlo.

**Legge di Hess**
Se una reazione è la somma di altre reazioni, il suo $\Delta H$ è la somma dei loro $\Delta H$; è una conseguenza del fatto che $H$ è una funzione di stato.

**Primo principio della termodinamica**
L'energia si conserva; per un sistema chiuso $\Delta U = q + w$.

**Processo spontaneo**
Trasformazione che, una volta avviata, procede da sé senza un intervento continuo dall'esterno; può essere anche molto lenta.

**Reazione esotermica / endotermica**
Reazione che cede calore all'ambiente ($\Delta H < 0$) / che ne assorbe ($\Delta H > 0$).

**Secondo principio della termodinamica**
In ogni processo spontaneo l'entropia dell'universo aumenta.

**Sistema aperto, chiuso, isolato**
Sistema che scambia con l'ambiente energia e materia / solo energia / né energia né materia.

**Stato standard**
Condizione di riferimento: sostanza pura a 1 bar (soluti a 1 mol/L); i dati tabulati si riferiscono di solito a 25 °C.

**Temperatura di inversione**
Temperatura $T = \Delta H/\Delta S$ alla quale $\Delta G = 0$ e una reazione passa da spontanea a non spontanea o viceversa.

# Soluzioni

**1.** C. Un thermos chiuso non scambia materia e, per qualche ora, quasi nemmeno calore.

**2.** B. L'entalpia dipende solo dallo stato; calore e lavoro dipendono dal percorso.

**3.** A. $q = -200$ J, $w = +50$ J; $\Delta U = -200 + 50 = -150$ J.

**4.** D. $O_2(g)$ è un elemento nel suo stato di riferimento: per definizione $\Delta H^\circ_f = 0$.

**5.** C. Invertendo la reazione il segno cambia (+40 kJ); raddoppiando i coefficienti raddoppia il valore: +80 kJ.

**6.** B. Nella sublimazione un solido diventa gas; negli altri tre casi la dispersione diminuisce (in C, 4 mol di gas diventano 2).

**7.** D. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ diventa negativo quando $T\Delta S$ supera $\Delta H$, cioè ad alta temperatura.

**8.** B. $\Delta G^\circ < 0$ dice che la trasformazione è possibile, non quanto è veloce; a temperatura ambiente è lentissima.

**9.** A. È l'entropia dell'universo (sistema + ambiente) ad aumentare; quella del sistema può diminuire.

**10.** F. Il segno di $\Delta H$ non basta: la sintesi dell'ammoniaca è esotermica ma non è spontanea, in condizioni standard, sopra 463 K circa, perché $\Delta S < 0$.

**11.** V. 4,18 / 0,385 ≈ 10,9.

**12.** V. $\Delta H$ è proporzionale alle quantità che reagiscono.

**13.** F. $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$: i due valori coincidono solo se il volume non cambia in modo apprezzabile, cioè se non cambiano le moli di gas.

**14.** F. $T$ va espressa in kelvin, $T = 298$ K; con 25 si ottengono valori e perfino segni sbagliati.

**15.** F. L'entropia è zero solo per un cristallo perfetto a 0 K (terzo principio); a 25 °C gli elementi hanno $S^\circ > 0$, per esempio 205,2 J/(mol·K) per $O_2$.

**16.** $q = 250\text{ g} \times 4{,}18\text{ J/(g·°C)} \times 60{,}0\text{ °C} = 6{,}27 \times 10^4$ J = 62,7 kJ.

**17.** $q = +1{,}20$ kJ, $w = -0{,}45$ kJ; $\Delta U = +0{,}75$ kJ.

**18.** Calore ceduto dal ferro = calore assorbito dall'acqua: $150 \times 0{,}449 \times (95{,}0 - T) = 200 \times 4{,}18 \times (T - 20{,}0)$. $67{,}35(95{,}0 - T) = 836(T - 20{,}0) \rightarrow T = (6398 + 16\,720)/903{,}4 = 25{,}6$ °C.

**19.** $\Delta H^\circ = -1675{,}7 - (-824{,}2) = -851{,}5$ kJ. Massa della miscela: $2 \times 26{,}98 + 159{,}70 = 213{,}66$ g; calore per grammo: 851,5 / 213,66 = 3,99 kJ/g.

**20.** Si scrive la combustione della grafite e l'inversa di quella del diamante: $\Delta H^\circ = -393{,}5 - (-395{,}4) = +1{,}9$ kJ, uguale al $\Delta H^\circ_f$ del diamante in appendice.

**21.** $2 \times (C + O_2 \rightarrow CO_2)$: −787,0 kJ; + $(H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O)$: −285,8 kJ; + inversa della combustione dell'acetilene: +1300,2 kJ. Somma: $2C(\text{grafite}) + H_2(g) \rightarrow C_2H_2(g)$, $\Delta H^\circ = -787{,}0 - 285{,}8 + 1300{,}2 = +227{,}4$ kJ (uguale all'appendice).

**22.** Rotti: C=C + H–H = 611 + 436 = 1047 kJ; formati: C–C + 2 C–H = 345 + 828 = 1173 kJ; $\Delta H \approx -126$ kJ. Dalle entalpie di formazione: −84,0 − 52,4 = −136,4 kJ. La stima differisce di circa 10 kJ perché le energie di legame sono valori medi.

**23.** Le moli di gas passano da 3 a 2: $\Delta S^\circ < 0$. $\Delta S^\circ = 2(256{,}8) - [2(248{,}2) + 205{,}2] = 513{,}6 - 701{,}6 = -188{,}0$ J/K.

**24.** $\Delta H^\circ = 2(91{,}3) = +182{,}6$ kJ; $\Delta S^\circ = 2(210{,}8) - (191{,}6 + 205{,}2) = +24{,}8$ J/K; $\Delta G^\circ = 182{,}6 - 298 \times 0{,}0248 = +175{,}2$ kJ: non spontanea. $\Delta G^\circ < 0$ sopra $T = 182{,}6 / 0{,}0248 = 7{,}36 \times 10^3$ K: in pratica mai, ma ad alta temperatura (nei motori, nei fulmini) $\Delta G^\circ$ diminuisce e si formano piccole quantità di NO.

**25.** $\Delta H^\circ = -241{,}8 - (-285{,}8) = +44{,}0$ kJ; $\Delta S^\circ = 188{,}8 - 70{,}0 = +118{,}8$ J/K; $T = 44{,}0 / 0{,}1188 = 370$ K (97 °C), contro 372,8 K. La piccola differenza nasce dall'aver supposto $\Delta H^\circ$ e $\Delta S^\circ$ costanti, mentre in realtà variano con la temperatura.

**26.** a) Solo la decomposizione di $H_2O_2$ ($\Delta G° \approx -322$ kJ); le altre hanno $\Delta G° > 0$ ($NO_2 \approx +188$ kJ, $NH_3 \approx +106$ kJ, $CaCO_3 \approx +19$ kJ). b) La decomposizione di $CaCO_3$: la retta scende perché $\Delta S° > 0$, e diventa negativa sopra 1119 K. c) La pendenza è $-\Delta S°$, l'intercetta a 0 K è $\Delta H°$.

**27.** a) Più energia per grammo l'idrogeno (141,8 kJ/g), meno l'etanolo (29,67 kJ/g). b) Carbonio 111,8 g, metano 49,42 g: circa 2,26 volte di più. c) La tabella considera solo la combustione; l'idrogeno va prodotto, a metà degli anni 2020 ancora in gran parte da combustibili fossili, soprattutto dal metano, con emissione di $CO_2$, e serve energia per comprimerlo e trasportarlo.

**28.** a) La temperatura scende: il processo è endotermico. b) $\Delta T = 18{,}4 - 22{,}0 = -3{,}6$ °C; $q_{soluzione} = 105{,}0 \times 4{,}18 \times (-3{,}6) = -1{,}58 \times 10^3$ J, quindi $q_{dissoluzione} = +1{,}58 \times 10^3$ J. $n = 5{,}00 / 80{,}05 = 0{,}0625$ mol; $\Delta H = +1{,}58$ kJ / 0,0625 mol = +25 kJ/mol (il valore di riferimento è circa +26 kJ/mol). c) Il calorimetro non è perfettamente isolato: la soluzione fredda riceve calore dall'ambiente. d) Poiché $\Delta H > 0$ e il processo è spontaneo ($\Delta G < 0$), deve essere $\Delta S > 0$, con $T\Delta S > \Delta H$: gli ioni si disperdono nella soluzione.

**29.** Traccia: si scaldano i bulloni (massa nota, misurata con la bilancia) in acqua bollente, così che la loro temperatura iniziale sia nota (circa 100 °C); si trasferiscono rapidamente in una massa nota di acqua fredda nel calorimetro e si misura la temperatura finale. Da $m_{met}c_{met}(T_{met} - T_f) = m_{acqua}c_{acqua}(T_f - T_{acqua})$ si ricava $c_{met}$. Errori: calore perso durante il trasferimento, acqua calda trascinata dai bulloni, calore assorbito dal calorimetro; si riducono con un trasferimento rapido, asciugando i bulloni, usando il coperchio e ripetendo la misura. Controllo: la stessa procedura con un metallo di $c$ noto (rame o alluminio). Sicurezza: occhiali, pinze e guanti termici per l'acqua bollente e il metallo caldo.

**30.** Traccia: la fusione ha $\Delta H > 0$ (assorbe calore) e $\Delta S > 0$ (le molecole passano da un reticolo a un liquido). È spontanea quando $T\Delta S > \Delta H$, cioè sopra la temperatura di inversione, che per il ghiaccio a 1 bar è 0 °C (273 K). A 25 °C prevale il termine entropico e $\Delta G < 0$; a −10 °C prevale il termine entalpico e $\Delta G > 0$, quindi è spontanea la reazione inversa, il congelamento.

**31.** Traccia: per unità di energia il metano emette meno della metà della $CO_2$ del carbone, e l'idrogeno non ne emette quando brucia; ma il metano che sfugge dai pozzi e dai gasdotti è anch'esso un gas serra, e l'idrogeno è un vantaggio solo se è prodotto con energia a basse emissioni (per esempio per elettrolisi con elettricità rinnovabile) anziché dal metano. Contano anche le perdite, il trasporto e lo stoccaggio (l'idrogeno ha poca energia per unità di volume). Conclusione: il vantaggio dipende dall'intera filiera, non solo dalla combustione.

**32.** a) $2^4 = 16$ modi. b) $(½)^4 = 1/16 = 0{,}0625$. c) Per 4 molecole $\Delta S = 4 \times 1{,}381 \times 10^{-23} \times \ln 2 = 3{,}83 \times 10^{-23}$ J/K; per una mole $\Delta S = R \ln 2 = 8{,}314 \times 0{,}693 = 5{,}76$ J/K.