

Legge di Hess: calcolare il calore di una reazione senza eseguirla

Chimica · Scuola superiore · Introduzione alla termochimica

Bozza editoriale — revisione docente e prova in classe ancora aperte.

In breve

La legge di Hess permette di ricavare la variazione di entalpia di una trasformazione combinando altre equazioni di cui conosciamo la variazione di entalpia. Il motivo è semplice: a parità di stato iniziale e finale, la variazione complessiva non dipende dal percorso. Per fare i conti bisogna rispettare tre regole: se si inverte un'equazione si cambia il segno di ΔH ; se si moltiplicano i coefficienti si moltiplica anche ΔH ; se si sommano le equazioni si sommano le rispettive variazioni. Gli stati fisici fanno parte dei dati: acqua liquida e acqua gassosa non sono intercambiabili.

Prima di cominciare. Devi saper bilanciare un'equazione, riconoscere moli e coefficienti e svolgere somme con numeri negativi. Il percorso è pensato per il triennio, dopo un primo incontro con energia e reazioni; la collocazione precisa dipende dal programma della classe. Servono fogli e calcolatrice, non reagenti.

Alla fine saprai costruire una somma di reazioni, motivare le cancellazioni, calcolare ΔH e distinguere il valore associato a un'equazione dal calore riferito alla quantità effettivamente trasformata.

1. Quale energia stiamo contando?

Quando una reazione avviene, il sistema chimico può scambiare energia con l'ambiente. In questa lezione chiamiamo sistema la materia che si trasforma; tutto il resto è l'ambiente. Se il sistema cede calore, il processo è esotermico. Se lo assorbe, è endotermico.

Per descrivere questi scambi usiamo l'**entalpia**, indicata con H . Non la identifichiamo con un generico «calore contenuto» nella sostanza: il calore è energia trasferita. L'entalpia è invece una proprietà del sistema. Ci interessa soprattutto la sua variazione:

$$\Delta H = H_{\text{finale}} - H_{\text{iniziale}}$$

In condizioni di pressione costante, se l'unico lavoro è quello di espansione o compressione, il calore scambiato dal sistema è uguale a ΔH : $q_p = \Delta H$. Con questa convenzione ΔH negativo indica una cessione di calore; ΔH positivo un assorbimento. Non bisogna applicare automaticamente questa uguaglianza a un contenitore rigido a volume costante. [1, §5.3, apertura e convenzioni]

Un valore negativo non dice se la reazione sarà rapida. L'energia scambiata e la velocità della trasformazione rispondono a domande diverse: «quanto cambia?» non significa «quanto tempo serve?».

2. Perché si possono sommare le reazioni

L'entalpia è una **funzione di stato**: la sua variazione dipende dagli stati iniziale e finale, non dalle tappe scelte per collegarli. Devono coincidere le sostanze, le quantità, gli stati fisici e le condizioni considerate. Non basta che alla fine compaia lo stesso nome di un composto.

La legge di Hess esprime proprio questa proprietà: se una trasformazione complessiva si ottiene sommando più trasformazioni, la sua variazione di entalpia è la somma delle variazioni delle singole tappe. [1, §5.3, "Hess's Law"; 2, "What students need to know"]

$$\Delta H_{\text{complessiva}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \dots$$

Le tappe possono essere un percorso di calcolo, non il meccanismo reale della reazione. Sommare equazioni non dimostra che le molecole attraversino proprio quegli intermedi. È questa la forza del metodo: possiamo ricavare un dato senza dover realizzare ogni percorso possibile.

Una specie compare sia tra i reagenti sia tra i prodotti? Può essere cancellata solo per la quantità comune e solo se è la **stessa specie nello stesso stato fisico**. $\text{O}_2(\text{g})$ si può semplificare con $\text{O}_2(\text{g})$; $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ non si può semplificare con $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

3. Tre regole, con le unità al posto giusto

Invertire. Se $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$ ha $\Delta H = -283,0 \text{ kJ}$, la trasformazione inversa $\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ ha $\Delta H = +283,0 \text{ kJ}$. Lo stato finale torna quello iniziale: la differenza cambia segno.

Moltiplicare. Raddoppiando tutti i coefficienti otteniamo $2 \text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}_2(\text{g})$, con $\Delta H = -566,0 \text{ kJ}$. La quantità trasformata è doppia e lo è anche la variazione di entalpia. I coefficienti frazionari sono ammessi: $\frac{1}{2} \text{O}_2$ significa mezza mole di molecole di ossigeno per la quantità di reazione considerata, non «mezza molecola» da manipolare.

Sommare. Dopo aver orientato e moltiplicato le equazioni, sommiamo separatamente i reagenti, i prodotti e i valori di ΔH . Solo dopo semplifichiamo le specie comuni. [1, §5.3, elenco prima dell'esempio 5.13; 2, "Ideas for your classroom"]

In tutte le equazioni di questa lezione il valore scritto in **kJ** si riferisce alle quantità in moli indicate dai coefficienti. Per la prima equazione, si può anche dire « $-283,0 \text{ kJ}$ per mole di CO consumata». Nell'equazione raddoppiata il totale è $-566,0 \text{ kJ}$, ma il valore per mole di CO resta $-283,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Specificare «per mole di che cosa?» evita molti errori.

Dati per esempi ed esercizi

Usiamo questo piccolo insieme coerente di valori didattici arrotondati, riferiti a **298,15 K** e agli stati standard delle specie indicate, con pressione standard di **1 bar**. Il simbolo ° in ΔH° segnala il riferimento standard; non significa che ogni trasformazione standard debba avvenire sempre a 25 °C. Qui la temperatura è dichiarata separatamente.

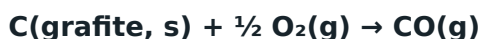
- **A.** $\text{C}(\text{grafite}, \text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = -393,5 \text{ kJ}$.
- **B.** $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = -283,0 \text{ kJ}$.
- **C.** $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H^\circ = -285,8 \text{ kJ}$.
- **D.** $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = +44,0 \text{ kJ}$.

(s), (l) e (g) indicano solido, liquido e gas. «Grafite» specifica la forma del carbonio: sostituirla con il diamante cambierebbe il dato. I valori A e C sono arrotondati dalla tabella OpenStax; B e D sono differenze coerenti ricavate dalla stessa tabella. [3, righe C(grafite), CO(g), CO₂(g), H₂O(l), H₂O(g)]

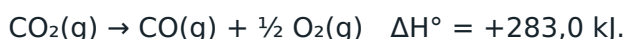
D riguarda la differenza entalpica fra acqua liquida e gassosa alla temperatura indicata: **non è il calore di ebollizione dell'acqua a 100 °C**. Non stiamo proponendo di realizzare in aula questi processi. In particolare il monossido di carbonio è tossico: le reazioni che lo contengono si studiano qui esclusivamente sulla carta.

4. Esempio svolto: ricavare un dato non fornito

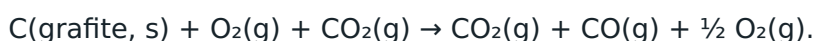
Vogliamo trovare ΔH° per:



Abbiamo A e B. A parte dal carbonio giusto ma arriva a CO₂; B contiene il CO cercato, però tra i reagenti. Invertiamo quindi B:



Ora sommiamo A e B invertita. Prima delle cancellazioni troviamo:



CO₂(g) compare con lo stesso coefficiente sui due lati: si elimina. A destra resta $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$, che si semplifica con metà dell'O₂(g) a sinistra. Il risultato è proprio la reazione cercata.

$$\Delta H^\circ = -393,5 + 283,0 = -110,5 \text{ kJ}$$

Il segno è negativo: per la quantità di reazione scritta la variazione di entalpia è una diminuzione di 110,5 kJ. Il percorso di controllo è immediato: aggiungendo la successiva ossidazione del CO, $-110,5 - 283,0 = -393,5 \text{ kJ}$, cioè torniamo ad A.

5. Esempio svolto: il prodotto cambia stato

Quanto vale ΔH° per $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$?

C produce acqua liquida; D la porta allo stato gassoso. Le sommiamo senza invertirle:



L'acqua liquida prodotta nella prima tappa è consumata nella seconda e si cancella. Rimane la formazione dell'acqua gassosa:

$$\Delta H^\circ = -285,8 + 44,0 = -241,8 \text{ kJ.}$$

La trasformazione resta esotermica, ma la diminuzione di entalpia è meno grande rispetto alla formazione dell'acqua liquida. Una parte della differenza fra i due stati finali è proprio il costo entalpico del passaggio liquido → gas. Non possiamo cancellare direttamente acqua liquida e gassosa saltando D.

6. Esempio svolto: dal dato della reazione ai grammi

Nel primo esempio abbiamo ottenuto $-110,5 \text{ kJ}$ quando 1 mol di carbonio si trasforma in 1 mol di CO . Supponiamo ora che **6,00 g di grafite** siano trasformati completamente in CO , con ossigeno sufficiente. È un problema ideale su carta, non una procedura di laboratorio. Usiamo $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g mol}^{-1}$ e le stesse condizioni termiche dei dati.

Prima calcoliamo le moli:

$$n(\text{C}) = 6,00 \text{ g} / (12,0 \text{ g mol}^{-1}) = 0,500 \text{ mol.}$$

Poi proporzioniamo la variazione di entalpia alla quantità trasformata:

$$\Delta H = 0,500 \text{ mol} \times (-110,5 \text{ kJ mol}^{-1}) = -55,25 \text{ kJ.}$$

Con tre cifre significative il risultato è **$-55,3 \text{ kJ}$** . Se il processo avviene a pressione costante e con solo lavoro di espansione/compressione, $q_p = -55,3 \text{ kJ}$: il sistema cede $55,3 \text{ kJ}$ all'ambiente. La quantità di calore ceduta è positiva come grandezza, ma il calore del sistema ha segno negativo.

7. Due attività esclusivamente su carta

Attività A — Costruire e spiegare il percorso

Lavorate a coppie per circa 15 minuti. Copiate A e B su due cartoncini, lasciando posto accanto a ciascuno per il valore di ΔH° . L'obiettivo è ottenere **$2 \text{ C}(\text{grafite, s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ CO}(\text{g})$** .

Una persona propone inversioni e moltiplicazioni; l'altra controlla che ogni modifica dell'equazione abbia la modifica corrispondente di ΔH° . Scrivete la somma prima di cancellare qualsiasi specie, poi cerciate in coppia le quantità eliminate. Consegnate la reazione finale, il valore di ΔH° e una frase che spieghi perché il CO_2 non compare nel risultato.

Scambiate i ruoli e provate il percorso inverso, da 2 CO a grafite e ossigeno. L'osservazione da discutere non è soltanto il numero: quali quantità cambiano quando si raddoppia e che cosa cambia quando si inverte?

Attività B — Una soluzione quasi giusta

In gruppi di tre, esaminate questa affermazione: «Sommo C e D. Canello $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ con $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ perché sono sempre acqua e ottengo $\Delta H^\circ = -329,8 \text{ kJ}$ ».

Avete circa 15 minuti per individuare **due errori distinti**, riscrivere la somma corretta e preparare una spiegazione di quattro righe. Una persona verifica le specie e gli stati, una i segni, una controlla che l'equazione finale coincida con l'obiettivo di formare acqua gassosa. Confrontate poi il vostro testo con quello di un altro gruppo: si capisce dove nasce ciascun errore?

8. Esercizi — prima prova senza guardare le soluzioni

Per tutti i problemi valgono A-D e le condizioni dichiarate. Riporta sempre l'equazione alla quale associ il valore di ΔH° . Negli esercizi quantitativi indica anche il segno e il suo significato.

- 1. Inversione.** Scrivi l'inversa di A e il suo ΔH° .
- 2. Quantità doppia.** Usa il risultato dell'esempio 4 per calcolare ΔH° di $2 \text{ C}(\text{grafite, s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ CO}(\text{g})$. Spiega perché il valore per mole di CO non raddoppia.
- 3. Invertire e dimezzare.** Da B ricava $\frac{1}{2} \text{ CO}_2(\text{g}) \rightarrow \frac{1}{2} \text{ CO}(\text{g}) + \frac{1}{4} \text{ O}_2(\text{g})$. Qual è ΔH° ?
- 4. Correggere un compagno.** Uno studente scrive $2 \text{ CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ CO}_2(\text{g})$, $\Delta H^\circ = -283,0 \text{ kJ}$. L'equazione è bilanciata? Il dato energetico è corretto? Correggi solo ciò che serve.
- 5. Risalire al passaggio di stato.** La formazione di 1 mol di acqua gassosa ha $\Delta H^\circ = -241,8 \text{ kJ}$; quella di 1 mol di acqua liquida ha $\Delta H^\circ = -285,8 \text{ kJ}$. Ricava ΔH° per $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, indicando quale equazione inverti.
- 6. Una quantità reale.** Per la trasformazione ideale dell'esempio 6, quanta variazione di entalpia corrisponde alla formazione di CO da 3,00 g di grafite? Usa $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g mol}^{-1}$ e assumi conversione completa, con ossigeno sufficiente. Esprimi anche il calore ceduto all'ambiente nelle condizioni che consentono $q_p = \Delta H$.
- 7. Stessa formula, stesso stato?** Nella somma delle reazioni puoi cancellare 1 mol di $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ a sinistra con 1 mol di $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ a destra? Motiva senza fare conti.
- 8. Entalpia e velocità.** «Una reazione ha $\Delta H < 0$, quindi è rapida e un catalizzatore la rende ancora più esotermica». Individua le due conclusioni scorrette, mantenendo fissi reagenti, prodotti, stati e condizioni iniziali/finali.
- 9. Controllo del percorso.** Scrivi un percorso che da $\text{C}(\text{grafite, s}) + \text{O}_2(\text{g})$ arrivi a $\text{CO}_2(\text{g})$ passando per $\text{CO}(\text{g})$. Mostra come si eliminano gli intermedi e verifica la somma dei valori di ΔH° .
- 10. Ritorno al punto di partenza.** Somma C, poi D, poi l'inversa della formazione dell'acqua gassosa ricavata nell'esempio 5. Qual è la trasformazione netta? Quanto vale la somma delle variazioni di entalpia? Perché non è una fonte gratuita di energia?

9. Soluzioni commentate

Esercizio 1

$\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{grafite, s}) + \text{O}_2(\text{g})$, $\Delta H^\circ = +393,5 \text{ kJ}$. Si inverte il segno perché si scambiano stato iniziale e finale; il valore assoluto resta lo stesso per le stesse quantità.

Esercizio 2

$2 \text{ C}(\text{grafite, s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ CO}(\text{g})$, $\Delta H^\circ = 2 \times (-110,5) = -221,0 \text{ kJ}$. Il valore totale raddoppia perché si formano 2 mol di CO invece di una. Dividendo $-221,0 \text{ kJ}$ per 2 mol si ritrova $-110,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ di CO: il rapporto per mole non cambia.

Esercizio 3

Prima invertiamo B: ΔH° diventa $+283,0 \text{ kJ}$. Poi dimezziamo tutti i coefficienti e il valore energetico: $\Delta H^\circ = +141,5 \text{ kJ}$. Dimezzare solo i coefficienti e lasciare $+283,0 \text{ kJ}$ associerebbe lo stesso dato a quantità diverse.

Esercizio 4

L'equazione è bilanciata: i due lati contengono due atomi di carbonio e quattro di ossigeno per le proporzioni indicate. È sbagliato il valore di ΔH° : la reazione è B moltiplicata per due, quindi $\Delta H^\circ = -566,0 \text{ kJ}$. Non occorre cambiare l'equazione.

Esercizio 5

Invertiamo C, ottenendo $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$, $\Delta H^\circ = +285,8 \text{ kJ}$. Sommiamo la formazione dell'acqua gassosa: $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\Delta H^\circ = -241,8 \text{ kJ}$. H_2 e O_2 si cancellano. Rimane $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$, con $\Delta H^\circ = +285,8 - 241,8 = +44,0 \text{ kJ}$. Il segno positivo è coerente con il passaggio dal liquido al gas alla temperatura considerata.

Esercizio 6

$n(\text{C}) = 3,00 / 12,0 = 0,250 \text{ mol}$. Dall'esempio 4, $\Delta H = 0,250 \times (-110,5) = -27,625 \text{ kJ}$, cioè **$-27,6 \text{ kJ}$** a tre cifre significative. A pressione costante e con solo lavoro di espansione/compressione il sistema cede **$27,6 \text{ kJ}$** all'ambiente. Non si moltiplicano direttamente i grammi per il dato riferito a una mole.

Esercizio 7

No. Gli stati fisici sono diversi e hanno entalpie diverse. La differenza si rappresenta con un passaggio di stato, che possiede un proprio ΔH . Cancellare le due scritte solo perché hanno la stessa formula perderebbe quel contributo.

Esercizio 8

$\Delta H < 0$ non stabilisce la velocità: per descriverla servono informazioni cinetiche. Un catalizzatore può modificare il percorso e la velocità, ma non il ΔH fra gli stessi stati iniziale e finale. La legge di Hess riguarda la differenza di entalpia, non l'altezza della barriera energetica né il tempo necessario alla reazione.

Esercizio 9

Prima: $\text{C}(\text{grafite}, \text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g})$, $\Delta H^\circ = -110,5 \text{ kJ}$. Poi: $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$, $\Delta H^\circ = -283,0 \text{ kJ}$. Il CO prodotto nella prima equazione viene consumato nella seconda. I due mezzi O_2 si sommano a una mole. Resta A e $-110,5 - 283,0 = -393,5 \text{ kJ}$. È un percorso di calcolo, non una dimostrazione del meccanismo reale.

Esercizio 10

La somma è $\text{C} + \text{D} - (\text{C} + \text{D})$: tutte le specie si cancellano e non rimane alcuna trasformazione netta. $\Delta H^\circ = -285,8 + 44,0 + 241,8 = 0,0 \text{ kJ}$. Si torna allo stesso stato di partenza. L'energia ceduta nelle tappe esotermiche è compensata da quella assorbita nelle altre: il ciclo non produce energia dal nulla.

Riscontro delle attività

Nell'attività A servono 2A e l'inversa di 2B: $\Delta H^\circ = -787,0 + 566,0 = -221,0 \text{ kJ}$. Si eliminano 2 $\text{CO}_2(\text{g})$ e una parte dell'ossigeno; nel percorso inverso ΔH° è $+221,0 \text{ kJ}$. La cancellazione indica che CO_2 non compare nel bilancio finale, non che venga vietata qualunque tappa che lo contenga.

Nell'attività B si deve cancellare $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ prodotto da C con $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ consumato da D, non con $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Inoltre $+44,0 \text{ kJ}$ va sommato con il suo segno positivo: $-285,8 + 44,0 = -241,8 \text{ kJ}$, non $-329,8 \text{ kJ}$. La reazione finale produce $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

10. Fonti per ritrovare i passaggi

[1] OpenStax, Chemistry 2e, §5.3, "Enthalpy". Nell'apertura: relazione fra q_p e ΔH e condizioni di validità. Nell'elenco "The following conventions apply when using ΔH ": segni, proporzionalità alle quantità e stati fisici. Nella sottosezione "Hess's Law": funzione di stato, figura 5.24 sul ciclo C/CO/CO₂, due regole prima dell'esempio 5.13 ed esempio 5.14 sulla combinazione delle equazioni.

<https://openstax.org/books/chemistry-2e/pages/5-3-enthalpy>

[2] Naomi Hennah, Royal Society of Chemistry, "How to teach enthalpy cycles post-16". Sezione "What students need to know", punti su funzione di stato, legge di Hess e convenzione di segno; sezione "Ideas for your classroom", guida al ciclo, stati fisici, orientamento delle frecce e moltiplicazione delle equazioni. È un riscontro indipendente da OpenStax. Le attività di questa lezione sono nuove e non riproducono gli esperimenti della risorsa.

<https://edu.rsc.org/cpd/teaching-enthalpy-cycles-at-post-16/4019997.article>

[3] OpenStax, Chemistry 2e, appendice G, “Standard Thermodynamic Properties for Selected Substances”. Colonna delle entalpie standard di formazione: righe C(s, graphite), CO(g), CO₂(g), H₂O(l) e H₂O(g). I valori impiegati sono arrotondati: CO –110,52; CO₂ –393,51; acqua liquida circa –285,83; acqua gassosa circa –241,82 kJ mol⁻¹. B deriva dalla differenza fra CO₂ e CO; D dalla differenza fra acqua gassosa e liquida.

<https://openstax.org/books/chemistry-2e/pages/g-standard-thermodynamic-properties-for-selected-substances>