

Termochimica

14

Dalla combustione del metano o del carbone si sviluppa calore; in molti casi proprio lo sviluppo di calore rappresenta l'aspetto più evidente e significativo di un processo chimico, come nel caso di tutti i combustibili o delle stesse sostanze alimentari, le quali vi forniscono l'energia necessaria per crescere, studiare, correre, etc.

Qual è l'origine dell'energia termica liberata da un combustibile o da un alimento?

Ogni reazione chimica è accompagnata da una variazione di energia. Reagenti e prodotti, al pari di qualsiasi altra sostanza, possiedono una determinata quantità di energia, che è caratteristica, allo stesso modo della massa o del peso specifico.

L'energia caratteristica di ogni sostanza, misurata a pressione costante, è detta **entalpia** ed è indicata con il simbolo H.

L'entalpia è solitamente misurata come energia termica e la sua conoscenza consente di comprendere le variazioni energetiche che accompagnano le reazioni.

Qualora i reagenti possiedano un'entalpia maggiore di quella dei prodotti, la differenza si libera sotto forma di calore; nel caso contrario, quando i prodotti hanno un'energia più elevata, la reazione determina invece un assorbimento di calore dall'ambiente circostante.

La variazione di entalpia, indicata con ΔH , è quindi riassunta nella seguente espressione:

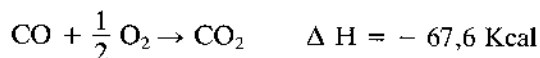
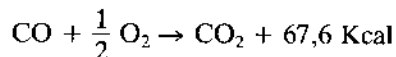
$$\Delta H = \text{entalpia dei prodotti} - \text{entalpia dei reagenti}$$

Se il valore di ΔH è positivo si determina un assorbimento di calore e abbiamo una reazione endotermica.

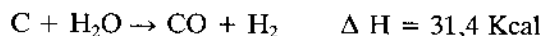
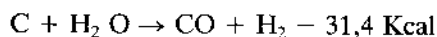
Se invece il valore di ΔH è negativo, la reazione è esotermica, come nel caso di tutte le combustioni.

Infine solo pochissime trasformazioni, come quelle fotografiche, si realizzano senza alcun scambio termico e sono pertanto definite reazioni atermiche.

Ad esempio, bruciando ossido di carbonio si libera energia (reazione esotermica); possiamo perciò rappresentare questo processo nei due seguenti modi equivalenti:

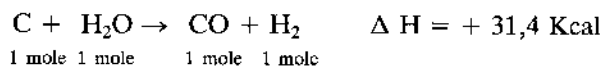
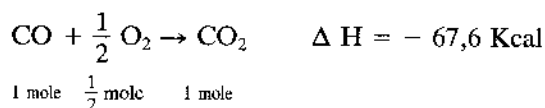


E nel caso di una reazione endotermica:



Si osservi come i valori termici si riferiscono sempre ad una mole di reagente.

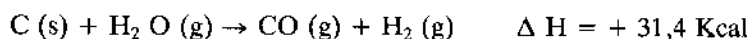
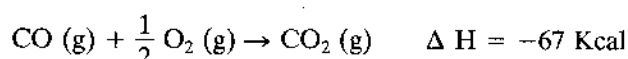
Così nei due casi precedenti, dovremmo scrivere più precisamente:



Tuttavia, per semplicità, eviteremo di riportare l'indicazione delle moli, ricordando però sempre l'osservazione fatta.

Per valutare esattamente le variazioni di entalpia, è necessario indicare anche lo stato fisico dei reagenti e dei prodotti, poiché una certa variazione di contenuto termico è legata ai passaggi di stato; così, ad esempio, una sostanza liquida quando evapora sottrae calore all'ambiente, che restituisce durante la trasformazione inversa.

Le due reazioni precedenti devono quindi essere scritte nel modo seguente:



Le indicazioni (g) e (s) rappresentano lo stato gassoso o solido delle varie sostanze in esame.

In conclusione, possiamo dire che **in pratica le variazioni di entalpia, misurate a pressione costante, sono uguali al calore sviluppato o assorbito da una reazione chimica.**

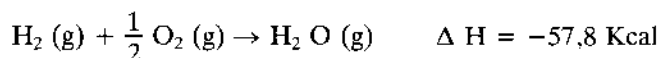
Calore di formazione

Nel caso in cui due o più reagenti si uniscano fra di loro determinando la sintesi di un prodotto, la variazione di contenuto termico e di entalpia è più precisamente chiamata calore di formazione; tale calore di formazione è naturalmente sempre riferito ad una mole e si misura convenzionalmente ad una pressione di una atmosfera e ad una temperatura di 25°C.

Calore di formazione (T = 25°C, P = 1 Atm)

| Elementi | Composti | ΔH (KCal/mole) | |
|---|-----------------------------------|---------------------------|--------|
| $\text{H}_2\text{(g)} + 1/2 \text{O}_2\text{(g)}$ | $\text{H}_2\text{O(g)}$ | vapor acqueo | - 57,8 |
| $\text{H}_2\text{(g)} + 1/2 \text{O}_2\text{(g)}$ | $\text{H}_2\text{O(l)}$ | acqua | - 68,3 |
| $\text{S(s)} + \text{O}_2\text{(g)}$ | $\text{SO}_2\text{(g)}$ | anidride solforosa | - 71,0 |
| $\text{H}_2\text{(g)} + \text{S(s)} + 2 \text{O}_2\text{(g)}$ | $\text{H}_2\text{SO}_4\text{(l)}$ | acido solforico | -194,0 |
| $1/2 \text{N}_2\text{(g)} + 1/2 \text{O}_2\text{(g)}$ | NO(g) | ossido d'azoto | + 21,6 |
| $1/2 \text{N}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)}$ | $\text{NO}_2\text{(g)}$ | ipoazotide | + 8,1 |
| $1/2 \text{N}_2\text{(g)} + 3/2 \text{H}_2\text{(g)}$ | $\text{NH}_3\text{(g)}$ | ammoniaca | - 11,0 |
| $\text{C(s)} + 1/2 \text{O}_2\text{(g)}$ | CO(g) | ossido di carbonio | - 26,4 |
| $\text{C(s)} + \text{O}_2\text{(g)}$ | $\text{CO}_2\text{(g)}$ | anidride carbonica | - 94,0 |
| $\text{C(s)} + 2 \text{H}_2\text{(g)}$ | $\text{CH}_4\text{(g)}$ | metano | - 17,8 |
| $2 \text{C(s)} + 3 \text{H}_2\text{(g)}$ | $\text{C}_2\text{H}_6\text{(g)}$ | etano | - 20,2 |
| $3 \text{C(s)} + 4 \text{H}_2\text{(g)}$ | $\text{C}_3\text{H}_8\text{(g)}$ | propano | - 24,8 |
| $1/2 \text{H}_2\text{(g)} + 1/2 \text{I}_2 \text{(g)}$ | HI(g) | acido iodidrico | + 6,2 |
| $\text{H}_2\text{(g)} + \text{S(s)}$ | $\text{H}_2\text{S(g)}$ | acido solfidrico | - 4,82 |

Ad esempio, nel caso della formazione del vapor acqueo:



57,8 Kcal rappresenta il calore di formazione liberato nella sintesi di una mole di H_2O .

Dall'esame della tabella, si può osservare come la maggior parte delle reazioni di formazione sono di tipo esotermico con diminuzione di ΔH .

La conoscenza del calore di formazione può essere utile anche per definire la **stabilità dei composti chimici**.

Infatti, un composto che per la sua formazione libera una elevata quantità di energia termica potrà essere decomposto, invertendo la reazione, solamente fornendogli la stessa quantità di calore; tanto maggiore è il calore richiesto e tanto maggiore è la stabilità del composto.

Possiamo perciò dire che i **composti aventi calore di formazione bassi sono generalmente instabili**; la bassa energia assorbita o sviluppata durante la loro formazione può essere facilmente ceduta o acquistata dall'ambiente.

Così l'acido solfidrico H_2S , con un calore di formazione (ΔH) - 4,82 Kcal/mole è poco stabile, per cui, a seguito di un moderato riscaldamento, si decompone facilmente.

Al contrario, l'anidride solforosa SO_2 , con un calore di formazione - 71,0 Kcal/mole, è decomposta molto difficilmente, solo a seguito di un fortissimo riscaldamento. Qualora il calore di formazione sia positivo, ossia nel caso di reazioni endotermiche, l'instabilità è ancora maggiore, dal momento che tali sostanze non incontrano grosse difficoltà nel restituire all'ambiente il calore assorbito durante la loro formazione.

Ad esempio, l'acido iodidrico HI , con calore di formazione + 6,20 Kcal/mole, si decompone già a temperatura ambientale.

Infine, se il calore di formazione è positivo e piuttosto elevato, è probabile che ci troviamo di fronte ad un esplosivo, come nel caso del fulminato di mercurio, con calore di formazione + 64 Kcal/mole.

Legge di Hess

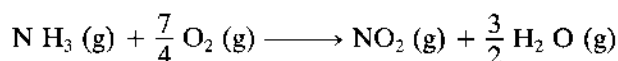
La **legge di Hess** riguarda l'additività dei calori di reazione:

Qualora una reazione sia il risultato della somma algebrica di due o più reazioni, l'entalpia complessiva è uguale alla somma algebrica delle entalpie delle reazioni semplici.

L'importanza di questa legge deriva dal fatto che, conoscendo i calori di formazione di molti composti, diventa possibile calcolare le variazioni dell'entalpia, senza eseguire la misurazione sperimentale.

Per comprendere il significato della legge di Hess, esaminiamo un caso pratico.

Consideriamo, ad esempio, l'ossidazione dell'ammoniaca N H_3 :



Poiché NH_3 , NO_2 e H_2O compaiono nella tabella dei calori di formazione, il calcolo ΔH della reazione è immediato. È infatti sufficiente sommare i

calori di formazione dei prodotti, sottraendo poi la somma dei calori di formazione dei reagenti.

Nel nostro caso:

$$\left[\Delta H \frac{\text{formazione}}{\text{di NO}_2} + \frac{3}{2} \Delta H \frac{\text{formazione}}{\text{di H}_2\text{O}} \right] - \left[\Delta H \frac{\text{formazione}}{\text{di NH}_3} \right]$$

Naturalmente in questa espressione compaiono gli stessi coefficienti presenti nella reazione bilanciata.

Sostituendo i valori numerici si ottiene:

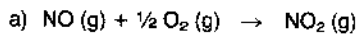
$$\Delta H = \left[8,1 + \frac{3}{2} (-57,8) \right] - [-11,0] = -67,6 \text{ Kcal}$$

L'ammoniaca per ossidazione completa libera quindi 67,6 Kcal.

In tutti i casi simili possiamo quindi usare la regola generale, che trova numerose applicazioni pratiche:

$$\Delta H = \text{somma } \Delta H \text{ dei prodotti} \\ - \text{somma } \Delta H \text{ dei reagenti}$$

ESEMPIO 1°: stabilire il calore di combustione dell'ossido d'azoto NO, secondo la reazione:



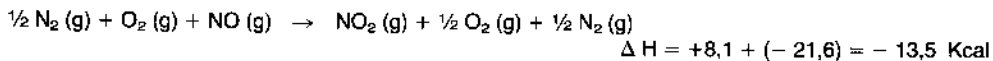
Si conoscono i seguenti calori di formazione:



Lo scambio termico della reazione a) può essere ricavato conoscendo quello delle reazioni b) e c) e applicando la legge di Hess. Infatti, dal momento che NO è il reagente della reazione a), che a noi interessa studiare, invertiamo l'andamento della reazione b). In questo caso la variazione di entalpia diventa -21,6 Kcal:



Sommando le reazioni c) e d) otteniamo:

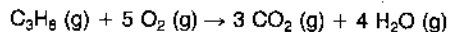


Semplificando, abbiamo la reazione a) studiata:



In conclusione la combustione dell'ossido di carbonio con formazione di ipozotite NO₂ sviluppa 13,5 Kcal.

ESEMPIO 2°: calcolare il calore svolto dalla combustione del propano C₃H₈ secondo la reazione:



Poiché C₃H₈, CO₂ e H₂O sono presenti nella tabella di pagina 192, conosciamo i loro calori di formazione, per cui è possibile calcolare direttamente il ΔH complessivo per la combustione del C₃H₈:

$$[3 \Delta H \text{ di formazione di CO}_2 + 4 \Delta H \text{ di formazione di H}_2\text{O}] - [\Delta H \text{ di formazione di C}_3\text{H}_8]$$

Sostituendo i valori numerici otteniamo:

$$\Delta H = [3 \cdot (-94) + 4 \cdot (-57,8)] - [-24,8] = -488,4 \text{ kcal}$$

Da quanto detto possiamo ricavare la regola generale:

$$\Delta H \text{ della reazione} = \text{somma } \Delta H \text{ dei prodotti} - \text{somma } \Delta H \text{ dei reagenti}$$

Il valore di ΔG può essere calcolato con la semplice relazione:

$$\Delta G = -2,30 RT \log Kp$$

dove 2,30 è un fattore di conversione fra i logaritmi naturali e quelli decimali, R la costante dei gas, T la temperatura assoluta e Kp la costante d'equilibrio in funzione delle pressioni parziali.

Entropia

Moltissime osservazioni, come lo sciogliersi di un soluto nel suo solvente, il mescolamento dei gas, l'evaporazione di un liquido, etc., ci consentono di affermare che **le trasformazioni spontanee avvengono nel senso che determina un aumento del grado di disordine.**

Infatti, in una soluzione gli ioni o le molecole vagano disordinatamente nel solvente, mentre erano organizzate in una struttura solida più o meno regolare; i gas possiedono un grado di disordine superiore a quello dei liquidi (evaporazione) e allo stesso modo due gas si mescolano spontaneamente con un grado di disordine superiore a quello iniziale.

In termodinamica il grado di disordine di un sistema è detto **entropia** ed è indicato con S , mentre le variazioni di entropia sono indicate con ΔS : un sistema disordinato possiede quindi più entropia di uno ordinato.

Ricordando le considerazioni precedenti, **un sistema tende a trasformarsi spontaneamente nel senso che determina un aumento di entropia.** In breve, in una trasformazione spontanea:

$$\Delta S > 0$$

Energia libera

L'energia che il sistema può fornire, durante una sua trasformazione, per compiere un lavoro utile, è definita energia libera.

L'energia libera, indicata con ΔG è misurata a pressione costante e si esprime nel modo seguente:

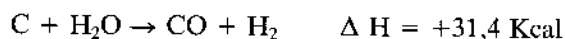
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Dove ΔH è l'entalpia e $T \Delta S$ è il prodotto della temperatura assoluta, alla quale si svolge il processo in esame, per l'entropia. Praticamente $T \Delta S$ rappresenta la **frazione di energia non disponibile**; potremmo dire che l'energia termica ΔH non può essere integralmente trasformata in lavoro ΔG per la perdita di una certa frazione di energia, la quale provoca l'aumento del grado di disordine del sistema.

Previsione delle reazioni

Secondo il **principio di Thomsen**, una reazione si realizza tanto più facilmente quanto più elevata è l'energia termica (calore) liberata.

Tuttavia, anche se in molti casi questo principio è direttamente verificabile, in natura avvengono spontaneamente reazioni senza alcuna variazione termica (reazioni atermiche) e altre che addirittura comportano un assorbimento di calore (reazioni endotermiche), come nel caso della formazione del gas d'acqua, che si realizza per contatto del vapor acqueo sul carbone rovente con assorbimento di 31,4 Kcal/mole:



In questo caso l'energia dei prodotti (ossido di carbonio e idrogeno) è superiore a quella dei reagenti (carbonio e acqua), per cui la reazione comporta un assorbimento di calore dall'ambiente esterno.

Pertanto, lo sviluppo di calore, o meglio la diminuzione di ΔH , non è un criterio sufficiente per decidere se una certa reazione può realizzarsi spontaneamente.

Oggi però siamo in grado di dare una risposta razionale e pienamente soddisfacente al nostro problema grazie all'energia libera.

Infatti, il calcolo dell'energia libera ci permette di prevedere quali trasformazioni, a temperatura e pressione costante, possono realizzarsi spontaneamente.

Riconsideriamo a questo proposito l'espressione:

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

Si può dimostrare che in un **processo spontaneo l'energia libera diminuisce**, sino a raggiungere un valore minimo.

Di conseguenza possiamo senz'altro dire che in un processo spontaneo si deve verificare la condizione:

$$\Delta G < 0$$

Raggiunto il valore minimo dell'energia libera, il sistema ha raggiunto contemporaneamente il suo stato di equilibrio, il quale si mantiene inalterato se non mutano le condizioni ambientali, ossia la temperatura e la pressione.

A questo punto siamo in grado di studiare con precisione quali sono le condizioni che determinano l'andamento di una reazione.

Nell'espressione dell'energia libera compare il fattore $T \Delta S$; ricordando quanto è stato detto a proposito delle variazioni di entropia, ossia che essa, in un processo spontaneo, aumenta sempre (per cui $\Delta S > 0$), è facile dedurre che il prodotto $T \Delta S$ è maggiore di zero e, per la presenza del segno meno davanti ad esso:

$$- T \Delta S < 0$$

La variazione di entalpia ΔH può essere negativa, nel caso di un processo esotermico, o positiva, in uno endotermico.

Tuttavia, osserviamo ancora come la maggior parte delle reazioni spontanee avvengano con sviluppo di calore, ossia con diminuzione di ΔH .

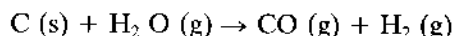
Poiché ΔG deve diminuire, assumendo cioè valori negativi, è evidente che in una reazione che svolge molto calore, con ΔH molto negativo, la condizione $\Delta G < 0$ è facilmente realizzabile, con la conferma del principio di Thomsen.

Se, invece, la reazione è endotermica, ΔH è positivo e il processo è spontaneo solamente nel caso in cui $-T \Delta S$ assuma un valore sufficientemente elevato da superare quello di ΔH , in modo che ΔG sia ancora negativo.

In pratica, né ΔH né $T \Delta S$ sono sufficienti da soli per stabilire la spontaneità di una reazione chimica, ma il processo è realizzabile solo quando la loro differenza è negativa.

Osservando ancora l'espressione di ΔG , è importante notare come la temperatura alla quale si svolge il processo assume un valore determinante, infatti, con l'aumento di T cresce anche il prodotto $T \Delta S$.

Un esempio significativo è rappresentato dalla formazione del gas d'acqua, già visto in precedenza:



Operando a 727°C , ossia a 1000 K , ΔH è uguale a $+31,4\text{ Kcal/mole}$ e ΔS vale $0,032\text{ Kcal/mole}$, per cui:

$$\Delta G = 31,4 - 1000 (0,032) = -0,6\text{ Kcal/mole}$$

Dal momento che ΔG è negativo, possiamo dire che, a 727°C , il processo è spontaneo.

Considerando la stessa reazione a 25°C , il processo non è più realizzabile spontaneamente. Infatti, rimanendo inalterati i valori di ΔH e ΔS , praticamente indipendenti dalla temperatura, ΔG assume il seguente valore:

$$\Delta G = 31,4 - 298 (0,032) = +21,9\text{ Kcal/mole}$$

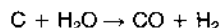
In questo caso $\Delta G > 0$ e, di conseguenza, il processo non si realizza spontaneamente. Allo stesso modo, studiando la trasformazione del ghiaccio in acqua, dobbiamo precisare prima di tutto che essa è endotermica, per cui al di sotto dei 0°C non si realizza.

Tuttavia, oltre tale temperatura, aumenta anche $T \Delta S$, che assume un valore superiore a quello di ΔH , in modo che il processo diventa spontaneo.

Infine, anche quando un solido si scioglie in un certo solvente, esistono due fattori in contrapposizione: il solido tende a sciogliersi, aumentando lo stato di disordine e l'entropia e, contemporaneamente, a precipitare dalla soluzione per diminuire l'energia del sistema, con valori positivi di ΔH . Si ricordi, infatti, che il processo di solubilizzazione è endotermico.

Pertanto, si effettua, in prevalenza, o la solubilizzazione o la precipitazione, in dipendenza della temperatura, il cui aumento determina, come detto più volte, un contemporaneo aumento del prodotto $T \Delta S$.

ESEMPIO 3°: il carbone reagisce con il vapor acqueo formando ossido di carbonio:



Sapendo che ΔH è uguale a $+31,4\text{ Kcal}$ e $\Delta S = 0,032\text{ Kcal/mole}$, studiare l'andamento della reazione operando a 727°C e a 25°C .

Quando la reazione è spontanea?