

13 . L'ENERGIA NELLE TRASFORMAZIONI FISICHE E CHIMICHE

13.1. Calore e temperatura

R. Un telecronista accennava ad un «calore di 35 gradi». Che cosa significa?

D. *Calore e temperatura* vengono spesso confusi. Nel XVIII secolo fu chiamato *calorico* un ipotetico fluido «libero» oppure «legato» alle sostanze chimiche. Successivamente, il *calore* fu identificato con l'energia interna.

Il **calore** viene attualmente inteso come energia scambiata in funzione della temperatura e la sua unità di misura SI è il *joule*. L'unità fuori SI del calore ancora usata è la *kilocaloria* (kcal), quantità di calore necessaria per innalzare di 1 °C, in determinate condizioni, la temperatura di 1 kg di acqua

$$1 \text{ kcal} \approx 4,19 \text{ kJ} \quad 1 \text{ kJ} \approx 0,24 \text{ kcal.}$$

Esempio. Le «calorie» di cui si parla in dietetica sono kilocalorie; su alcune confezioni di alimenti il valore energetico è riportato più correttamente in kilojoule.

Su una confezione di latte si può leggere: «Valore medio per 100 ml: 47 kcal». Calcoli il valore calorico medio in kilojoule/100 ml.

R. $47 \text{ kcal} \times 4,19 \approx 197 \text{ kJ}$

D. La **temperatura**, secondo la definizione del fisico inglese J.C. Maxwell, è «l' *indice* dello stato termico di un oggetto, che descrive la sua attitudine a scambiare calore con altri oggetti». *Indice di stato* come lo è - per usare un paragone dovuto a Tommaso Jervis - «la cifra scritta su quel foglietto di carta che è la banconota, indice dello stato della riserva aurea di copertura che viene (o dovrebbe venire) conservata nei forzieri della banca di emissione».

L'unità di misura SI della temperatura è il *kelvin* (K) ma nella pratica quotidiana si continua ad usare il *grado Celsius* (°C), la cui ultima

definizione (Direttiva 1999/103/CE del 24.1.2000) è: «differenza $t = T - T_0$ tra due temperature termodinamiche T e T_0 con $T_0 = 273,15 \text{ K}$ ».

Il *kelvin* (K) (e non *grado kelvin*, °K, come si diceva un tempo) è l'unità di misura SI della temperatura, 1/100 dell'intervallo tra il punto di congelamento e il punto di ebollizione normali dell'acqua, posti rispettivamente uguali a 273,15 K e 373,15 K, alla pressione di 101,325 kPa.

$$\text{K} = ^\circ\text{C} + 273,15 \quad ^\circ\text{C} = \text{K} - 273,15$$

Lo zero della scala Kelvin (*zero assoluto*, in cui il volume di un gas ideale è nullo) si trova a $-273,15 \text{ }^\circ\text{C}$.

R. 20 °C si legge venti gradi centigradi?

D. No. Si legge venti gradi *Celsius*, dal nome dall'astronomo svedese Anders Celsius (1701-1744) ideatore della scala termometrica che porta il suo nome. Anche la scala delle temperature assolute (scala Kelvin) è una scala centigrada mentre la scala Réaumur, in disuso, è ottantigrada.

Una temperatura di 309 K indica uno stato febbrile?

R. Che febbre! No, 309 K equivalgono a circa $309 - 273 = 36 \text{ }^\circ\text{C}$: niente febbre.

Tab. 13/1. Confronto tra kelvin e gradi Celsius.

°C	- 273	- 173	- 73	0	+ 20	+ 25	+ 100	+ 200
K	0	100	200	273	293	298	373	473

D. Nei Paesi anglosassoni è ancora usata la scala *Fahrenheit* (°F).

$$1^\circ\text{F} = 9/5 \text{ }^\circ\text{C} + 32 \quad 1 \text{ }^\circ\text{C} = 5/9 (^\circ\text{F} - 32)$$

- Ora calcoli: a) A quanti kelvin equivale una temperatura di $-50 \text{ }^\circ\text{C}$?
 b) A quanti gradi Celsius equivale una temperatura di 4 K?
 c) A quanti gradi Celsius e a quanti kelvin equivale una temperatura di $212 \text{ }^\circ\text{F}$?

R. a) $-50\text{ }^{\circ}\text{C} + 273 = 223\text{ K}$ b) $4\text{K} - 273 = -269\text{ }^{\circ}\text{C}$
 c) $5/9 (212\text{ }^{\circ}\text{F} - 32) = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ $100\text{ }^{\circ}\text{C} + 273 = 373\text{ K}$

Tab. 13/2. Fattori di conversione tra unità di misura della temperatura

	K	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{F}$
K	1	$\text{K} - 273,15$	$1,8\text{ K} - 459,4$
$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C} - 273,15$	1	$1,8\text{ }^{\circ}\text{C} + 32$
$^{\circ}\text{F}$	$0,556\text{ }^{\circ}\text{F} + 255,3$	$0,556\text{ }^{\circ}\text{F} - 17,8$	1

13.2. Energia interna (U)

D. L'energia interna è l'energia cinetica di un sistema dovuta ai movimenti degli atomi, delle molecole o degli ioni che lo compongono. L'energia interna non è misurabile ma si possono misurare le sue variazioni $\pm \Delta U$. Quando U aumenta ($+\Delta U$) il sistema *acquista* energia dall'interno (trasformazione *endoergica*); quando U diminuisce ($-\Delta U$) il sistema *cede* energia all'interno (trasformazione *esoergica*).

I prefissi *endo-* ed *eso-* derivano dal gr. *éndon*, dentro, interno e *éxo*, fuori, esterno.

R. Vi è un rapporto tra temperatura ed energia interna di un oggetto?

D. Sì. La variazione della temperatura di un sistema è una misura della variazione dell'energia cinetica interna media, essendo le due grandezze direttamente proporzionali secondo l'equazione $E_c = 3/2 k T$, dove T è la temperatura (in kelvin) e k una costante universale, la *costante di Boltzmann* ($k = 1,380\ 662 \cdot 10^{-23}\text{ J/K}$).

Dall'energia interna media E_c di un sistema ($E_c = m v^2 / 2 = 3 k T / 2$) è possibile calcolare la velocità media v delle molecole o degli atomi, conoscendo la loro massa m : $v = \sqrt{3 k T / m}$.

Calcoli la velocità media delle molecole di idrogeno (il gas più leggero, $m = 3,34 \cdot 10^{-27}\text{ kg}$) e dell'ossigeno (più pesante, $m = 5,32 \cdot 10^{-27}\text{ kg}$) alla temperatura di $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$$\mathbf{R.} \quad v_{idr.} = \frac{\sqrt{3 \times 1,38 \cdot 10^{-23} (273+20) \text{ K}}}{3,34 \cdot 10^{-27} \text{ kg}} = 1905 \text{ m/s} \quad v_{oss.} = 478 \text{ m/s}$$

Le molecole più leggere sono le più veloci.

D. La variazione di energia interna ΔU di un sistema è la somma algebrica del calore $+ Q$ fornito al sistema (o $- Q$ ceduto dal sistema) e del lavoro $+ L$ fornito al sistema (o $- L$ compiuto dal sistema).

Un gas può subire una trasformazione *isobara* (a pressione costante), *isocora* (a volume costante), *isoterma* (a temperatura costante), *adiabatica* (quando non può scambiare calore con l'intorno).

I prefissi *iso-* e *bar-* e i suffissi *-coro*, *-cora*, derivano dal gr. *ísos*, uguale; *báros*, peso; *chora*, volume; *adiabatico* deriva dal gr. *adiábatos*, impenetrabile.

* *Trasformazione isobara.* Un gas contenuto in un recipiente munito di pistone, quindi sottoposto ad una *pressione costante*, può produrre lavoro; l'intorno può compiere un lavoro su di esso. L'energia interna è

$$\Delta U = Q_p + L$$

dove Q_p è il calore ceduto o assorbito a pressione costante.

Esempi. Un sistema costituito da un cilindro munito di pistone contenente una certa quantità di gas viene riscaldato assorbendo calore dall'intorno per 100 kJ; contemporaneamente, sul pistone viene esercitata una forza che, abbassando il pistone, si traduce in un lavoro di 20 kJ compiuto dall'intorno *sul* sistema. Per calcolare la variazione dell'energia interna del sistema, poiché Q e L sono entrambi positivi, si farà

$$\Delta U = Q_p + L = 100 + 20 = +120 \text{ kJ.}$$

In un sistema costituito da un cilindro munito di pistone avviene una reazione chimica con produzione di calore e di un gas che provoca l'innalzamento del pistone; il sistema cede calore all'intorno per 100 kJ e compie un lavoro di 20 kJ. Calcoli la variazione dell'energia interna del sistema.

R. Q e L sono entrambi negativi per cui $\Delta U = -Q - L = -100 - 20 = -120$ kJ.

D. Proseguiamo. Il lavoro compiuto o assorbito da un gas è a sua volta il prodotto

$$L = p \times \Delta V \quad \text{ovvero} \quad L = \Delta n R T$$

dove p è la pressione, ΔV è la differenza tra il volume iniziale ed il volume finale, Δn la variazione del numero di moli, R la costante universale dei gas (la incontreremo più avanti) e T la temperatura.

Esempio. Il lavoro, espresso in kilojoule, prodotto da un gas che, alla pressione costante di 5 atm, si espande da 2 a 12 l è

$$L = p \times \Delta V = (5 \times 101\,325) \text{ Pa} \times 0,01 \text{ m}^3 = 5066 \text{ J} = 5,1 \text{ kJ}$$

Calcoli ora la variazione dell'energia interna quando: a) Un gas contenuto in un cilindro munito di pistone cede calore all'intorno per 100 kJ e una forza esterna abbassa il pistone producendo un lavoro sul sistema di 20 kJ.

b) Un gas contenuto in un cilindro munito di pistone viene riscaldato dall'esterno e si espande alzando il pistone producendo un lavoro di 20 kJ.

$$\mathbf{R.} \quad \text{a) } - Q + L = - 100 + 20 = - 80 \text{ kJ.} \quad \text{b) } + Q - L = + 100 - 20 = + 80 \text{ kJ.}$$

D. Ora risponda. In una trasformazione eseguita in un cilindro munito di pistone esercitante su un gas una pressione costante di 2 atm, il volume aumenta da 2 l a 3,6 l. L'energia interna aumenta o diminuisce? Il lavoro viene prodotto o assorbito dal sistema? Calcoli il lavoro e ...attenzione alle unità di misura.

R. L'energia interna del gas diminuisce perchè il gas, espandendosi, per vincere la pressione del pistone deve compiere un lavoro

$$(3,6 - 2) \text{ l} = 1,6 \text{ l} = 0,0016 \text{ m}^3$$

$$W = p \Delta V = 2 (101\,325) \text{ Pa} \times 0,0016 \text{ m}^3 = 324 \text{ J}$$

D. * *Trasformazione isocora.* Per un gas contenuto in un recipiente chiuso, quindi a *volume costante*, tanto il sistema quanto l'intorno non producono lavoro per cui $L = 0$. Il calore Q_V assorbito (o ceduto) dal sistema si traduce in un aumento (o in una diminuzione) della sua energia interna

$$\Delta U = Q_V$$

Una massa di gas contenuta in un recipiente chiuso viene raffreddata con acqua, la quale sottrae al gas 50 kcal. Come varia l'energia interna del gas?

R. L'energia interna diminuisce di 50 kcal.

D. * *Trasformazione isoterma.* Nelle trasformazioni a *temperatura costante* il sistema può produrre lavoro (o l'intorno può compiere un lavoro sul sistema) ma l'energia interna non varia ($\Delta U = 0$). Il calore Q_t assorbito o ceduto dal sistema si traduce in lavoro L

$$Q_t = L$$

* *Trasformazione adiabatica.* Nelle trasformazioni in cui non si ha scambio di calore tra il sistema e l'intorno, $Q = 0$ e $\Delta U + W = 0$.

Esempio. Quando si comprime adiabaticamente un gas, il lavoro compiuto sul sistema aumenta la sua energia interna ed il gas si riscalda. Viceversa, l'espansione adiabatica provoca una diminuzione della energia interna e quindi della temperatura del gas.

13.3. Entalpia (H)

D. L'entalpia (dal gr. *enthálpein*, riscaldare) è il calore Q_p prodotto o assorbito da un sistema in una trasformazione fisica o chimica a *pressione costante*

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

Come per l'energia interna, nelle trasformazioni *esotermiche* (sviluppo di calore) l'entalpia di un sistema *diminuisce* ($-\Delta H$); nelle trasformazioni *endotermiche* (assorbimento di calore) l'entalpia del sistema *aumenta* ($+\Delta H$).

Mi dica: quale è l'unità di misura dell'entalpia?

R. Quella dell'energia, il joule.

D. La variazione di entalpia durante una trasformazione è dovuta in gran parte alle differenti entalpie di legame (le incontreremo più avanti) delle sostanze prima e dopo la trasformazione. La variazione di entalpia di una trasformazione fisica o chimica dipende dalla temperatura, dalla pressione, dallo stato di aggregazione e dello stato allotropico delle sostanze coinvolte. Lo stato di aggregazione o il tipo di allotropo devono essere sempre indicati in pedice alle formule (*s*, solido; *l*, liquido, *g*, gas; *aq*, in soluzione acquosa; *romb.*, rombico; *monoc.*, monoclino, ecc.). Nei calcoli, i cui risultati sono necessariamente approssimati per le difficoltà che si incontrano nelle misurazioni, le sostanze sono considerate per convenzione nel loro *stato standard*, alla temperatura di 298 K (25 °C) ed alla pressione di 101,325 kPa (1 atm). In questo caso l'entalpia viene rappresentata con il simbolo H° .

Per una stessa quantità di sostanza, la variazione di entalpia durante una reazione chimica è in genere superiore a quella che si verifica in una trasformazione fisica.

Esempio. Per portare una mole di acqua da 0 °C a 100°C occorrono 1,8 kcal mentre per decomporre una mole di acqua in idrogeno e ossigeno occorrono ben 68,4 kcal.

* *Entalpia molare di formazione (H_f)*. E' la variazione di entalpia che si verifica durante la reazione di formazione, vera o supposta, di 1 mol di sostanza, in un determinato stato di aggregazione o allotropico. L'unità di misura SI è il *joule alla mole* (J/mol); unità non SI è la *kilocaloria alla mole* (kcal/mol).

L'entalpia molare standard di formazione degli elementi, nel loro stato allotropico più stabile (es. arsenico grigio, carbonio grafite, fosforo bianco, selenio grigio, stagno bianco, zolfo rombico, bromo liquido, mercurio liquido) è $H_f^0 = 0$.

Tab. 13/3. Entalpie molari standard di formazione di alcuni elementi chimici (kJ/mol).

	H_f		H_f		H_f		H_f
fosforo bianco	0	ossigeno O ₂	0	grafite	0	bromo liq.	0
fosforo rosso	- 18	monoossigeno O	+ 249	diamante	+ 2	bromo vap.	+ 31
fosforo nero	- 39	ozono O ₃	+ 143				

Tab. 13/4. Entalpie molari standard di formazione di alcuni composti chimici.

<i>composti esotermici</i>	<i>kJ/mol</i>	<i>composti endotermici</i>	<i>kJ/mol</i>
ossido di carbonio CO(g)	- 111	benzene C ₆ H ₆ (g)	+ 83
diossido di carbonio CO ₂ (g)	- 393	etino C ₂ H ₂ (g)	+ 227

Risponda ora al QSM: Nella reazione tra 2 mol di H₂(g) e 1 mol di O₂(g), in cui si formano 2 mol di H₂O(g), si sviluppano 484 kJ. L'entalpia di formazione di H₂O(g) è: a) + 484 kJ. b) - 484 kJ. c) + 242 kJ. d) - 242 kJ.

R. La risposta esatta è d); per ogni mole sono $- 484/2 = - 242$ kJ.

D. * *Entalpia di legame (H_l)*. E' l'entalpia richiesta per allontanare a distanza infinita gli atomi costituenti una molecola e quindi è l'entalpia sviluppata quando gli atomi si combinano. La rottura di una molecola nei suoi atomi è endoergica (+ H_l) mentre la formazione di una molecola è esoergica (- H_l). Quando due atomi A e B si avvicinano, l'energia totale del sistema (nucleo ed elettroni) diminuisce fino ad un valore minimo corrispondente alla distanza internucleare del composto stabile. L'ulteriore avvicinamento aumenta fortemente l'energia per le intense forze di repulsione dei due nuclei.

Esempio. L'entalpia del legame F—F è H_l = 159 kJ/mol. Ciò significa che, per rompere il legame tra due atomi di fluoro, occorre fornire al sistema 159 kJ per una mole di legami (6·10²³ legami) mentre nella formazione di una mole di fluoro dai due atomi si liberano 159 kJ.

Per le molecole *diatomiche* dei composti, generalmente, i valori dell'entalpia di legame e dell'entalpia di formazione sono tanto più lontani quanto più è forte la differenza tra le loro elettronegatività.

Tab. 13/6. Entalpie molari medie di legame a 25 °C (kJ/mol)

	Br	C	Cl	F	H	I	N	O	P	S	Si
Br	193	285	219	249	366	178		234	264	218	325
C	285	348	339	489	413	218	305	358	264	272	285
Cl	219	339	242	253	431	211	192	208	322	271	397
F	249	489	253	159	567	289	278	193	503	327	586
H	366	413	431	567	436	298	391	463	322	367	318
I	178	218	211	280	298	151		234	184		234
N		305	192	278	391		163	201			
O	234	358	208	193	463	234	201	146	335		451

P	264	264	322	503	322	184	335	172		
S	218	272	271	327	367				255	293
Si	325	285	397	586	318	234	451		293	176

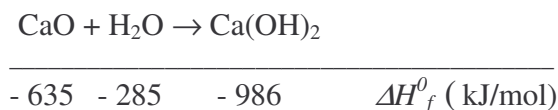
C=C	614	C=O	745	N=O	607
C≡C	839	C=S	536	O=O	498
C≡N	891	N=N	418		

13.4. Legge di Hess - Entalpia di una reazione chimica

D. Nel 1840, il chimico russo Germain I. Hess (1806-1850) enunciò la *legge di additività dei calori di trasformazione*, derivante dalla legge di conservazione dell' energia: «L'effetto termico che accompagna una trasformazione dipende soltanto dagli stati iniziali e finali del sistema, essendo indipendente dagli stati intermedi». Ne deriva che la variazione di *entalpia di una reazione chimica* ΔH_r (e anche di una sequenza di reazioni) è la differenza tra la somma delle entalpie di formazione ΔH dei prodotti e la somma delle entalpie di formazione dei reagenti

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_{prodotti} - \sum \Delta H_{reagenti}$$

Esempio. Un tempo, prima che venisse in commercio la *calce idrata* ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, idrossido di calcio), i muratori «spegnevano» la calce «viva» (CaO) con acqua e dovevano proteggersi dagli spruzzi corrosivi dovuti al forte sviluppo di calore. Calcoli, dai seguenti dati, la quantità di calore, *in kilocalorie*, sviluppata nello «spegnimento» di 1 kg di ossido di calcio ($\text{CaO} = 56$). Le entalpie standard di formazione sono indicate sotto le formule.



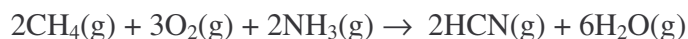
R. $\Delta H_r^0 = [- 986] - [- 635 - 285] = - 66 \text{ KJ}$

- 66 / 4,19 = - 15,7 kcal per ogni mole di CaO

- 15 700 / 56 = - 280 kcal per ogni kilogrammo di CaO

D. Come vede, la reazione è esotermica.

Calcoli ora l'entalpia standard della seguente reazione (un metodo industriale per produrre acido cianidrico); le entalpie standard di formazione dei reagenti e dei prodotti sono indicate sotto le formule

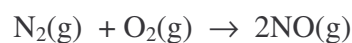


- 75	0	- 46	- 135	- 242	ΔH_f^0 (kJ/mol)
------	---	------	-------	-------	-------------------------

R. $\Delta H_r^0 = [2 (-135) + 6 (-242)] - [2 (-75) + 2 (-46)] = -1480 \text{ kJ}$

D. Anche questa reazione è esotermica. Proseguiamo. Quando si conosce l'entalpia di una reazione, applicando la legge di Hess è possibile calcolare - se non è determinabile sperimentalmente - l'entalpia di formazione di un reagente, o di un prodotto.

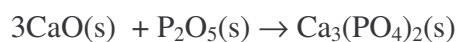
Esempio. E' possibile calcolare l'entalpia standard di formazione dell'ossido di azoto (NO) conoscendo l'entalpia standard della reazione ($\Delta H_r^0 = 180 \text{ kJ/mol}$).



0	0	x	ΔH_f^0 (kJ/mol)
---	---	---	-------------------------

Per NO: $\Delta H_f^0 = 180 / 2 = 90 \text{ kJ/mol}$

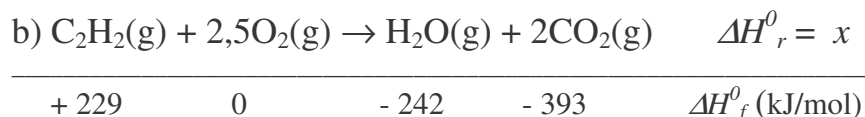
Adesso calcoli lei l'entalpia standard di formazione del calcio fosfato conoscendo le entalpie standard di formazione dell'ossido di calcio, dell'anidride fosforica e della reazione ($\Delta H_r^0 = -739 \text{ kJ}$)



- 635	- 1504	x	ΔH_f^0 (kJ/mol)
-------	--------	---	-------------------------

R. $x - [3 (-635) - 1504] = -739 \quad x = -4148 \text{ kJ/mol}$

D. Ora, con i dati seguenti, stabilisca se è più calorifica: a) la fiamma ossidrica. b) La fiamma ossiacetilenica.



- R.** a) 1 mol di idrogeno, bruciando, produce 242 kJ.
 b) Calcolo l'energia prodotta da 1 mol di acetilene

$$x = [- 242 + 2(- 393)] - 229 = - 1257 \text{ kJ}$$

A parità di moli la fiamma ossiacetilenica è circa cinque volte più calorifica della fiamma ossidrica poiché $1257 / 242 \approx 5 \text{ kJ}$.

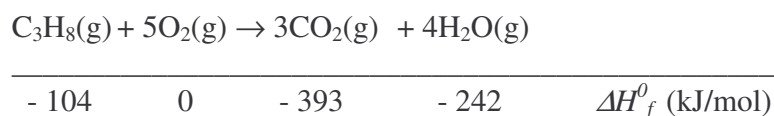
D. L' *entalpia di trasformazione allotropica* ($H_{t.a.}$) è la variazione di entalpia che si verifica durante la trasformazione di 1 mol di sostanza in una forma allotropica diversa.

13.5. Entalpia di combustione (H_c)

La combustione è una reazione esotermica ($-\Delta H$) tra una sostanza combustibile e una sostanza comburente; nella maggior parte dei casi il comburente è l'ossigeno dell'aria. Svilupperemo l'argomento quando parleremo delle reazioni di ossidoriduzione.

L'*entalpia molare di combustione* è la diminuzione di entalpia (quindi lo sviluppo di calore) che si verifica nella combustione completa di 1 mol di combustibile in eccesso di comburente. Si esprime quindi in kilojoule alla mole (kJ/mol).

L'entalpia molare standard di combustione in ossigeno del propano (C_3H_8), quando l'acqua prodotta è allo stato liquido, è $- 2220 \text{ kJ/mol}$. Dai seguenti dati



calcoli l'entalpia di combustione *quando l'acqua prodotta è allo stato di vapore*.

$$\mathbf{R.} \quad \Delta H_c^0 = [4 (-242) + 3 (-393)] - (-104) = -2043 \text{ kJ} < -2220 \text{ kJ}$$

D. Come vede, quando l'acqua è allo stato di vapore si sviluppa meno calore di quando l'acqua è allo stato liquido; ciò è dovuto al calore di condensazione del vapor d'acqua, che si somma al calore di combustione del propano, come vedremo più avanti.

13.6. Potere calorifico (*pc*)

D. In senso stretto, i *combustibili* sono sostanze che in aria bruciano sviluppando una quantità di calore economicamente utilizzabile.

Per i combustibili di cui non si conosce la composizione chimica (carboni, benzine, oli minerali, gas combustibili), non potendosi calcolare l'entalpia molare di combustione, il calore sviluppato viene espresso dal *potere calorifico (pc)* quantità di calore (in kJ o in kcal) sviluppata nella combustione completa di 1 kg di combustibile solido o liquido (o di 1 m³ di combustibile gassoso) quando i prodotti della combustione sono acqua e diossido di carbonio.

Nella determinazione sperimentale del potere calorifico, al termine della combustione l'acqua si trova allo stato liquido ed il valore misurato è detto *potere calorifico superiore (pc_{sup})*. Nella pratica industriale l'acqua prodotta è invece allo stato di vapore ed il valore del potere calorifico è più basso, da cui il nome di *potere calorifico inferiore (pc_{inf})*. La differenza è dovuta al calore sviluppato nella condensazione del vapor d'acqua, come vedremo più avanti.

R. Come si determina il potere calorifico?

D. Per i solidi e i liquidi si usa il *calorimetro di Mahler-Berthelot-Kroeher*, in cui si misura l'innalzamento di temperatura di una quantità nota di acqua prodotta nella combustione in ossigeno di una massa nota di combustibile; la combustione avviene sotto pressione in un cilindro di acciaio dalle pareti robuste (*bomba di Mahler*) e viene iniziata facendo scoccare una scintilla elettrica. Per i gas si usa il *calorimetro di Junkers*, in

cui si misura l'innalzamento di temperatura di una quantità nota di acqua, effluente in modo continuo, provocato dalla combustione di una quantità nota di gas, pure effluente in modo continuo.

Tab. 13/7. Potere calorifico superiore di alcuni combustibili.

<i>solidi e liquidi</i>	kcal/kg	<i>gassosi</i>	kcal/m ³
carboni	4600 - 7750	metano	9525
etanolo	7092	propano	22 400
cherosene	10 800 - 11 000	butano	29 000
oli comb.	10 100 - 10 300	gas misto	100 - 1300

Ora risponda al quesito: il potere calorifico superiore e inferiore del fosforo hanno lo stesso valore o valori diversi?

R. Non casco nel tranello. Quando il fosforo brucia si formeranno degli ossidi di fosforo ma non si forma vapore d'acqua; quindi, non ha senso parlare di potere calorifico superiore e inferiore.

13.7. Potere calorifico degli alimenti

D. La macchina umana, per funzionare, necessita di energia per mantenere la temperatura corporea al di sopra della temperatura ambiente, per il funzionamento dei vari organi, per compensare il lavoro speso nell'attività fisica e intellettuale. I nostri combustibili sono gli alimenti, sostanze organiche contenenti carbonio e idrogeno che «bruciano» nell'organismo. Il potere calorifico di un alimento si esprime in kilojoule, o in kilocalorie, riferiti a 100 g dell'alimento ed è particolarmente alto per le sostanze grasse e gli zuccheri.

Tab. 13/8. Potere calorifico di alcuni alimenti (kcal/100 g).

birra chiara	~ 142	pane comune	~ 1170
carne di manzo	540 ÷ 1382	prosciutto crudo	~ 1928
formaggi	1000 ÷ 1080	vino	~ 27
latte intero	~ 256	saccarosio	~ 1642
olio di oliva	~ 3770		

13.8. Calore specifico

D. Quando si fornisce la stessa quantità di calore a masse uguali di sostanze o materiali diversi, l'innalzamento di temperatura è diverso. Si definisce *calore specifico* la quantità di calore necessaria per aumentare di un 1 K (o di 1 °C, che è la stessa cosa) la temperatura di una massa unitaria di sostanza, *quando la pressione rimane costante*. Il calore specifico dipende dallo stato fisico della sostanza, dalla temperatura e dalla pressione. Il *calore specifico standard a pressione costante* (c_p^0) è la quantità di calore necessaria per aumentare di 1 K, a pressione costante, la temperatura di una massa unitaria di sostanza, considerata nel suo stato standard (25 °C e 1 atm).

Le unità di misura SI del calore specifico sono il *joule alla mole per kelvin* (J/mol·K) e il *joule al kilogrammo per kelvin* (J/kg·K); unità non SI sono la *kilocaloria alla mole per °C* (kcal/mol·°C) e la *kilocaloria al kilogrammo per °C* (kcal/kg·°C).

Il calore specifico dell'acqua liquida (75 J/mol·K) è alto rispetto a quello di molte altre sostanze (esempi: grafite, 9 J/mol·K; rame, 24 J/mol·K). L'acqua è quindi in grado di assorbire o cedere grandi quantità di calore senza forti variazioni di temperatura. Per tale motivo, oltre che per la vasta disponibilità, è usata nelle centrali termiche e in molte industrie come mezzo refrigerante.

La quantità di calore Q necessaria per portare una massa m di una sostanza o di un materiale da una temperatura t_1 ad una temperatura t_2 è

$$Q = c_p \times m \times \Delta t.$$

Provi a calcolare la quantità di calore, in kilocalorie, necessaria per portare al punto di ebollizione 200 g di acqua a 20 ° contenuti:

- In un recipiente di acciaio inox al 13 % di cromo ($c_p = 0,46 \text{ kJ/kg}\cdot\text{°C}$) avente la massa di 250 g.
- In un recipiente di alluminio ($c_p = 0,88 \text{ kJ/kg}\cdot\text{°C}$) più grande ma avente la stessa massa.

$$\mathbf{R.} \quad Q_{aq} = 0,075 \text{ kJ/kg}\cdot\text{°C} \times 0,2 \text{ kg} \times 80 \text{ °C} = 1,2 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \text{a) } Q_{inox} &= 0,46 \text{ kJ/kg}\cdot\text{°C} \times 0,25 \text{ kg} \times 80 \text{ °C} = 9,2 \text{ kJ} \\ 9,2 + 1,2 &= 10,4 \text{ kJ} / 4,19 = 2,5 \text{ kcal} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b) } Q_{Al} &= 0,88 \text{ kJ/kg} \cdot \text{C} \times 0,25 \text{ kg} \times 80 \text{ }^\circ\text{C} = 17,6 \text{ kJ} \\ 17,6 + 1,2 &= 18,8 \text{ kJ} / 4,19 = 4,5 \text{ kcal} \end{aligned}$$

D. Come vede, il recipiente di acciaio inox richiede meno calore di quello di alluminio per riscaldarsi alla stessa temperatura, avendo calore specifico più basso. L'acqua impiega tuttavia più tempo a riscaldarsi nel recipiente inox che in quello di alluminio. Ciò è dovuto alla bassa conduttività termica dell'acciaio inox mentre l'alluminio è un buon conduttore termico.

13.9. Entropia

D. In un film documentario dedicato al cosmologo Stephen W. Hawking, si vede una tazza di tè cadere da un tavolo sul pavimento, frantumandosi e spargendo il contenuto. Poi, il nastro viene proiettato in senso contrario e sullo schermo i cocci si ricompongono, il tè torna nella tazza e questa salta sul tavolo. Con voce metallica, il computer che traduce il pensiero dello scienziato muto e paralizzato recita lentamente: «Nella realtà non vedremo mai i cocci riunirsi perchè tutto, con il tempo, tende a muoversi verso il disordine: si può passare facilmente dalla tazza integra alla tazza rotta nel futuro, ma non viceversa. La tendenza verso il disordine si chiama entropia» (dal gr. *entropé*, rivolgimento).

Ha scritto Primo Levi: «"Così è la vita", benchè raramente essa venga così descritta, un derivare a suo vantaggio, un parassitare il cammino in giù dell'energia, dalla sua nobile forma solare a quella degradata di calore a bassa temperatura. Su questo cammino all'ingiù, che conduce all'equilibrio e cioè alla morte, la vita disegna un'ansa e vi si annida».

«Prima o poi tutto si scassa» - ha affermato Luciano De Crescenzo parlando dell'entropia. Definizione lapidaria.

La direzione in cui una trasformazione fisica o chimica può procedere spontaneamente dipende da due condizioni:

* La tendenza del sistema a passare ad uno stato avente energia più bassa.

* La tendenza del sistema a raggiungere uno stato di maggior disordine molecolare, atomico o ionico.

La misura di queste tendenze viene espressa dalla grandezza *entropia*. In una trasformazione reversibile, l'**entropia** (S) di un sistema è quella parte di energia che in ogni trasformazione viene «sprecata» in calore non utilizzabile. L'entropia S è definita dall'equazione

$$S = \Delta Q / T \quad \text{L' unità SI è il } \textit{joule alla mole per kelvin} \text{ (J/mol}\cdot\text{K)}$$

dove ΔQ è il calore scambiato dal sistema con l'intorno e T la temperatura assoluta del sistema all'inizio della trasformazione.

L'entropia di una sostanza allo zero assoluto (stato di ordine perfetto) è $S = 0$. E' stata calcolata l'entropia per ogni sostanza, elementi compresi. I Manuali riportano le entropie molari standard S^0 , calcolate a 25 °C e 1 atm.

Lo scienziato Isaac Asimov, noto autore di romanzi di fantascienza, ad un lettore di «Science Digest» che gli chiedeva una definizione di entropia, così rispose: «Immaginiamo nove soldati allineati su tre file; se ad un comando ognuno di loro fa un passo avanti nello stesso istante, la formazione manterrà l'ordine precedente, e così pure se i nove fanno un passo indietro, o a destra, o a sinistra. Al comando "rompete le righe", viceversa, ciascun soldato diventa libero di muoversi nella direzione da lui scelta. E' poco probabile, ma non impossibile, che tutti i nove decidano indipendentemente di fare un passo avanti. La probabilità che uno dei nove faccia un passo avanti è 1 su 4 perchè le direzioni possibili sono quattro. La probabilità che tutti i nove soldati decidano indipendentemente di fare un passo avanti è 1 su 4^9 cioè 1 su 262 144. Ora, se la probabilità di mantenere in ordine nove persone aventi soltanto quattro possibili direzioni di spostamento è così bassa, cosa avverrà in una trasformazione fisica o chimica in cui sono in gioco miliardi di atomi o molecole liberi di muoversi in più direzioni? Tutti i mutamenti naturali si svolgono nella direzione del disordine. Tutte le nostre cose vengono spostate in continuazione, ciò che

riempie le nostre case è sempre in maggior confusione, i nostri abiti si sporcano e continuamente siamo obbligati a riporre, spolverare, pulire».

Di conseguenza, l'entropia *aumenta* quando un solido fonde o sublima, quando un liquido vaporizza, quando un gas si espande, quando in una reazione chimica aumenta il numero delle moli. L'entropia *diminuisce* durante la condensazione di un gas, il brinamento di un vapore, la solidificazione di un liquido, la compressione di un gas e nelle reazioni chimiche in cui diminuisce il numero delle moli.

R. Mi può fare qualche esempio?

D. a) Nella condensazione del vapor d'acqua [$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$] l'entropia diminuisce diminuendo lo stato di disordine molecolare. Infatti, per il vapor d'acqua, $S^0 = 0,189 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$ mentre per l'acqua liquida, $S^0 = 0,070 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$.

b) Nella sublimazione dello iodio [$\text{I}_2(\text{s}) \rightarrow \text{I}_2(\text{g})$] l'entropia aumenta aumentando il disordine molecolare. Infatti, per lo iodio solido, $S^0 = 0,116 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$ mentre per i vapori di iodio $S^0 = 0,261 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$.

c) Tre molecole di etino (C_2H_2 , $S^0 = 0,201 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$) si condensano in una molecola di benzene (C_6H_6 , $S^0 = 0,269 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$): $3\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$; il numero di molecole diminuisce da 3 a 1 e l'entropia diminuisce da $3 \times 0,201 = 0,603 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$ a $0,269 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$.

d) Consideriamo la reazione: $\text{H}_2(\text{g}) + 0,5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. Per l'idrogeno $S^0 = 0,131 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$; per l'ossigeno, $S^0 = 0,205 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$; per il vapor d'acqua, $S^0 = 0,189 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$. Il numero delle molecole diminuisce da 1,5 a 1 e l'entropia diventa $0,189 - (0,131 + 0,5 \times 0,205) = -0,445 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$.

e) Consideriamo la reazione: $\text{H}_2(\text{g}) + 0,5\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. La diminuzione di entropia ora è maggiore perchè il vapor d'acqua si è condensato; poichè per l'acqua liquida, $S^0 = 0,070 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$: $0,070 - (0,131 + 0,5 \times 0,205) = 0,163 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$.

f) Consideriamo la reazione: $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{N}_2\text{O}(\text{g})$. Da 1 mol di ammonio nitrato ($S^0 = 0,151 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$) si formano 3 mol di sostanze gassose (per $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $S^0 = 0,189 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$ e per l'ossido di diazoto, $S^0 = 0,220 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$), quindi l'entropia aumenta tanto per il passaggio da solido a gas quanto per l'aumento del numero di moli: $(2 \times 0,189 + 0,220) - 0,151 = 0,447 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$.

13.10. Energia libera di Gibbs (G).

D. L'*energia libera di Gibbs* è una grandezza che lega l'entalpia H all'entropia S

$G = H - T S$ L'unità di misura SI è il *joule* (J)

L' *energia libera di Gibbs standard di formazione* (ΔG_f^0) è la variazione dell' energia libera nella formazione, vera o presunta, di 1 mol di una sostanza considerata nel suo stato standard. Come l'entalpia, l'energia libera di Gibbs di un elemento, nella sua forma più stabile, è $\Delta G_f^0 = 0$.

Alcuni valori. Fosforo bianco, 0; fosforo rosso, - 12 J; ossigeno (O₂), 0; monoossigeno (O), 232 J; ozono (O₃) , 163 J.

Una trasformazione fisica o chimica può procedere spontaneamente quando l'energia libera di Gibbs *diminuisce*, cioè quando ΔG è negativa. Il calcolo dell'energia libera di Gibbs di una reazione chimica permette di prevederne il decorso, *a prescindere dalla sua velocità*.

Quando in una reazione intervengono gas e la pressione è diversa da quella atmosferica, le previsioni non sono più attendibili.

Esempio. Nell'idrolisi del saccarosio a glucosio e fruttosio ($C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2C_6H_{12}O_6$) l'energia libera di Gibbs diminuisce quindi è possibile che la reazione avvenga spontaneamente. Tuttavia, una soluzione acquosa di saccarosio può rimanere intatta per un tempo indefinito senza che avvenga l'idrolisi, possibile ma lentissima. Diventa realizzabile, come vedremo, soltanto in presenza di catalizzatori.

Per il calcolo dell'energia libera di Gibbs scambiata in una reazione ad una temperatura T diversa dalla temperatura standard (25 °C), anche i valori di H e S dovrebbero essere quelli misurati alla temperatura T . In pratica, poichè le variazioni dell'entalpia e dell'entropia con la temperatura non sono molto elevate in un intervallo non troppo ampio, si possono usare le entalpie e le entropie standard riportate sui Manuali.

A lei, ora. Preveda se è possibile la reazione tra ossido di calcio e alluminio quando i prodotti sono ossido di alluminio e calcio. Per CaO, $\Delta G_f^0 = - 604$ kJ/mol; per Al₂O₃, $\Delta G_f^0 = - 1582$ kJ/mol.

R. Calcolo ΔG della reazione: $3Ca + Al_2O_3 \rightarrow 3CaO + 2Al$:

$\Delta G = -1582 - 3(-604) = +230$ kJ. Questa reazione non può avvenire.

D. Preveda ora se è possibile la reazione tra ossido di ferro(III) e alluminio quando i prodotti sono ossido di alluminio e ferro. Per Fe_2O_3 , $\Delta G_f^0 = -742$ kJ/mol; per Al_2O_3 , $\Delta G_f^0 = -1582$ kJ/mol.

R. Calcolo ΔG della reazione $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$: $\Delta G = -1582 - (-742) = -840$ kJ. La reazione è possibile.

D. La miscela di alluminio con ossido di ferro si chiama *termite* e le due sostanze reagiscono sviluppando tanto calore da fondere il ferro; per questo motivo, la termite era usata per saldare le rotaie ferroviarie in loco.

Il segno positivo o negativo di ΔG è legato ai segni di ΔH e ΔS per cui si possono presentare quattro casi (tab. 13/10).

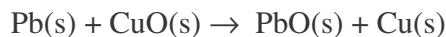
Tab.13/9. Energia libera e reazioni chimiche

<i>H</i>	<i>S</i>	<i>G</i>	<i>La reazione è termodinamicamente</i>
-	+	-	possibile a qualsiasi temperatura
+	-	+	impossibile a qualsiasi temperatura
+	+	±	possibile a temperatura sufficientemente alta
-	-	±	possibile a temperatura sufficientemente bassa

* 1° caso. ΔH negativa e ΔS positiva.

Qualunque sia il valore della temperatura, la variazione dell'energia libera di Gibbs ΔG risulta *sempre negativa*. La reazione può quindi avvenire spontaneamente a qualsiasi temperatura.

Esempio. Calcoliamo la variazione dell'energia libera di Gibbs nella seguente reazione



0	-157	-217	0	ΔH_f^0 (kJ/mol)
0,065	0,043	0,069	0,033	ΔS^0 (kJ/mol·K)

$$\Delta H = (-217) - (-157) = -60 \text{ kJ/mol}$$

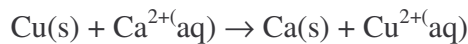
$$\Delta S = (0,069 + 0,033) - (0,065 + 0,043) = -0,006 \text{ kJ/mol·K}$$

$$\Delta G = -60 - 298 (-0,006) = -58,2 \text{ kJ}$$

* 2° caso. ΔH positiva e ΔS negativa.

Qualunque sia il valore della temperatura, la variazione dell'energia libera di Gibbs ΔG risulta *sempre positiva*. La reazione è *impossibile* a qualsiasi temperatura.

Esempio. Calcoliamo la variazione dell'energia libera di Gibbs della seguente reazione, impossibile perchè un metallo nobile, come vedremo, non può agire da riducente verso un catione di un metallo comune.



0	- 543	0	65	ΔH_f^0 (kJ/mol)
0,033	- 0,053	0,041	- 0,1	S^0 (kJ/mol·K)

$$\Delta H = 65 - (-543) = 608 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S = (0,041 - 0,1) - (0,033 - 0,053) = -0,04 \text{ kJ/mol·K}$$

$$\Delta G = 608 - 298 (-0,04) = +620 \text{ kJ/mol}$$

* 3° Caso: ΔH e ΔS sono entrambe positive.

Il segno di G dipende questa volta dalla temperatura.

a) A bassa temperatura ΔG può risultare positiva e la reazione è impossibile.

b) A temperatura sufficientemente alta ΔG può risultare negativa e in questo caso la reazione diventa possibile.

Esempio. E' possibile dimostrare perché, negli altoforni, la reazione dell'ossido di ferro(III) con carbone non avviene nella seconda zona (≈ 600 °C) ma soltanto nella terza zona, ove la temperatura è più alta (≈ 1350 °C). Il ferro fonde a 1540 °C per cui nella terza zona è ancora allo stato solido.



- 824	0	0	- 111	ΔH_f^0 (kJ/mol)
-------	---	---	-------	-------------------------

$$0,087 \quad 0,006 \quad 0,027 \quad 0,198 \quad S^0 \text{ (kJ/mol}\cdot\text{K)}$$

$$\Delta H = 3 (- 111) - (- 824) = 491 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S = [3 (0,198) + 2 (0,027)] - [3 (0,06) + 0,087] = 0,543 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$$

A 600 °C (873 K):

$$\Delta G = 491 - 873 (0,543) = 17 \text{ kJ/mol.}$$

La reazione è impossibile.

A 1350 °C (1623 K):

$$\Delta G = 491 - 1623 (0,543) = - 374 \text{ kJ/mol.}$$

La reazione è possibile.

* 4° caso. ΔH e ΔS sono entrambe negative.

Anche in questo caso il segno di ΔG dipende dalla temperatura.

a) Ad alta temperatura ΔG può risultare positiva e la reazione è impossibile.

b) A temperatura sufficientemente bassa ΔG può risultare negativa e in questo caso la reazione è possibile.

Esempio. Si può dimostrare perchè, alla temperatura ambiente, l'ossido di calcio assorbe il diossido di carbonio dell'aria formando calcio carbonato mentre a temperatura superiore a 900 °C il calcio carbonato si decompone in CaO e CO₂.



$$- 635 \quad - 393 \quad - 1207 \quad \Delta H_f^0 \text{ (kJ/mol)}$$

$$0,040 \quad 0,214 \quad 0,093 \quad \Delta S^0 \text{ (kJ/mol}\cdot\text{K)}$$

$$\Delta H = - 1207 - (- 1028) = - 179 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S = 0,093 - (0,214 + 0,040) = - 0,161 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$$

A 25 °C (298 K):

$$\Delta G = - 179 - 298 (- 0,161) = - 131 \text{ kJ/mol.}$$

La reazione è possibile; alla temperatura ambiente CaO assorbe CO₂.

A 900 °C (1173 K):

$$\Delta G = - 179 - 1173 (- 0,161) = 9,8 \text{ kJ/mol.}$$

La reazione è impossibile; CaO, ad alta temperatura, non può assorbire CO₂ mentre è possibile la decomposizione del calcio carbonato.