

LE QUATTRO E IN UNA REAZIONE CHIMICA

G. Giacomo Guilizzoni

Rivista: «Nuova Secondaria»

2/1997

Senza riempire la lavagna di equazioni, come si verifica in un corso universitario, si può tuttavia insegnare a prevedere se una reazione chimica, anche se impeccabile sulla carta, nella realtà è attuabile o non è attuabile. E' altresì possibile risolvere interessanti problemi sul bilancio energetico di una reazione chimica, nei quali il calcolo si riduce a somme algebriche. Ecco una possibile scaletta, con qualche esercizio (I valori delle costanti sono tratti da *Aylward & Findlay*, SI Chemical Data, *Wiley*).

Energia interna (U). E' 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'intorno (trasformazione *endoergica*); quando U diminuisce ($-\Delta U$) il sistema *cede* energia all'intorno (trasformazione *esoergica*).

Entalpia (H). E' una grandezza termodinamica definita dall'equazione $H = U + p \Delta V$. 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* ($+\Delta H$). La variazione di entalpia durante una trasformazione è dovuta in gran parte alle differenti entalpie di legame 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. 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. Così ad 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.

Entropia (S). 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».

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 è il rapporto tra la quantità di calore scambiata del sistema con l'intorno e la temperatura assoluta del sistema all'inizio della trasformazione: $S = E / T$. L'unità di misura è *il joule alla mole per kelvin (J/mol·K)*. 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».

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 (es. condensazione, polimerizzazione).

Tab. 1. Entalpia, entropia, energia libera di Gibbs standard di alcune sostanze.

		ΔH_f° (kJ/mol)	S_f° (kJ/K·mol)	ΔG_f° (kJ/mol)
fosforo bianco	s	0	0,041	0
fosforo rosso	s	-18	0,023	-12
fosforo nero	s	-39	0,023	-33
ossigeno O ₂	g	0	0,205	0
monossigeno O	g	+249	0,161	+232
ozono O ₃	g	+143	0,239	+163
acqua	l	-285	0,070	-237
acqua	g	-242	0,189	-229

Energia libera di Gibbs (G). E' 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°) 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 $\Delta G_f^\circ = 0$.

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.

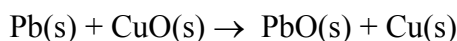
Il segno positivo o negativo di ΔG è legato ai segni di ΔH e ΔS per cui si possono presentare quattro casi (tab. 2).

Tab. 2.

	ΔH	ΔS	ΔG	La reazione è termodinamicamente
1°	-	+	-	possibile a qualsiasi temperatura
2°	+	-	+	impossibile a qualsiasi temperatura
3°	+	+	\pm	possibile a temperatura sufficientemente alta
4°	-	-	\pm	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. Ecco ad esempio il calcolo della 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)

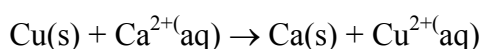
$$\Delta H = (- 217) - (- 157) = - 60 \text{ kJ/mol}$$

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

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

* 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. Ecco ad esempio il calcolo della variazione dell'energia libera di Gibbs della seguente reazione, impossibile perchè un metallo nobile 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)

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

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

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

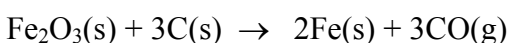
* 3° Caso: ΔH e ΔS sono entrambe positive.

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	0,006	0,027	0,198	S^0 (kJ/mol·K)

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

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

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.

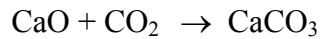
* 4° caso. ΔH e ΔS sono entrambe negative.

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 il motivo per cui, 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	- 393	- 1207	ΔH_f^0 (kJ/mol)
0,040	0,214	0,093	ΔS^0 (kJ/mol·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.