CAPITOLO

3

L'energia delle reazioni

Nessuna reazione crea o distrugge energia: la sposta da un luogo all'altro e, quasi sempre, la disperde un po' di più.

OBIETTIVI

1. Distinguere sistema e ambiente, calore e temperatura, e applicare il primo principio con la convenzione dei segni della IUPAC.
2. Calcolare il calore scambiato con $q = m \cdot c \cdot \Delta T$ e interpretare una misura al calorimetro.
3. Calcolare il ΔH° di una reazione dalle entalpie di formazione e con la legge di Hess, e stimarlo con le energie di legame.
4. Prevedere il segno di ΔS ed enunciare il secondo principio.
5. Usare $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ per prevedere la spontaneità e calcolare una temperatura di inversione.

INDICE DEL CAPITOLO

3.1 Sistemi, energia e primo principio 2
3.2 Calore e calorimetria 4
3.3 L'entalpia e le equazioni termochimiche 7
3.4 Spontaneità ed entropia 12
3.5 L'energia libera di Gibbs 14

Scienze naturali 4 · Parte II · L'energia, la velocità e l'equilibrio delle reazioni · versione 1.0
Capitolo 3: L'energia delle reazioni · pagine 75–96 del volume completo · estratto per lo studio

Una fiamma di fornello scalda la pentola; una busta di ghiaccio istantaneo, schiacciata su una caviglia gonfia, diventa fredda in pochi secondi; il cemento che fa presa si riscalda; il sudore che evapora ci raffredda. Quasi ogni trasformazione chimica o fisica scambia energia con ciò che la circonda, di solito sotto forma di calore. Questo capitolo risponde a due domande. La prima è quantitativa: *quanta* energia scambia una reazione, e come si misura o si calcola? La seconda è più sottile: perché alcune trasformazioni avvengono da sole e altre no? Vedremo che la risposta non sta soltanto nel calore liberato, ma in una grandezza nuova, l'entropia, e nel modo in cui l'energia si disperde. La disciplina che studia questi scambi è la *termodinamica*; applicata alle reazioni chimiche si chiama spesso *termochimica*.

3.1 Sistemi, energia e primo principio

3.1.1 Il sistema e l'ambiente

Per parlare di scambi di energia bisogna prima decidere *che cosa* si osserva. La parte dell'universo che scegliamo di studiare, per esempio i reagenti e i prodotti dentro una provetta, è il **sistema**; tutto il resto, cioè la provetta, l'aria del laboratorio e noi stessi, è l'**ambiente**. Il confine fra i due può essere una parete reale o una superficie immaginaria, ma va sempre dichiarato, perché il segno di ogni scambio dipende da questa scelta.

A seconda di ciò che attraversa il confine, si distinguono tre tipi di sistema (Figura 3.1). Un **sistema aperto** scambia con l'ambiente sia materia sia energia: una pentola d'acqua che bolle senza coperchio perde vapore e riceve calore dal fornello; anche il corpo umano, che assume cibo e ossigeno ed elimina diossido di carbonio, acqua e calore, è un sistema aperto. Un **sistema chiuso** scambia energia ma non materia: una beuta tappata si può scaldare o raffreddare, ma la massa del suo contenuto non cambia. Un **sistema isolato** non scambia né materia né energia; nessun recipiente reale lo è del tutto, ma un buon thermos ben chiuso ci si avvicina per qualche ora.

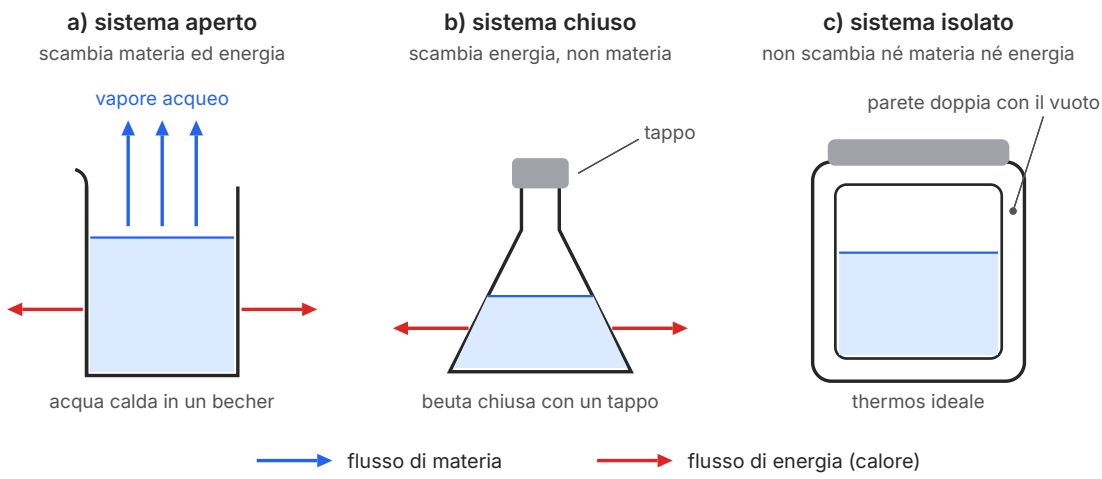


Figura 3.1 I tre tipi di sistema (schema non in scala). Le frecce blu indicano lo scambio di materia, quelle rosse lo scambio di energia sotto forma di calore. Il thermos ideale non lascia passare né l'una né l'altro: la parete doppia con il vuoto ostacola la trasmissione del calore.

3.1.2 L'energia interna e il primo principio

Ogni sistema possiede un'**energia interna**, U: la somma delle energie cinetiche e potenziali di tutte le sue particelle, cioè del moto delle molecole e delle interazioni fra nuclei ed elettroni, compresi i legami chimici. Il valore assoluto di U non si può misurare, ma non serve: interessano le sue *variazioni*, $\Delta U = U_{\text{finale}} - U_{\text{iniziale}}$.

Un sistema chiuso può scambiare energia in due modi: come **calore**, q, cioè energia che passa da un corpo più caldo a uno più freddo a causa della differenza di temperatura, e come *lavoro*, w, per esempio quando un gas che si forma in una reazione spinge un pistone o l'atmosfera. Il **primo principio della termodinamica** afferma che l'energia non si crea e non si distrugge: quella che il sistema perde la guadagna l'ambiente, e viceversa. In formula:

$$\Delta U = q + w$$

Il segno segue la convenzione della IUPAC, che useremo in tutto il libro: q e w sono **positivi quando il sistema riceve** energia, negativi quando la cede. Se una miscela di reazione riceve 300 J di calore e compie sull'ambiente un lavoro di 120 J, allora $q = +300$ J, $w = -120$ J e $\Delta U = +180$ J: l'energia interna del sistema è aumentata di 180 J, e quella dell'ambiente è diminuita esattamente di altrettanto.

COLLEGAMENTI

Fisica · Un principio, due convenzioni. In Fisica quest'anno studi il primo principio nella forma $\Delta U = Q - L$, dove L è il lavoro *compiuto dal* sistema: è la convenzione storica degli ingegneri, nata con le macchine termiche, che interessano per il lavoro che producono. La fisica è la stessa, cambia solo il segno attribuito al lavoro: $L = -w$. In chimica conviene trattare calore e lavoro allo stesso modo, sempre dal punto di vista del sistema. Ricorda anche che temperatura e calore non sono la stessa cosa: la temperatura misura lo stato di agitazione delle particelle, il calore è energia in transito.

3.1.3 Le funzioni di stato

Immagina due escursionisti che partono dallo stesso rifugio e arrivano alla stessa vetta: uno sale per la via diretta, l'altro per un lungo sentiero a tornanti. Il dislivello che hanno superato è identico, perché dipende solo dalla quota di partenza e da quella di arrivo; la lunghezza del cammino, invece, è molto diversa. Una grandezza che, come la quota, dipende soltanto dallo stato del sistema, e non dalla strada seguita per raggiungerlo, si chiama **funzione di stato**. L'energia interna, la temperatura, la pressione e il volume sono funzioni di stato; il calore e il lavoro scambiati, come la lunghezza del sentiero, non lo sono: la stessa variazione ΔU si può ottenere con combinazioni diverse di q e di w. Questa distinzione, apparentemente astratta, sarà la chiave della legge di Hess.

3.2 Calore e calorimetria

3.2.1 Il calore specifico

Per scaldare di un grado un chilogrammo d'acqua serve molta più energia che per scaldare di un grado un chilogrammo di olio o di ferro. Ogni sostanza ha il suo **calore specifico**, c: la quantità di calore necessaria per innalzare di 1 °C (o di 1 K, che è lo stesso intervallo) la temperatura di 1 g di sostanza. Il calore specifico dell'acqua liquida è 4,18 J/(g·°C), uno dei più alti fra le sostanze comuni: per questo il mare si scalda e si raffredda lentamente e mitiga il clima delle coste, e per questo il nostro corpo, fatto in gran parte d'acqua, resiste alle variazioni rapide di temperatura. Il calore scambiato da una massa m di sostanza la cui temperatura varia di ΔT è:

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

Attenzione a non confondere calore e temperatura. Un corpo non «contiene calore»: possiede energia interna, e la temperatura ne indica solo una parte. Una vasca da bagno tiepida ha molta più energia interna di una tazzina di caffè bollente, ma è il caffè a scottare: la temperatura dice in che verso passerà il calore, non quanta energia c'è.

3.2.2 Il calorimetro

Il calore scambiato da una reazione si misura con un **calorimetro**: un recipiente isolato in cui il calore liberato o assorbito dalla reazione fa variare la temperatura di una massa nota d'acqua (o della soluzione stessa). Nel laboratorio scolastico basta il *calorimetro a tazza* della Figura 3.2: due bicchieri di polistirene espanso uno dentro l'altro, un coperchio con un foro per il termometro e un agitatore. Il polistirene conduce poco il calore, e in pochi minuti di misura le perdite sono piccole. Il coperchio non è a tenuta, perciò la reazione avviene alla pressione dell'atmosfera, cioè a **pressione costante**: vedremo fra poco perché questo dettaglio è importante.

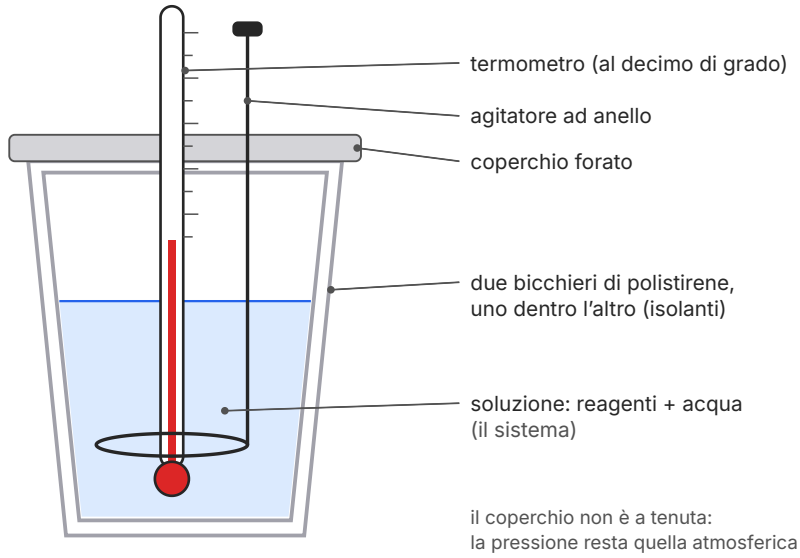


Figura 3.2 Il calorimetro a tazza (schema non in scala). Il sistema è la soluzione in cui avviene la reazione; i bicchieri di polistirene e il coperchio limitano lo scambio di calore con l'ambiente durante la misura, che avviene a pressione costante.

Se la reazione in soluzione libera calore, la soluzione si scalda: il calore ceduto dalla reazione è uguale, cambiato di segno, a quello assorbito dalla soluzione, $q_{\text{reazione}} = -m \cdot c \cdot \Delta T$. Per soluzioni acquose diluite si può assumere che la densità sia 1,00 g/mL e il calore specifico quello dell'acqua.

ESEMPIO SVOLTO

Il calore per l'acqua della pasta

Problema. Quanto calore serve per portare 2,00 kg di acqua da 20,0 °C a 100,0 °C, trascurando le perdite?

Soluzione. $m = 2{,}00 \times 10^3$ g; $\Delta T = 100{,}0\ °C - 20{,}0\ °C = 80{,}0\ °C$. Allora $q = 2{,}00 \times 10^3\ g \times 4{,}18\ J/(g \cdot °C) \times 80{,}0\ °C = 6{,}69 \times 10^5\ J = 669\ kJ$. Il segno è positivo: l'acqua (il sistema) *riceve* calore. Sul fornello ne serve di più, perché parte del calore della fiamma scalda la pentola e l'aria.

ESPERIENZA DI LABORATORIO

Il calore di neutralizzazione

Obiettivo. Misurare il calore liberato dalla reazione fra un acido forte e una base forte e calcolarne il ΔH per mole di acqua formata: $H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(l)$.

Materiale. Calorimetro a tazza (due bicchieri di polistirene con coperchio); termometro al decimo di grado o sonda di temperatura; due cilindri graduati da 50 mL; 50,0 mL di HCl 1,00 M e 50,0 mL di NaOH 1,00 M, lasciati a temperatura ambiente; cronometro.

1. Misura con il cilindro 50,0 mL di HCl, versali nel calorimetro e annota la temperatura ogni 30 s per 2 minuti.
2. Misura 50,0 mL di NaOH con l'altro cilindro e controlla che abbia la stessa temperatura dell'acido.
3. Versa la base nel calorimetro tutta in una volta, chiudi, agita con delicatezza e annota la temperatura ogni 15 s finché, dopo aver raggiunto il massimo, comincia a scendere.
4. Ripeti la prova almeno due volte e calcola la media.

Sicurezza. Occhiali e guanti per tutta la durata della prova. HCl 1 M è irritante per pelle e occhi; NaOH 1 M è corrosiva, soprattutto per gli occhi: le soluzioni sono preparate e distribuite dall'insegnante. In caso di schizzi, lava subito con molta acqua. Smaltimento: la soluzione finale contiene NaCl ed è quasi neutra; controllane il pH con una cartina indicatrice e scaricala nel lavandino con molta acqua.

Risultato atteso (dati di esempio). Temperatura iniziale 21,2 °C, massima 27,9 °C: $\Delta T = 6{,}7\ °C$. Massa della soluzione: 100,0 mL × 1,00 g/mL = 100,0 g. Calore assorbito dalla soluzione: $100{,}0\ g \times 4{,}18\ J/(g \cdot °C) \times 6{,}7\ °C = 2{,}8 \times 10^3\ J$. Moli di acqua formate: 0,0500 L × 1,00 mol/L = 0,0500 mol. $\Delta H = -2{,}8\ kJ / 0{,}0500\ mol = -56\ kJ/mol$, vicino al valore atteso di circa −57 kJ/mol: la differenza è dovuta soprattutto al calore assorbito dal calorimetro e disperso nell'aria.

Domande. Perché il segno di ΔH è negativo anche se la temperatura sale? Che cosa cambierebbe usando 100 mL di ciascuna soluzione? E usando HNO_3 e KOH alla stessa concentrazione? (Suggerimento: scrivi l'equazione ionica netta.)

3.3 L'entalpia e le equazioni termochimiche

3.3.1 L'entalpia e i diagrammi entalpici

Quasi tutte le reazioni che ci interessano, in laboratorio, in cucina o nel nostro corpo, avvengono a pressione costante, in recipienti aperti all'atmosfera. Per descriverle si usa una funzione di stato costruita apposta, l'**entalpia**, H (dal greco θάλπω, «riscaldo»). Non serve conoscerne la definizione formale: basta sapere che la sua variazione è uguale al calore scambiato a pressione costante, $\Delta H = q_p$. Nelle reazioni che non coinvolgono gas ΔH e ΔU sono praticamente uguali; quando si forma o si consuma un gas differiscono per il piccolo lavoro di espansione o di compressione contro l'atmosfera.

Una reazione che cede calore all'ambiente è una **reazione esotermica**: i prodotti hanno entalpia più bassa dei reagenti e $\Delta H < 0$. Una reazione che assorbe calore dall'ambiente è una **reazione endotermica**: $\Delta H > 0$. Lo mostrano i *diagrammi entalpici* della Figura 3.3, in cui l'entalpia di reagenti e prodotti è un livello su un asse verticale: la combustione del metano, il gas dei fornelli, è fortemente esotermica; la decomposizione del carbonato di calcio, che avviene nelle fornaci da calce, è endotermica e procede solo se si fornisce calore di continuo.

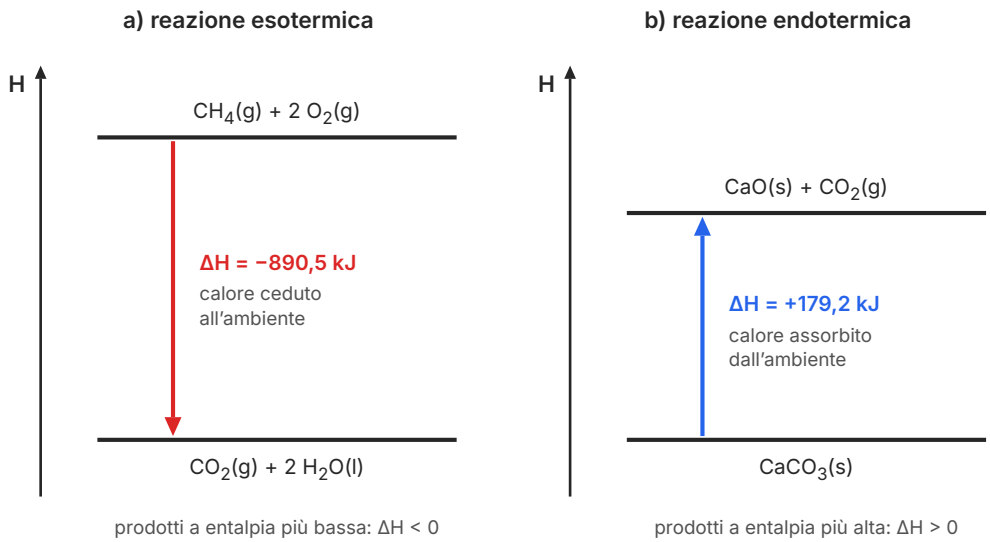


Figura 3.3 Diagrammi entalpici. a) Combustione del metano, esotermica; b) decomposizione del carbonato di calcio, endotermica. I valori di ΔH, per le quantità in moli scritte, sono calcolati con i dati dell'appendice (Tabella C.1); le due scale verticali sono diverse.

Da dove viene questo calore? Come hai visto in *Scienze naturali 3*, cap. 6, **rompere un legame richiede sempre energia, formarlo ne libera**. In una reazione si rompono i legami dei reagenti e

se ne formano di nuovi nei prodotti: se i legami formati sono, nel complesso, più forti di quelli rotti, la reazione è esotermica; se sono più deboli, è endotermica. Il calore liberato da una combustione non «esce» dai legami del combustibile: nasce dalla formazione dei legami molto stabili di CO_2 e H_2O.

3.3.2 Le equazioni termochimiche

Un'**equazione termochimica** è un'equazione bilanciata accompagnata dal valore di ΔH, per le quantità in moli indicate dai coefficienti:

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

Tre regole permettono di usarle come strumenti di calcolo:

- **gli stati fisici vanno sempre indicati**, perché l'entalpia dipende dallo stato: se l'acqua prodotta è vapore invece che liquido, ΔH° vale −802,5 kJ, perché parte del calore resta nel vapore;
- **ΔH è proporzionale ai coefficienti**: bruciando 2 mol di metano si liberano $2 \times 890{,}5 = 1781$ kJ; un coefficiente frazionario come ½ è lecito e indica mezza mole;
- **invertendo la reazione si cambia il segno** di ΔH: per riottenere metano e ossigeno da CO_2 e acqua servirebbero +890,5 kJ.

3.3.3 Lo stato standard e le entalpie di formazione

Poiché ΔH dipende da pressione, temperatura e concentrazioni, per confrontare i dati ci si riferisce allo **stato standard**: per un gas la pressione di 1 bar, per un liquido o un solido la sostanza pura alla pressione di 1 bar, per un soluto la concentrazione 1 mol/L. Lo stato standard non fissa la temperatura, ma le tabelle riportano di solito i dati a 25 °C (298,15 K). Una grandezza riferita allo stato standard porta il simbolo °: ΔH°.

Non potendo misurare entalpie assolute, i chimici hanno fissato uno zero convenzionale, come si fa con il livello del mare per le quote. L'**entalpia standard di formazione**, ΔH°_f, di un composto è la variazione di entalpia della reazione che forma **1 mol** del composto dai suoi elementi, ciascuno nel suo stato di riferimento (la forma più stabile a 1 bar e 25 °C). Per esempio, ΔH°_f dell'acqua liquida è il ΔH° di $H_2(g) + \tfrac{1}{2}\ O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$, cioè −285,8 kJ/mol. Per definizione, **l'entalpia standard di formazione di un elemento nel suo stato di riferimento è zero**: $H_2(g)$, $O_2(g)$, C(s, grafite), Fe(s) hanno $\Delta H^\circ_f = 0$, mentre il diamante, che non è la forma di riferimento del carbonio, ha 1,9 kJ/mol. I valori sono raccolti nella Tabella C.1 dell'appendice.

Con le entalpie di formazione si calcola l'entalpia standard di qualunque reazione di cui si conoscano reagenti e prodotti:

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

dove n sono i coefficienti stechiometrici. L'idea è semplice: si «smontano» idealmente i reagenti nei loro elementi e si «rimontano» i prodotti; poiché l'entalpia è una funzione di stato, il risultato non dipende dal fatto che la reazione segua davvero questa strada.

ESEMPIO SVOLTO

L'entalpia di combustione dell'etanolo

Problema. Calcola ΔH° per la combustione completa dell'etanolo: $C_2H_5OH(l) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(l)$.

Soluzione. Dalla Tabella C.1: $\Delta H^\circ_f(CO_2) = -393{,}5$ kJ/mol; $\Delta H^\circ_f(H_2O, l) = -285{,}8$ kJ/mol; $\Delta H^\circ_f(C_2H_5OH, l) = -277{,}6$ kJ/mol; $\Delta H^\circ_f(O_2) = 0$.

Prodotti: $2 \times (-393{,}5) + 3 \times (-285{,}8) = -787{,}0 - 857{,}4 = -1644{,}4$ kJ. Reagenti: $-277{,}6 + 3 \times 0 = -277{,}6$ kJ. $\Delta H^\circ = -1644{,}4 - (-277{,}6) =$ **−1366,8 kJ** per mole di etanolo. Il segno negativo dice che la reazione è esotermica, come ci si aspetta da una combustione.

3.3.4 La legge di Hess

Nel 1840 il chimico svizzero-russo Germain Henri Hess, misurando i calori di molte reazioni, enunciò la regola che porta il suo nome. La **legge di Hess** afferma che **la variazione di entalpia di una reazione è la stessa sia che essa avvenga in un solo stadio sia in più stadi**: se un'equazione si ottiene sommando altre equazioni, il suo ΔH è la somma dei loro ΔH. Oggi la leggiamo come una conseguenza del fatto che H è una funzione di stato: come il dislivello fra rifugio e vetta, la differenza di entalpia fra reagenti e prodotti non dipende dal percorso.

La legge è preziosa per le reazioni il cui calore non si può misurare direttamente. Il classico esempio è la formazione del monossido di carbonio dalla grafite: bruciando il carbonio con poco ossigeno si ottiene sempre una miscela di CO e CO_2, e il calore misurato non corrisponde a una sola reazione. Si possono invece misurare con precisione le due combustioni complete, quella della grafite e quella del CO, e combinarle (Figura 3.4).

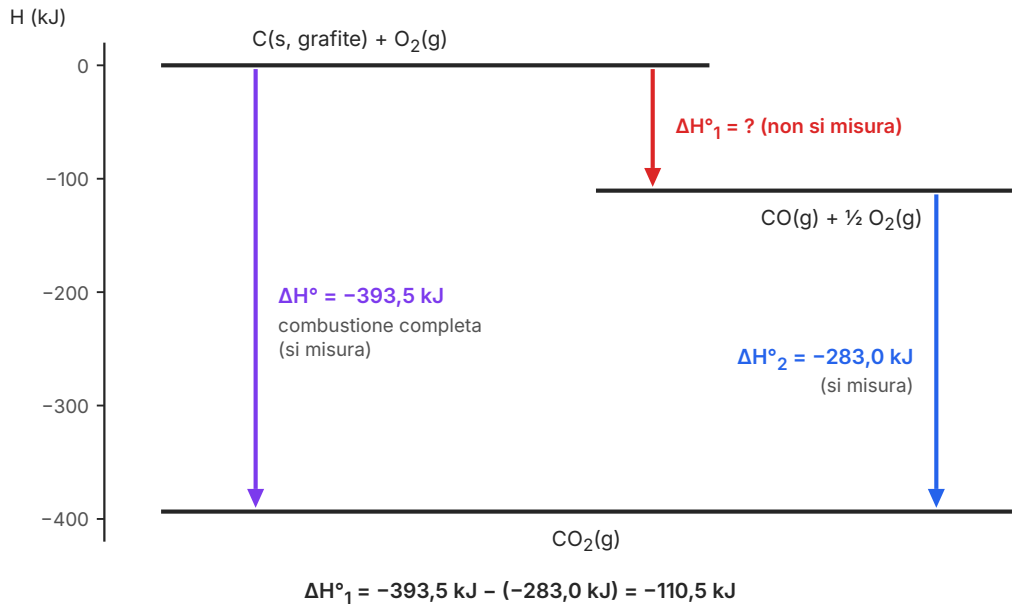


Figura 3.4 Il ciclo di Hess per la formazione del monossido di carbonio, disegnato come diagramma entalpico in scala (dati della Tabella C.1). La strada diretta C → CO_2 e la strada in due stadi C → CO → CO_2 portano allo stesso livello di entalpia: il ΔH° che non si misura si ottiene per differenza.

ESEMPIO SVOLTO

Il ΔH° di C → CO con la legge di Hess

Problema. Sono note (dati dell'appendice) le reazioni: (1) C(s, grafite) + O_2(g) → CO_2(g), ΔH° = −393,5 kJ; (2) CO(g) + ½ O_2(g) → CO_2(g), ΔH° = −283,0 kJ. Calcola ΔH° per C(s, grafite) + ½ O_2(g) → CO(g).

Soluzione. Nella reazione cercata CO è un prodotto: si inverte la (2), cambiando segno al suo ΔH°: CO_2(g) → CO(g) + ½ O_2(g), ΔH° = +283,0 kJ. Sommando la (1) e la (2) invertita, CO_2 compare a destra e a sinistra e si elimina; dell'ossigeno resta ½ O_2 fra i reagenti:

$$\text{C(s, grafite)} + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \rightarrow \text{CO(g)} \quad \Delta H^\circ = -393{,}5 + 283{,}0 = -110{,}5\ \text{kJ}$$

È proprio il valore di ΔH°_f(CO) della Tabella C.1, come deve essere: questa reazione è la formazione di 1 mol di CO dai suoi elementi.

3.3.5 Una stima con le energie di legame

Quando mancano i dati di formazione si può stimare ΔH con le energie di legame (*Scienze naturali 3*, cap. 6): si sommano le energie dei legami rotti nei reagenti (energia da fornire, con segno

+) e si sottraggono quelle dei legami formati nei prodotti (energia liberata):

$$\Delta H \approx \Sigma\, E(\text{legami rotti}) - \Sigma\, E(\text{legami formati})$$

Le energie della Tabella 3.1 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. Per questo il metodo dà solo una stima, valida per sostanze gassose, e il risultato ottenuto dalle entalpie di formazione, che sono misure dirette, è sempre da preferire.

Tabella 3.1 Energie di legame medie, in kJ per mole di legami (OpenStax, *Chemistry 2e*, 2019, tab. 7.2; valori medi su molti composti, arrotondati: le tabelle dei diversi manuali differiscono di qualche kJ/mol). Per le molecole biatomiche H_2, O_2, Cl_2 e HCl il valore è quello della molecola stessa.

Legame	Energia (kJ/mol)	Legame	Energia (kJ/mol)
H–H	436	O=O	498
C–H	415	O–H	464
C–C	345	C=O	741
C=C	611	Cl–Cl	243
H–Cl	432		

ESEMPIO SVOLTO

L'idrogenazione dell'etene

Problema. Stima ΔH per $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$ con le energie di legame e confronta il risultato con quello delle entalpie di formazione.

Soluzione. Conviene contare solo i legami che cambiano: i quattro legami C–H dell'etene si ritrovano nell'etano. Si rompono un legame C=C (611 kJ) e un legame H–H (436 kJ): 1047 kJ. Si formano un legame C–C (345 kJ) e due nuovi legami C–H (2 × 415 = 830 kJ): 1175 kJ. ΔH ≈ 1047 − 1175 = **−128 kJ**.

Con la Tabella C.1: ΔH° = −84,0 − (52,4 + 0) = **−136,4 kJ**. La stima ha il segno giusto e un errore di circa il 6 %, dovuto all'uso di valori medi: i legami C–H dell'etene e dell'etano, per esempio, non sono identici.

3.3.6 Combustibili e alimenti

Le entalpie di combustione permettono di confrontare i combustibili. La Tabella 3.2 riporta, per il metano, l'etanolo e l'idrogeno, il calore liberato per mole e per grammo, calcolato con i dati dell'appendice, e la massa di CO_2 emessa per ogni kilojoule prodotto. L'idrogeno libera per grammo più di due volte e mezzo l'energia del metano e non produce CO_2 quando brucia; il me-

tano, a parità di energia, emette meno CO_2 dell'etanolo, perché nella sua molecola c'è più idrogeno rispetto al carbonio.

Tabella 3.2 Entalpie standard di combustione a 25 °C, con l'acqua prodotta allo stato liquido (calcolate con i dati della Tabella C.1 e le masse atomiche della Tabella B.1).

Combustibile	$\Delta H°_c$ (kJ/mol)	Massa molare (g/mol)	Calore liberato (kJ/g)	CO_2 emesso (g per kJ)
metano, $CH_4(g)$	−890,5	16,04	55,5	0,0494
etanolo, $C_2H_5OH(l)$	−1366,8	46,07	29,7	0,0644
idrogeno, $H_2(g)$	−285,8	2,016	141,8	0

Anche gli alimenti sono «combustibili»: nel nostro corpo carboidrati e grassi vengono ossidati a CO_2 e acqua, non con una fiamma ma con una lunga serie di reazioni catalizzate da enzimi, e per la legge di Hess il calore complessivo è lo stesso. Nel Settecento Lavoisier e Laplace confrontarono il calore emesso da una cavia in un calorimetro a ghiaccio con quello della combustione del carbone, e conclusero che la respirazione è una combustione lenta. Le etichette alimentari indicano l'energia in kilojoule e in kilocalorie (1 kcal = 4,184 kJ): una porzione che fornisce 250 kcal corrisponde a circa 1046 kJ. Ne riparleremo a proposito della nutrizione, nel cap. 8.

COLLEGAMENTI

Agenda 2030 · Energia e clima (obiettivi 7 e 13). Bruciando metano si emettono circa 0,049 g di CO_2 per ogni kilojoule, cioè quasi 50 g per ogni megajoule di calore; con l'etanolo circa 64 g. Ridurre le emissioni significa scegliere combustibili che liberano più energia per unità di CO_2 e, soprattutto, sostituire le combustioni con fonti rinnovabili. L'idrogeno è «pulito» solo nel punto in cui brucia: oggi si ricava per la maggior parte da combustibili fossili, soprattutto dal metano, con emissioni di CO_2, e il suo vantaggio per il clima dipende da come viene prodotto, per esempio per elettrolisi dell'acqua con energia solare o eolica.

3.4 Spontaneità ed entropia

3.4.1 Il ΔH non basta

Una **trasformazione spontanea** è una trasformazione che, nelle condizioni date, avviene da sola, senza un intervento continuo dall'esterno: il ferro arrugginisce all'aria umida, un cubetto di zucchero si scioglie nel tè, il gas di una bombola aperta si diffonde nella stanza. Il processo

inverso, nelle stesse condizioni, non è spontaneo: la ruggine non torna ferro da sola, lo zucchero non si ricompatta nel cubetto.

Molte reazioni spontanee sono esotermiche, e nell'Ottocento alcuni chimici pensarono che il segno di ΔH bastasse a decidere. Non è così. Un cubetto di ghiaccio a 25 °C fonde da solo, eppure la fusione è endotermica: per ogni mole di ghiaccio il sistema assorbe dall'ambiente circa 6,01 kJ. Il nitrato di ammonio delle buste di ghiaccio istantaneo si scioglie spontaneamente in acqua assorbendo calore, circa 26 kJ per mole (*CRC Handbook*), tanto che la busta diventa fredda. Deve esistere un'altra grandezza che favorisce questi processi.

ERRORE FREQUENTE

«Una reazione esotermica è spontanea; una endotermica non può esserlo». Falso in entrambe le parti. La fusione del ghiaccio sopra 0 °C, l'evaporazione dell'acqua di una pozzanghera, la dissoluzione del nitrato di ammonio sono spontanee ed endotermiche; il congelamento dell'acqua è esotermico, ma a 25 °C non avviene. Il segno di ΔH da solo non decide la spontaneità: decide ΔG, che vedremo fra poco.

3.4.2 L'entropia

Che cosa hanno in comune il ghiaccio che fonde, il sale che si scioglie e il gas che si diffonde? In tutti i casi l'energia e la materia si **disperdono**: le molecole d'acqua passano da posizioni fisse nel reticolo del ghiaccio a un liquido in cui si muovono liberamente; gli ioni di un sale si distribuiscono in tutto il volume della soluzione; le molecole di gas occupano l'intera stanza. La grandezza che misura questa dispersione è l'**entropia**, S (dal greco τροπή, «trasformazione»: il nome fu coniato dal fisico tedesco Rudolf Clausius nel 1865). L'entropia è una funzione di stato e si esprime in J/K; per una sostanza si usa l'entropia molare standard $S°$, in J/(mol·K), che la Tabella C.1 riporta accanto alle entalpie di formazione. A differenza dell'entalpia, l'entropia ha uno zero assoluto: un cristallo perfetto a 0 K ha entropia nulla, e ogni sostanza pura a 25 °C ha $S°$ positiva.

Spesso l'entropia viene descritta come «disordine». È un'immagine utile, purché resti un'immagine: ciò che conta non è l'aspetto disordinato del sistema, ma il numero di modi in cui particelle ed energia possono distribuirsi (un Approfondimento alla fine del capitolo lo spiega meglio). Con questa idea si prevede il segno di ΔS in molti casi comuni:

- **passaggi di stato**: l'entropia cresce nell'ordine solido < liquido < gas, quindi fusione, evaporazione e sublimazione hanno $\Delta S > 0$ (per l'acqua, $S°$ passa da 70,0 J/(mol·K) per il liquido a 188,8 per il vapore), mentre congelamento e condensazione hanno $\Delta S < 0$;
- **moli di gas**: se una reazione produce più moli di gas di quante ne consumi, $\Delta S > 0$ ($CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$); se ne consuma di più, $\Delta S < 0$ ($N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g)$);
- **dissoluzione**: sciogliere un solido o un liquido in un solvente fa di solito aumentare l'entropia, perché le particelle si disperdono; sciogliere un gas in un liquido la fa invece diminui-

re;

- **temperatura**: scaldando una sostanza la sua entropia aumenta, perché le particelle hanno più energia da distribuire.

Il $\Delta S°$ di una reazione si calcola con le entropie molari dell'appendice, con la stessa regola dei prodotti meno i reagenti: $\Delta S° = \Sigma n \cdot S°(\text{prodotti}) - \Sigma n \cdot S°(\text{reagenti})$. Per la decomposizione del carbonato di calcio: $\Delta S° = 38{,}1 + 213{,}8 - 91{,}7 = +160{,}2$ J/K, positivo come previsto, perché si forma un gas. Attenzione: per gli elementi $S°$ **non** è zero.

3.4.3 Il secondo principio della termodinamica

Il **secondo principio della termodinamica** si può enunciare così: **in ogni trasformazione spontanea l'entropia dell'universo, cioè del sistema più l'ambiente, aumenta**. L'entropia del solo sistema può anche diminuire, purché quella dell'ambiente aumenti di più. Quando l'acqua congela in un freezer, l'entropia dell'acqua diminuisce; ma il calore ceduto dall'acqua che solidifica, e poi quello espulso dal frigorifero nella cucina, fa aumentare l'entropia dell'ambiente più di quanto diminuisca quella dell'acqua. Allo stesso modo un organismo vivente costruisce e mantiene strutture molto ordinate, ma solo perché assorbe energia (la luce o il cibo) e restituisce all'ambiente calore e molecole piccole come CO_2 e H_2O: la vita non viola il secondo principio, lo sfrutta.

3.5 L'energia libera di Gibbs

3.5.1 Entalpia ed entropia in un'unica grandezza

Calcolare l'entropia dell'ambiente per ogni reazione sarebbe scomodo. Il fisico statunitense Josiah Willard Gibbs, in una serie di articoli pubblicati fra il 1876 e il 1878, mostrò che a temperatura e pressione costanti tutto si riduce a una grandezza del solo sistema, che oggi chiamiamo **energia libera di Gibbs**, G. La sua variazione è:

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

dove T è la temperatura assoluta, in kelvin. Il termine ΔH contiene, in pratica, l'effetto sull'ambiente (il calore ceduto o assorbito), il termine $T\Delta S$ la dispersione dentro il sistema. Il criterio è semplice: a T e P costanti, **una trasformazione è spontanea se $\Delta G < 0$**, non è spontanea se $\Delta G > 0$ (è spontanea, invece, la trasformazione inversa), ed è all'equilibrio se $\Delta G = 0$. ΔG è anche il lavoro utile massimo, diverso dal lavoro di espansione, che una reazione può fornire: per questo l'energia si dice «libera».

Nei calcoli servono due attenzioni. ΔH si dà di solito in kJ, ΔS in J/K: prima di sottrarre bisogna convertire ΔS in kJ/K, dividendo per 1000. E T va sempre in kelvin: con 25 al posto di 298,15 il termine $T\Delta S$ risulterebbe dodici volte più piccolo, e il segno di ΔG potrebbe risultare sbagliato.

3.5.2 I quattro casi

Poiché ΔH e ΔS possono essere positivi o negativi, si presentano quattro casi, riassunti nella Tabella 3.3 e nella Figura 3.5. Quando i due termini «tirano» nella stessa direzione la temperatura non conta; quando si oppongono, decide la temperatura: a bassa T prevale ΔH, ad alta T prevale $T\Delta S$. La temperatura alla quale i due termini si equilibrano, e ΔG cambia segno, è la **temperatura di inversione**, $T = \Delta H/\Delta S$ (calcolata con valori che, in prima approssimazione, si considerano indipendenti dalla temperatura).

Tabella 3.3 I quattro casi di $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

ΔH	ΔS	ΔG	La trasformazione è…	Esempio
< 0	> 0	sempre < 0	spontanea a ogni temperatura	$2\ H_2O_2(l) \rightarrow 2\ H_2O(l) + O_2(g)$
> 0	< 0	sempre > 0	mai spontanea (lo è l'inversa)	$3\ O_2(g) \rightarrow 2\ O_3(g)$
< 0	< 0	< 0 a bassa T	spontanea sotto la temperatura di inversione	congelamento dell'acqua
> 0	> 0	< 0 ad alta T	spontanea sopra la temperatura di inversione	fusione del ghiaccio; $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

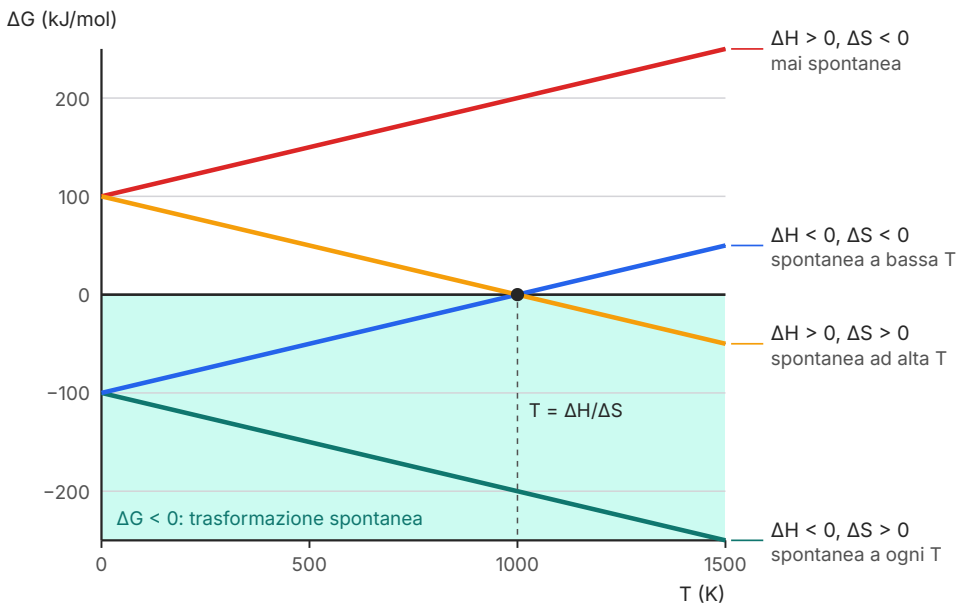


Figura 3.5 ΔG in funzione della temperatura nei quattro casi, calcolato con $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ per valori illustrativi ($\Delta H = \pm 100$ kJ/mol, $\Delta S = \pm 100$ J/(mol·K)), considerati costanti. Nella zona colorata $\Delta G < 0$. Le due rette che cambiano segno lo fanno alla temperatura di inversione $\Delta H/\Delta S = 1000$ K.

ESEMPIO SVOLTO

Quando si decompone il calcare?

Problema. Per la reazione $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$ calcola $\Delta H°$, $\Delta S°$ e $\Delta G°$ a 25 °C con i dati della Tabella C.1, e stima la temperatura sopra la quale la reazione diventa spontanea in condizioni standard.

Soluzione. $\Delta H° = (-634{,}9) + (-393{,}5) - (-1207{,}6) = +179{,}2$ kJ. $\Delta S° = 38{,}1 + 213{,}8 - 91{,}7 = +160{,}2$ J/K = 0,1602 kJ/K. A 298,15 K: $\Delta G° = 179{,}2 - 298{,}15 \times 0{,}1602 = 179{,}2 - 47{,}8 =$ **+131,4 kJ**. A temperatura ambiente la reazione non è spontanea: il marmo e il calcare non si decompongono da soli.

Siamo nel quarto caso ($\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$): la reazione diventa spontanea quando $T\Delta S$ supera ΔH, cioè sopra $T = \Delta H°/\Delta S° = 179{,}2 \text{ kJ} / 0{,}1602 \text{ kJ/K} \approx$ **$1{,}12 \times 10^3$ K**, circa 845 °C (Figura 3.6). Il valore è una stima, perché $\Delta H°$ e $\Delta S°$ variano un po' con la temperatura, ma spiega perché le fornaci da calce lavorano a temperature dell'ordine di 900 °C.

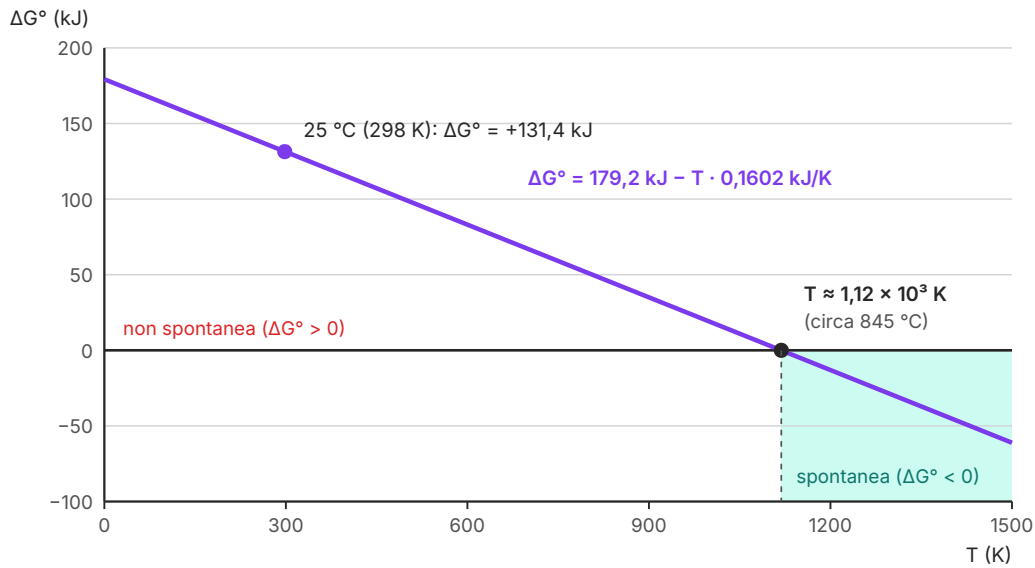


Figura 3.6 ΔG° della decomposizione del carbonato di calcio in funzione della temperatura, calcolato con i dati della Tabella C.1 (ΔH° e ΔS° considerati costanti). Sotto circa $1{,}12 \times 10^3$ K la reazione non è spontanea in condizioni standard; sopra, sì.

Il ghiaccio è un esempio del quarto caso: con ΔH = +6,01 kJ/mol e ΔS = +22,0 J/(mol·K) la temperatura di inversione è 6010 / 22,0 ≈ 273 K, cioè 0 °C. Sopra questa temperatura il termine $T\Delta S$ vince e il ghiaccio fonde; sotto vince ΔH e l'acqua congela; a 0 °C le due fasi stanno in equilibrio.

COLLEGAMENTI

Latino e storia · La *calx* dei Romani. La parola *calce* viene dal latino *calx, calcis*, da cui anche *calcare*. I Romani cuocevano il calcare in fornaci apposite: Catone, nel *De agri cultura* (cap. 38), dà le istruzioni per costruire una *fornax calcaria*, larga dieci piedi. La calce viva, CaO, mescolata con acqua diventa calce spenta, $Ca(OH)_2$, con una reazione fortemente esotermica; impastata con sabbia, nel corso dei mesi riassorbe dall'aria il CO_2 e torna carbonato di calcio, legando i mattoni. Il ciclo del calcare, dalla roccia (*Scienze naturali 3*, cap. 10) alla malta e di nuovo alla roccia, è un esempio di come la termodinamica decida il verso di una reazione con la temperatura.

3.5.3 Spontaneo non vuol dire veloce

Il segno di ΔG dice *se* una trasformazione può avvenire, non *quanto in fretta*. Il diamante, per esempio, è meno stabile della grafite: per C(s, diamante) → C(s, grafite) i dati dell'appendice danno $\Delta H° = -1{,}9$ kJ e $\Delta S° = 5{,}7 - 2{,}4 = +3{,}3$ J/K, quindi a 25 °C $\Delta G° = -1{,}9 - 298{,}15 \times 0{,}0033 \approx -2{,}9$ kJ. La trasformazione è spontanea, eppure i diamanti non diventano grafite nemmeno in milioni di anni: la reazione è lentissima, perché per riorganizzare il reticolo bisogna rompere legami molto forti. Allo stesso modo un foglio di carta all'aria è termodinamicamente destinato a diventare CO_2 e acqua, ma non prende fuoco finché non lo si accende. Della velocità delle reazioni, e del perché alcune reazioni spontanee non partono da sole, si occupa la cinetica chimica (vedi cap. 4).

3.5.4 L'energia nei viventi

Le cellule eseguono di continuo reazioni non spontanee: costruiscono proteine dagli amminoacidi, acidi nucleici dai nucleotidi, accumulano ioni contro gradiente. Ci riescono con le **reazioni accoppiate**: una reazione con $\Delta G > 0$ viene collegata, attraverso un intermedio comune e grazie agli enzimi, a una reazione con ΔG fortemente negativo, in modo che il ΔG complessivo sia negativo. La reazione «motrice» più comune è l'idrolisi dell'ATP in ADP e fosfato (*Scienze naturali 2*, cap. 5), che in condizioni standard biologiche libera circa 30 kJ di energia libera per mole. Le reazioni che ricostruiscono l'ATP sono a loro volta accoppiate all'ossidazione degli alimenti. Le tappe del metabolismo le studierai il prossimo anno.

IN SINTESI

$q = m \cdot c \cdot \Delta T$ (c_{acqua} = 4,18 J/(g·°C)); $\Delta U = q + w$; $\Delta H = q_p$

$\Delta H°_r = \Sigma n \cdot \Delta H°_f$(prodotti) − $\Sigma n \cdot \Delta H°_f$(reagenti); stessa regola per $\Delta S°$ con $S°$

Legge di Hess: reazioni sommate → ΔH sommati; reazione invertita → segno cambiato; coefficienti moltiplicati per un numero → ΔH moltiplicato per lo stesso numero

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (T in K, ΔS in kJ/K); $\Delta G < 0$ spontanea; temperatura di inversione $T = \Delta H/\Delta S$

APPROFONDIMENTO

Approfondimento · Entropia e probabilità

Il fisico austriaco Ludwig Boltzmann (1844–1906) diede all'entropia un significato microscopico. Uno stesso stato macroscopico di un sistema (stessa temperatura, stesso volume, stessa pressione) può essere realizzato da moltissime disposizioni diverse delle particelle e della loro energia, dette *microstati*. Indicando con W il numero di microstati, l'entropia è:

$$S = k \cdot \ln W$$

dove k = 1,380 649 × 10^{-23} J/K è la costante di Boltzmann (esatta nel SI dal 2019, uguale a R/N_A) e ln è il logaritmo naturale. La formula, nella forma scritta da Max Planck, è incisa sulla tomba di Boltzmann a Vienna.

Un esempio chiarisce l'idea. Un gas occupa metà di un recipiente; si apre un rubinetto e può occupare il volume doppio. Ogni molecola ha ora due posizioni possibili (metà sinistra o metà destra) invece di una: per N molecole il numero di microstati si moltiplica per 2^N, e $\Delta S = k \cdot \ln 2^N = N \cdot k \cdot \ln 2$. Per una mole ($N = N_A$) si ottiene $\Delta S = R \cdot \ln 2$ = 8,314 × 0,693 ≈ 5,76 J/K. Il processo inverso, cioè il ritorno spontaneo di tutte le molecole nella metà di partenza, non è vietato da nessuna legge della meccanica: è soltanto improbabile. Con 10 molecole la probabilità che si trovino tutte a sinistra è $(½)^{10}$ ≈ 1 su 1000; con 6 × 10^{23} molecole è così piccola che non lo vedremo mai. Il secondo principio è, in fondo, una legge statistica.

SINTESI

- Il sistema è la parte dell'universo che si studia, l'ambiente tutto il resto; un sistema aperto scambia materia ed energia, uno chiuso solo energia, uno isolato nessuna delle due.
- Primo principio: l'energia si conserva; $\Delta U = q + w$, con q e w positivi quando il sistema riceve energia (convenzione IUPAC).
- Le funzioni di stato (U, H, S, G, T, P, V) dipendono solo dallo stato del sistema; calore e lavoro dipendono dal percorso.
- Il calore è energia in transito, la temperatura una misura dell'agitazione delle particelle; il calore scambiato si calcola con $q = m \cdot c \cdot \Delta T$ e si misura con un calorimetro.
- L'entalpia è la funzione di stato il cui ΔH è il calore scambiato a pressione costante: $\Delta H < 0$ per le reazioni esotermiche, $\Delta H > 0$ per le endotermiche.
- Rompere legami richiede energia, formarli ne libera: il segno di ΔH dipende dal bilancio fra legami rotti e legami formati.
- In un'equazione termochimica si indicano gli stati fisici; ΔH è proporzionale ai coefficienti e cambia segno se la reazione si inverte.
- Con le entalpie standard di formazione (zero per gli elementi nello stato di riferimento) si calcola $\Delta H^\circ_r = \Sigma n \Delta H^\circ_f(\text{prodotti}) - \Sigma n \Delta H^\circ_f(\text{reagenti})$.
- Legge di Hess (1840): il ΔH di una reazione non dipende dal numero di stadi; le energie di legame medie danno solo una stima.
- Il segno di ΔH non basta a prevedere la spontaneità; l'entropia misura la dispersione dell'energia e della materia e cresce da solido a liquido a gas e con le moli di gas.
- Secondo principio: in ogni trasformazione spontanea l'entropia dell'universo aumenta.
- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$: a T e P costanti è spontaneo ciò che ha $\Delta G < 0$; spontaneo non vuol dire veloce.

ESERCIZI

Comprendere e ricordare

1. ● Un sistema chiuso:
   - **A.** scambia con l'ambiente materia ed energia
   - **B.** scambia con l'ambiente energia ma non materia
   - **C.** non scambia con l'ambiente né materia né energia
   - **D.** scambia con l'ambiente materia ma non energia

2. ● Quale di queste grandezze è una funzione di stato?
   A. il calore scambiato
   B. il lavoro compiuto
   C. l'entalpia
   D. la lunghezza del percorso seguito

3. ● In una reazione esotermica a pressione costante:
   A. $\Delta H < 0$ e il sistema cede calore all'ambiente
   B. $\Delta H > 0$ e il sistema cede calore all'ambiente
   C. $\Delta H < 0$ e il sistema assorbe calore dall'ambiente
   D. $\Delta H = 0$ perché la pressione è costante

4. ● Quale sostanza ha entalpia standard di formazione uguale a zero?
   A. $H_2O(l)$
   B. $O_2(g)$
   C. C(s, diamante)
   D. $CO_2(g)$

5. ●● Per la reazione A → B si ha $\Delta H = -100$ kJ. Per la reazione 2 B → 2 A vale:
   A. $\Delta H = -200$ kJ
   B. $\Delta H = +100$ kJ
   C. $\Delta H = -100$ kJ
   D. $\Delta H = +200$ kJ

6. ● In quale trasformazione l'entropia del sistema diminuisce?
   A. la condensazione del vapore acqueo
   B. la fusione del ghiaccio
   C. la sublimazione dello iodio
   D. la dissoluzione dello zucchero in acqua

7. ●● Una reazione con $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$:
   A. è spontanea a ogni temperatura
   B. non è mai spontanea
   C. è spontanea solo ad alta temperatura
   D. è spontanea solo a bassa temperatura

8. ●● Un sistema cede all'ambiente 250 J di calore e riceve dall'ambiente un lavoro di 100 J. Con la convenzione IUPAC, ΔU vale:
   A. +350 J
   B. +150 J
   C. −350 J
   D. −150 J

Vero o falso

9. ● Calore e temperatura sono due nomi della stessa grandezza.

10. ● Per rompere un legame chimico occorre fornire energia.

11. ●● Una reazione esotermica è sempre spontanea.

12. ●● Il ΔH di una reazione dipende dagli stadi intermedi attraverso cui la reazione avviene.

13. ●●● Quando l'acqua congela, l'entropia dell'acqua diminuisce; tuttavia il secondo principio non è violato.

Applicare

14. ● Calcola il calore necessario per scaldare 250 g di acqua da 20,0 °C a 85,0 °C.

15. ●● In un calorimetro a tazza si sciolgono 5,00 g di cloruro di calcio, $CaCl_2$, in 100,0 g di acqua; la temperatura sale di 8,3 °C. Calcola il ΔH di dissoluzione per mole di $CaCl_2$, assumendo per la soluzione il calore specifico dell'acqua e trascurando il calore assorbito dal calorimetro.

16. ● È data l'equazione termochimica $H_2(g) + \frac{1}{2}\, O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$, $\Delta H° = -285{,}8$ kJ. Scrivi il $\Delta H°$ della reazione $2\, H_2O(l) \rightarrow 2\, H_2(g) + O_2(g)$.

17. ● Con i dati della Tabella C.1 calcola $\Delta H°$ per la combustione dell'etene: $C_2H_4(g) + 3\, O_2(g) \rightarrow 2\, CO_2(g) + 2\, H_2O(l)$.

18. ●● La reazione della termite, usata per saldare le rotaie, è $Fe_2O_3(s) + 2\, Al(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + 2\, Fe(s)$. Calcola $\Delta H°$ con i dati della Tabella C.1 e di' se la reazione è esotermica o endotermica.

19. ●● Sono date le reazioni $S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$, $\Delta H° = -296{,}8$ kJ, e $SO_2(g) + \frac{1}{2}\, O_2(g) \rightarrow SO_3(g)$, $\Delta H° = -98{,}9$ kJ. Con la legge di Hess calcola $\Delta H°$ per $S(s) + 3/2\, O_2(g) \rightarrow SO_3(g)$ e confronta il risultato con la Tabella C.1.

20. ●● Con le energie di legame della Tabella 3.1 stima ΔH per $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2\, HCl(g)$ e confronta la stima con il valore ottenuto dalle entalpie di formazione.

21. ●● Prevedi il segno di ΔS per: a) $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$; b) $N_2(g) + 3\, H_2(g) \rightarrow 2\, NH_3(g)$; c) $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$; d) la dissoluzione del nitrato di ammonio in acqua. Per b) calcola $\Delta S°$ con i dati della Tabella C.1.

22. ●●● Per l'evaporazione $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ calcola con la Tabella C.1 $\Delta H°$, $\Delta S°$ e $\Delta G°$ a 25 °C; poi stima la temperatura di inversione e confrontala con la temperatura di ebollizione dell'acqua. Come spieghi la piccola differenza?

Leggere dati e figure

23. ●● Osserva la Figura 3.3. a) Quale delle due reazioni ha i prodotti a entalpia più bassa dei reagenti? b) Quanto calore si libera bruciando 0,500 mol di metano? c) Quale ΔH ha la reazione $CaO(s) + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3(s)$?

24. ●● Usa la Figura 3.6 e i dati del suo grafico. a) Qual è il segno di $\Delta G°$ a 800 K e a 1300 K? b) Calcola i due valori con $\Delta G° = 179{,}2\ \text{kJ} - T \cdot 0{,}1602\ \text{kJ/K}$. c) In quale intervallo di temperatura la decomposizione è spontanea in condizioni standard?

25. ●●● Usa la Tabella 3.2. a) Quale combustibile libera più energia per grammo e quale per mole? b) Quanti grammi di CO_2 si emettono producendo 1,00 MJ di calore con il metano e con l'etanolo? c) Spiega perché un confronto «per mole» può essere fuorviante quando si sceglie un combustibile per un'automobile.

Indagare e argomentare

26. ●● Progetta un esperimento, con il calorimetro a tazza, per confrontare il calore di dissoluzione del nitrato di ammonio e del cloruro di calcio. Indica la variabile che cambi, quelle da tenere costanti, la misura, una prova di controllo e le norme di sicurezza.

27. ●●● Un cubetto di ghiaccio fonde a 25 °C, anche se la fusione è endotermica. Spiega il fenomeno con ΔH, ΔS e ΔG, usando i valori $\Delta H = +6{,}01$ kJ/mol e $\Delta S = +22{,}0$ J/(mol·K), e calcola a quale temperatura le due fasi sono in equilibrio.

28. ●●● Un compagno sostiene: «Gli esseri viventi costruiscono strutture sempre più ordinate, quindi violano il secondo principio». Rispondi con un testo di 8–10 righe, usando i concetti di sistema aperto, entropia dell'universo e reazioni accoppiate.

Approfondimento

29. ●●● (Approfondimento) In un recipiente diviso in due metà uguali, 10 molecole di gas sono libere di muoversi in tutto il volume. a) Qual è la probabilità che, in un dato istante, si trovino tutte nella metà sinistra? b) Calcola l'aumento di entropia quando 1 mol di gas raddoppia il proprio volume a temperatura costante ($\Delta S = R \ln 2$).

PER APPROFONDIRE

- [ATK] P. Atkins, L. Jones, L. Laverman, *Chemical Principles*: i capitoli di termodinamica, con una presentazione molto chiara dell'entropia come dispersione dell'energia e dell'energia libera.
- [TRO] N. J. Tro, *Chemistry: A Molecular Approach*: i capitoli sulla termochimica (calorimetria, legge di Hess, entalpie di formazione) e sulla spontaneità, con molti esempi numerici.
- [CRC] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*: le tabelle complete delle grandezze termodinamiche standard, da cui sono tratti i dati dell'appendice.

Glossario del capitolo

Calore
Energia che passa da un corpo a un altro a causa di una differenza di temperatura (simbolo q).

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

Calorimetro
Recipiente isolato in cui si misura il calore scambiato da una trasformazione attraverso la variazione di temperatura di una massa nota.

Energia interna
Somma delle energie cinetiche e potenziali delle particelle di un sistema (simbolo U); se ne misurano solo le variazioni.

Energia libera di Gibbs
Funzione di stato (G) con $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$; a temperatura e pressione costanti una trasformazione è spontanea se $\Delta G < 0$.

Entalpia
Funzione di stato (H) la cui variazione è uguale al calore scambiato da un sistema a pressione costante.

Entalpia standard di formazione
$\Delta H°$ della reazione che forma 1 mol di un composto dai suoi elementi nei loro stati di riferimento; è zero per gli elementi stessi.

Entropia
Funzione di stato (S) che misura la dispersione dell'energia e della materia di un sistema, cioè il numero di modi in cui esse possono distribuirsi.

Equazione termochimica
Equazione chimica bilanciata, con gli stati fisici, accompagnata dal ΔH per le quantità in moli indicate dai coefficienti.

Funzione di stato
Grandezza il cui valore dipende solo dallo stato del sistema e non dal percorso seguito per raggiungerlo (U, H, S, G...).

Legge di Hess
Il ΔH di una reazione è lo stesso sia che avvenga in un solo stadio sia in più stadi: i ΔH delle reazioni sommate si sommano.

Primo principio della termodinamica
L'energia si conserva: $\Delta U = q + w$, con calore e lavoro positivi quando il sistema li riceve.

Reazione esotermica / endotermica
Reazione che cede calore all'ambiente ($\Delta H < 0$) o che ne assorbe ($\Delta H > 0$), a pressione costante.

Reazioni accoppiate
Coppia di reazioni collegate da un intermedio comune, in cui una reazione con ΔG fortemente negativo rende possibile una con ΔG positivo.

Secondo principio della termodinamica
In ogni trasformazione spontanea l'entropia dell'universo (sistema più ambiente) aumenta.

Sistema
In termodinamica, la parte dell'universo che si sceglie di studiare; tutto il resto, con cui il sistema può scambiare energia o materia, è l'ambiente.

Sistema aperto, chiuso, isolato
Un sistema aperto scambia con l'ambiente materia ed energia, uno chiuso solo energia, uno isolato né materia né energia.

Stato standard
Stato di riferimento di una sostanza: gas a 1 bar, liquido o solido puro a 1 bar, soluto a 1 mol/L; i dati si riportano di solito a 25 °C.

Temperatura di inversione
Temperatura $\Delta H/\Delta S$ alla quale ΔG di una trasformazione cambia segno, quando ΔH e ΔS hanno lo stesso segno.

Trasformazione spontanea
Trasformazione che, nelle condizioni date, avviene da sola senza un intervento continuo dall'esterno; a T e P costanti ha $\Delta G < 0$.

Soluzioni

1. B. Un sistema chiuso, come una beuta tappata, scambia calore ma non materia.

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

3. A. I prodotti hanno entalpia più bassa: il sistema cede calore e $\Delta H < 0$.

4. B. $O_2(g)$ è un elemento nel suo stato di riferimento; il diamante non lo è (1,9 kJ/mol).

5. D. Invertendo si cambia segno (+100 kJ); raddoppiando i coefficienti si raddoppia: +200 kJ.

6. A. Passando da gas a liquido le molecole si disperdono meno: $\Delta S < 0$.

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

8. D. $q = -250$ J (il sistema cede calore), $w = +100$ J (il sistema riceve lavoro): $\Delta U = -250 + 100 = -150$ J.

9. F. La temperatura misura l'agitazione delle particelle; il calore è energia che passa da un corpo a un altro per una differenza di temperatura.

10. V. La rottura di un legame richiede sempre energia; la formazione la libera.

11. F. Il segno di ΔH non basta: il congelamento dell'acqua è esotermico ma a 25 °C non è spontaneo; decide $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

12. F. L'entalpia è una funzione di stato: ΔH dipende solo da reagenti e prodotti (legge di Hess).

13. V. L'entropia dell'acqua diminuisce, ma il calore ceduto all'ambiente ne fa aumentare l'entropia di più: l'entropia dell'universo aumenta.

14. $q = 250\ \text{g} \times 4{,}18\ \text{J/(g·°C)} \times 65{,}0\ °\text{C} = 6{,}79 \times 10^4$ J $\approx$ 67,9 kJ.

15. q assorbito dalla soluzione $= 105{,}0\ \text{g} \times 4{,}18\ \text{J/(g·°C)} \times 8{,}3\ °\text{C} = 3{,}64 \times 10^3$ J (si arrotonda solo alla fine). $n(CaCl_2) = 5{,}00\ \text{g} / 110{,}98\ \text{g/mol} = 0{,}0451$ mol. $\Delta H = -3{,}64\ \text{kJ} / 0{,}0451\ \text{mol} \approx -81$ kJ/mol (due cifre significative, come ΔT) (negativo: la soluzione si scalda, la dissoluzione è esotermica).

16. Si inverte la reazione (segno +) e si raddoppiano i coefficienti: $\Delta H° = +571{,}6$ kJ.

17. $\Delta H° = 2(-393{,}5) + 2(-285{,}8) - (52{,}4 + 0) = -787{,}0 - 571{,}6 - 52{,}4 = -1411{,}0$ kJ.

18. $\Delta H° = (-1675{,}7 + 0) - (-824{,}2 + 0) = -851{,}5$ kJ: fortemente esotermica (il ferro si ottiene fuso).

19. Sommando le due reazioni SO_2 si elimina: $\Delta H° = -296{,}8 + (-98{,}9) = -395{,}7$ kJ, uguale a $\Delta H°_f(SO_3)$ della Tabella C.1.

20. Legami rotti: 436 + 243 = 679 kJ; legami formati: $2 \times 432 = 864$ kJ; $\Delta H \approx 679 - 864 = -185$ kJ. Dalle entalpie di formazione: $2 \times (-92{,}3) = -184{,}6$ kJ. L'accordo è ottimo perché per queste molecole biatomiche le energie di legame sono quelle delle molecole stesse, non valori medi.

21. a) $\Delta S > 0$ (da liquido a gas); b) $\Delta S < 0$ (da 4 a 2 mol di gas); c) $\Delta S > 0$ (si forma un gas); d) $\Delta S > 0$ (gli ioni si disperdono nella soluzione). Per b): $\Delta S° = 2 \times 192{,}8 - (191{,}6 + 3 \times 130{,}7) = 385{,}6 - 583{,}7 = -198{,}1$ J/K.

22. $\Delta H° = -241{,}8 - (-285{,}8) = +44{,}0$ kJ; $\Delta S° = 188{,}8 - 70{,}0 = +118{,}8$ J/K; $\Delta G° = 44{,}0 - 298{,}15 \times 0{,}1188 = +8{,}6$ kJ (a 25 °C e 1 bar di vapore l'evaporazione non è spontanea). $T = 44{,}0 / 0{,}1188 \approx 370$ K (circa 97 °C), contro circa 100 °C reali: la differenza nasce dall'aver considerato $\Delta H°$ e $\Delta S°$ costanti, mentre variano un po' con la temperatura.

23. a) La combustione del metano (a): $\Delta H < 0$. b) $0{,}500 \times 890{,}5 = 445$ kJ. c) È la reazione inversa della decomposizione: $\Delta H = -179{,}2$ kJ.

24. a) A 800 K $\Delta G° > 0$, a 1300 K $\Delta G° < 0$. b) $179{,}2 - 800 \times 0{,}1602 = +51{,}0$ kJ; $179{,}2 - 1300 \times 0{,}1602 = -29{,}1$ kJ. c) Sopra circa $1{,}12 \times 10^3$ K.

25. a) Per grammo l'idrogeno (141,8 kJ/g); per mole l'etanolo (1366,8 kJ/mol). b) Metano: 0,0494 g/kJ × 1000 kJ ≈ 49,4 g; etanolo: ≈ 64,4 g. c) In un serbatoio

contano la massa e il volume che si possono trasportare, non il numero di moli: una mole di etanolo pesa quasi tre volte una mole di metano, e una mole di idrogeno solo 2 g. Traccia: confrontare per grammo (o per litro) e considerare anche le emissioni e il modo in cui il combustibile è prodotto.

26. Traccia: variabile indipendente il tipo di sale; costanti la massa di sale (o le moli), la massa e la temperatura iniziale dell'acqua, il calorimetro, l'agitazione; misura il ΔT massimo; controllo con sola acqua agitata nello stesso modo ($\Delta T \approx 0$); ripetere tre volte. Atteso: con NH_4NO_3 la temperatura scende (endotermica), con $CaCl_2$ sale (esotermica). Sicurezza: occhiali, guanti, niente contatto con la pelle ($CaCl_2$ è irritante per gli occhi), soluzioni raccolte secondo le indicazioni dell'insegnante, nessun riscaldamento del nitrato di ammonio.

27. Traccia: $\Delta H > 0$ sfavorisce la fusione, $\Delta S > 0$ la favorisce; a 298 K, $\Delta G = 6{,}01 - 298 \times 0{,}0220 = -0{,}55$ kJ/mol < 0, quindi il ghiaccio fonde spontaneamente. Equilibrio quando $\Delta G = 0$: $T = 6{,}01 / 0{,}0220 \approx 273$ K (0 °C).

28. Traccia: un organismo è un sistema aperto; la sua entropia può diminuire perché assorbe energia (luce, cibo) e cede all'ambiente calore e molecole piccole (CO_2, H_2O), facendo aumentare l'entropia dell'ambiente più di quanto diminuisca la propria; il secondo principio riguarda l'entropia dell'universo. Le reazioni di costruzione ($\Delta G > 0$) avvengono perché sono accoppiate a reazioni con ΔG fortemente negativo, come l'idrolisi dell'ATP.

29. a) $(½)^{10} = 1/1024 \approx 9{,}8 \times 10^{-4}$, circa 1 su 1000. b) $\Delta S = 8{,}314 \times \ln 2 = 8{,}314 \times 0{,}693 \approx 5{,}76$ J/K.