

Giuseppe Buzzanca

ENERGIA LIBERA

QUADERNI DI CHIMICA

ENERGIA LIBERA

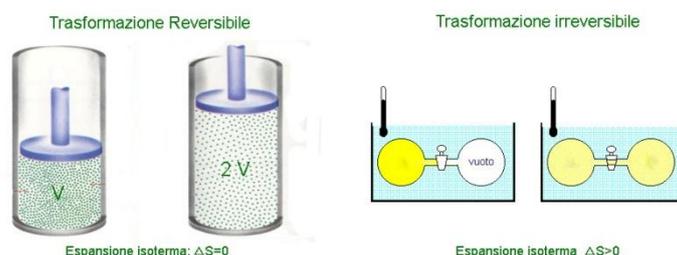
VARIAZIONI DI ENTROPIA NEI SISTEMI ISOLATI

Calcoliamo, per poi generalizzare i risultati, le variazioni di entropia relative alla espansione isoterma di una mole di gas ideale fatta avvenire reversibilmente o irreversibilmente, in un sistema isolato.

- 1° caso) *Trasformazione reversibile*: consideriamo un sistema isolato costituito da un serbatoio di calore alla temperatura T (termostato) nel quale è immerso un cilindro con pistone, contenente una mole di gas ideale.

Alla espansione reversibile del gas da volume V a volume $2V$ corrispondono le seguenti variazioni di entropia:

- ΔS del gas: in questa espansione isoterma la mole di gas ideale compie il lavoro $L_{rev} = RT \ln(2V/V)$ e poiché l'energia interna del gas ideale è soltanto funzione della temperatura è $\Delta U = 0$. Per il primo principio della termodinamica ($\Delta U = Q - L$) è allora $Q_{rev} = L_{rev} = RT \ln 2$ e poiché $\Delta S = Q_{rev}/T$ è $\Delta S_{(gas)} = R \ln 2$.
 - ΔS del serbatoio di calore: il serbatoio di calore ha ceduto al gas la quantità di calore $Q = Q_{rev}$, e la sua variazione di entropia è quindi $\Delta S_{(serb.)} = -Q_{rev}/T = -R \ln 2$.
 - $\Delta S_{(totale rev.)} = \Delta S_{(gas)} + \Delta S_{(serb.)} = R \ln 2 - R \ln 2$; pertanto $\Delta S_{(totale rev.)} = 0$
- 2° caso) *Trasformazione irreversibile*: nel serbatoio di calore a temperatura T sono immersi due recipienti rigidi, ciascuno di volume V , l'uno contenente una mole di gas ideale e l'altro vuoto; mettendoli in comunicazione il gas si espande da volume V a volume $2V$ contro una pressione esterna nulla, cioè senza compiere lavoro ($L = 0$). Ricordando che a temperatura costante, per il gas ideale è $\Delta U = 0$, sarà anche $Q = 0$. Pertanto:
 - ΔS del gas: poiché l'entropia è una funzione di stato e nel processo reversibile era $\Delta S_{(gas)} = R \ln 2$, anche nel processo irreversibile ΔS ha lo stesso valore;
 - ΔS del serbatoio di calore: $Q = 0$, e $\Delta S_{(serb.)} = 0$;
 - $\Delta S_{(totale irrev.)} = \Delta S_{(gas)} + \Delta S_{(serb.)} = R \ln 2 + 0$; pertanto $\Delta S_{(totale irrev.)} > 0$



Generalizzando:

l'entropia di un sistema isolato resta invariata per trasformazioni che avvengono mediante processi reversibili (cioè di equilibrio) ed aumenta per processi irreversibili, cioè spontanei; allorché il processo irreversibile si arresta (raggiunge lo stato di equilibrio), cessa anche l'aumento di entropia che ha raggiunto così il suo valore massimo.

Riportiamo a questo punto la concisa enunciazione di *Rudolf Clausius* (1865) dei due principi della termodinamica: *l'energia dell'Universo è costante; l'entropia dell'Universo tende ad un massimo.*

Il criterio della massima entropia sopra enunciato è un criterio conveniente per definire l'equilibrio in sistemi isolati, ma poco utile in chimica ove si ha usualmente a che fare con sistemi chiusi o aperti, che scambiano energia e/o materia con l'esterno.

Per questi sistemi occorre introdurre un diverso criterio di equilibrio, che tenga conto sia delle variazioni di entropia che di energia; tale criterio si concreta in una nuova grandezza termodinamica: *l'Energia libera.*

ENERGIA LIBERA

L'energia libera è la funzione di stato più significativa per quanto riguarda i fenomeni chimici: essa congloba in sé i contenuti del primo e del secondo principio della termodinamica ed è alla base dello studio di ogni fenomeno chimico e chimico-fisico.

Per giungere alla definizione dell'energia libera partiamo dalle seguenti relazioni termodinamiche:

$$\Delta U = Q - L$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \Rightarrow (P = \text{cost})$$

$$\Delta S = Q_{rev}/T \Rightarrow (T = \text{cost})$$

Sostituendo nella prima al valore Q quello Q_{rev} ricavato dalla terza, l'espressione del primo principio della termodinamica, per una trasformazione isoterma, reversibile, diventa

$$\Delta U = T\Delta S - L_{rev}$$

Per sostituzione di ΔU nella seconda e ordinando si ha:

$$\Delta H - P\Delta V = T\Delta S - L_{rev} \Rightarrow \Delta H - T\Delta S = P\Delta V - L_{rev}$$

Questa espressione, considerato che la temperatura è costante, può a sua volta scriversi

$$\Delta(H - TS) = P\Delta V - L_{rev} \quad (1)$$

Fu *Willard Gibbs* ad introdurre (1875) la nuova funzione $G = H - TS$ che è una funzione di stato perché H , T , S sono funzioni o variabili di stato; la funzione G viene indicata col nome di *energia libera*.

Sostituendo nella (1)

$$\Delta G = P\Delta V - L_{rev} \quad (2)$$

espressione valida a P e T costanti perché ottenuta dalle precedenti formule (la seconda e la terza). Abbiamo visto che se un sistema passa da uno stato A ad uno stato B , ed in questa trasformazione l'unica forma di lavoro che il sistema può compiere è lavoro del tipo PV , il sistema stesso compie sull'esterno il lavoro $P_e\Delta V$ (P_e è la pressione esterna): se la trasformazione oltreché isobara e isoterma è anche reversibile ($P_e = P_{int.}$), indicando con P la pressione a cui viene operata la trasformazione ($P = P_e = P_i$) e con L_{rev} il lavoro compiuto reversibilmente dal sistema (che è anche il lavoro massimo che esso può compiere), è $P\Delta V = L_{rev}$. In base a questa uguaglianza e alla (2), se un sistema compie a temperatura e pressione costanti una trasformazione reversibile fra due stati A , B (cioè si trova in equilibrio), è

$$\Delta G = 0 \quad (3)$$

Il significato della (3), esteso anche al caso delle disuguaglianze $\Delta G \geq 0$, è di fondamentale importanza per comprendere l'andamento di ogni fenomeno chimico e chimico-fisico.

Si consideri una trasformazione $A \rightarrow B$ durante la quale il sistema può compiere soltanto lavoro di tipo PV , e si ammetta di aver determinato in qualche modo il valore della variazione di energia libera legata ad esso ($\Delta G = G_B - G_A$). Si possono presentare 3 casi:

- 1° caso - $\Delta G = 0$ ($G_B = G_A$): la trasformazione è reversibile, i due stati A e B sono in equilibrio e non c'è tendenza da parte del sistema a passare dallo stato A allo stato B o viceversa.
- 2° caso - $\Delta G < 0$ ($G_B < G_A$): questa disuguaglianza implica, per la (2), $P\Delta V < L_{rev}$, e ciò significa che la trasformazione $A \rightarrow B$ è irreversibile e che avviene spontaneamente.
- 3° caso - $\Delta G > 0$ ($G_B > G_A$): in questa eventualità, sempre per la (2), dovrebbe essere $P\Delta V > L_{rev}$ ma questa condizione non è accettabile, perché L_{rev} come si è detto, è il lavoro

massimo che il sistema può compiere; di conseguenza la trasformazione $A \rightarrow B$ non avviene spontaneamente.

Riassumendo queste ultime considerazioni circa la trasformazione $A \rightarrow B$, condotta a pressione e a temperatura costanti, si ha:

$\Delta G < 0$ la trasformazione procede spontaneamente (e irreversibilmente, fino all'equilibrio)

$\Delta G = 0$ la trasformazione è all'equilibrio (non procede)

$\Delta G > 0$ la trasformazione non avviene (spontaneamente)

Una ulteriore osservazione sulla (2) consente di mettere meglio in luce il significato di ΔG : il lavoro $P\Delta V$ compiuto dal sistema, ad esempio durante una reazione, è di norma lavoro non utilizzabile che il sistema compie necessariamente in conseguenza di variazioni di volume dovute allo svolgersi della reazione stessa; poiché il lavoro L_{rev} , rappresenta il lavoro massimo ottenibile dalla reazione, la differenza $L_{rev} - P\Delta V$ rappresenta il lavoro massimo utilizzabile (L_{utile}) che il sistema può compiere durante lo svolgersi della reazione, cioè l'energia libera del sistema, libera nel senso di non impegnata nel processo, e che quindi è possibile prelevare dal sistema ed utilizzare.

In base a questa considerazione, la (2) può scriversi

$$-\Delta G = L_{utile}$$

e questa espressione mostra che mentre il sistema compie lavoro utile, il valore dell'energia libera diminuisce progressivamente fino a raggiungere un valore minimo che poi si mantiene costante quando il sistema ha raggiunto l'equilibrio ($\Delta G = 0$) e non è più in grado di compiere lavoro.

ENERGIA LIBERA E FENOMENI CHIMICI

L'energia libera, come è stato già detto, è la grandezza termodinamica più importante in chimica, come apparirà chiaramente in seguito, perché costituisce la base di partenza per giungere alle espressioni quantitative delle leggi fondamentali che governano i fenomeni chimico-fisici e chimici. Qui viene descritto il procedimento generale per il calcolo della variazione di energia libera che si verifica in una reazione, che avviene a T e P costanti.

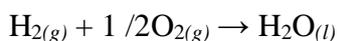
L'espressione

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

consente di calcolare immediatamente il valore di ΔG relativo alla formazione di ogni specie chimica di cui siano noti, alla temperatura T , i valori del ΔH di formazione e del ΔS di formazione: questi valori, ottenibili sperimentalmente, sono noti in gran numero nella letteratura chimica.

Si noti che essendo ΔS dato in $J \cdot \text{moli}^{-1}$, il prodotto $T\Delta S$ ($J \cdot \text{moli}^{-1}$) rappresenta una energia.

Con la frase *energia libera molare di una specie chimica* viene indicata l'energia libera di formazione di una mole di quella specie chimica dagli elementi: ad esempio, nel caso del ΔG dell'acqua, esso rappresenta il ΔG della reazione di formazione di una mole di acqua, ad es. liquida, da idrogeno e ossigeno:



Quando i valori di ΔG sono riferiti alla formazione di una mole di composto nel suo stato standard a partire dagli elementi anche essi nel loro stato standard, si usa il simbolo ΔG_f° .

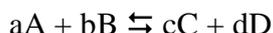
Come i valori delle entalpie, anche quelli delle energie libere di formazione degli elementi nel loro stato standard sono posti uguali a zero.

Analogamente a quanto si è detto per i valori delle entalpie e delle entropie di formazione degli ioni singoli, anche le energie libere di formazione di questi sono riferite alla energia libera di formazione dello ione idrogeno in soluzione acquosa, posta uguale a zero.

Noti i valori di ΔG_f° di ciascun componente di una reazione, la differenza fra la somma algebrica dei ΔG_f° dei prodotti di reazione e la analoga somma dei ΔG_f° dei reagenti, essendo ciascun ΔG_f° moltiplicato per il coefficiente stechiometrico (i) con cui la specie compare nella equazione di reazione, fornisce il valore del ΔG° della reazione stessa:

$$\Delta G_{\text{reazione}}^\circ = \sum i \Delta G_{f(\text{specie formate})}^\circ - \sum i \Delta G_{f(\text{reagenti})}^\circ$$

Per la generica reazione



è:

$$\Delta G_{\text{reazione}}^\circ = c\Delta G_{f(C)}^\circ + d\Delta G_{f(D)}^\circ - a\Delta G_{f(A)}^\circ - b\Delta G_{f(B)}^\circ$$

Il valore numerico del ΔG° di reazione consente, come si vedrà nel seguito, di valutare anche quantitativamente, la spontaneità di una reazione.

Poiché allo stato di equilibrio corrisponde nei sistemi termodinamici il minimo del valore dell'energia libera e nei sistemi meccanici il minimo del valore dell'energia potenziale, l'energia libera viene anche indicata, per questa analogia, col nome di *Potenziale termodinamico*.

QUADRO RIASSUNTIVO DEGLI ARGOMENTI TRATTATI

I punti che seguono costituiscono i concetti base della termodinamica chimica, e opportune elaborazioni di essi consentono di interpretare e prevedere l'andamento dei fenomeni chimici e chimico-fisici trattati nel seguito.

1. Non è possibile determinare il valore assoluto del contenuto di energia di un sistema in un determinato stato; è però possibile determinare le variazioni di energia conseguenti al passaggio del sistema stesso da uno stato ad un altro: dallo studio di queste variazioni la termodinamica trae le sue deduzioni. Per rendere confrontabili fra loro i valori di dette variazioni di energia viene stabilito convenzionalmente uno stato standard come riferimento: $P = 1 \text{ atm}$, alla temperatura T . Per questa è stato scelto il valore $T = 298,15 \text{ K}$ ($= 25^\circ \text{C}$). Se un sistema passando da uno stato A ad uno stato B compie lavoro, il lavoro massimo si ha nel caso che il passaggio avvenga reversibilmente.
2. Il primo principio della termodinamica ($\Delta U = Q - L$, con le relative convenzioni), afferma che *l'energia non può essere né creata né distrutta, ma solo trasformata da una forma in un'altra*. Il risultato per noi più importante del primo principio, è l'introduzione della *funzione di stato entalpia*. La conoscenza dei valori delle entalpie molar standard di formazione (ΔH_f°) dei singoli costituenti di una reazione (per gli elementi e per lo ione H_{aq}^+ è $\Delta H_f^\circ \equiv 0$) e dei coefficienti di reazione (i), consente il calcolo immediato dell'entalpia standard di reazione:

$$\Delta H_{\text{reazione}}^\circ = \sum i \Delta H_{f(\text{prodotti})}^\circ - \sum i \Delta H_{f(\text{reagenti})}^\circ$$

Questa relazione esprime la *Legge di Hess* e consente la determinazione di valori ΔH_f° anche di specie per le quali non è possibile la determinazione sperimentale di questa grandezza.

3. Il secondo principio della termodinamica afferma che l'entropia ($\Delta S = Q_{\text{rev}}/T$) è una funzione di stato; essa è una misura della probabilità termodinamica e dello stato di disordine del sistema. *Il teorema di Nernst* stabilisce che allo zero assoluto, per cristalli puri e perfetti, è $S = 0$, e ciò consente di determinare i valori delle entropie. L'entropia è la variabile esten-

siva del calore; essa è anche la misura della degradazione dell'energia in calore. La variazione di entropia (standard) che si ha in una reazione, si calcola mediante la relazione

$$\Delta S_{\text{reazione}}^{\circ} = \sum i \Delta S_{f(\text{prodotti})}^{\circ} - \sum i \Delta S_{f(\text{reagenti})}^{\circ}$$

ove con i viene indicato il coefficiente di reazione della singola specie; si ricordi inoltre che per convenzione $\Delta S_{H_{aq}^{+}}^{\circ} \equiv 0$.

4. La funzione termodinamica più importante in chimica, derivata dal primo e dal secondo principio, è la *funzione di Gibbs* ($G = H - TS$) indicata col nome di energia libera. Analogamente a quanto visto per l'entalpia e per l'entropia, l'energia libera standard di una reazione è calcolabile mediante la relazione

$$\Delta G_{\text{reazione}}^{\circ} = \sum i \Delta G_{f(\text{prodotti})}^{\circ} - \sum i \Delta G_{f(\text{reagenti})}^{\circ}$$

nella quale i valori ΔG_f° rappresentano le energie libere molari standard di formazione dei singoli costituenti, che con il coefficiente i compaiono nella reazione (per gli elementi e per lo ione H_{aq}^{+} è $\Delta G_f^{\circ} \equiv 0$).

La conoscenza del valore $\Delta G_{\text{reaz.}}^{\circ}$ consente di stabilire per ora qualitativamente (e quantitativamente in) se una determinata reazione può aver luogo o meno, in base ai seguenti criteri di spontaneità:

$\Delta G < 0$ la trasformazione procede spontaneamente (e irreversibilmente, fino all'equilibrio)

$\Delta G = 0$ la trasformazione è all'equilibrio (non procede)

$\Delta G > 0$ la trasformazione non avviene (spontaneamente)

A proposito di quest'ultimo criterio, si noti che affermare che una reazione, in determinate condizioni sperimentali, non avviene, non significa che essa non avviene affatto, ma che avviene solo per una percentuale delle specie reagenti tanto piccola da poter essere considerata praticamente nulla.

Variazione entalpia	Variazione entropia	Var. energia libera	Spontaneità reazione
$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$	SI
$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$	NO
$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$ per $T > \Delta H / \Delta S$	NO ad alte temp.
		$\Delta G < 0$ per $T < \Delta H / \Delta S$	SI a basse temp.
$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G > 0$ per $T < \Delta H / \Delta S$	NO a basse temp.
		$\Delta G < 0$ per $T > \Delta H / \Delta S$	SI ad alte temp.

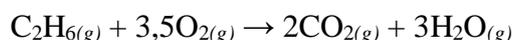
Esempi di reazione che illustrano la tabella:

1	$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$	SI
----------	----------------	----------------	----------------	----

Fattore entalpico favorevole $\Delta H < 0$, fattore entropico favorevole $\Delta S > 0$; $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ sempre < 0 : reazione sempre spontanea. La combustione dell'etano è una *reazione esotermica*.

($\Delta H^{\circ} = -1427,72$ kJ/mol; $\Delta S^{\circ} = 46,79$ J/K).

$\Delta G_{298K} = \Delta H - T\Delta S = -1427,72 - 298 \times 0,04679 = -1441,66$ kJ/mol; $\Delta G < 0$ la reazione è spontanea.



2	$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G < 0$	NO
----------	----------------	----------------	----------------	----

Fattore entalpico sfavorevole $\Delta H > 0$ fattore entropico sfavorevole $\Delta S < 0$; $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ sempre > 0 ; reazione non spontanea. ($\Delta H^{\circ} = 71,46$ kJ/mol; $\Delta S^{\circ} = -62,42$ J/K).

$\Delta G_{298K} = \Delta H - T\Delta S = 71,46 - 298 \times -0,06242 = 90,06 \text{ kJ/mol}$ e resterà sempre positivo per qualsiasi temperatura.

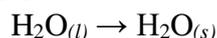


3-4	$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$ per $T > \Delta H/\Delta S$	NO ad alte temp.
			$\Delta G < 0$ per $T < \Delta H/\Delta S$	SI a basse temp.

A) Fattore entalpico favorevole $\Delta H > 0$ fattore entropico sfavorevole

$\Delta S < 0$; $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ a bassa temperatura T ; la reazione sarà spontanea per $T < \Delta H/\Delta S$

Il processo di solidificazione dell'acqua avviene a temperature basse qui deve essere $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$. In questo caso $\Delta G < 0$ se $|T\Delta S| < |\Delta H|$. La reazione è esotermica, La temperatura deve essere $\leq 273 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$ Il sistema cede calore.

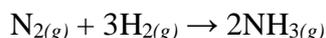


B) Fattore entalpico favorevole $\Delta H > 0$ fattore entropico sfavorevole $\Delta S < 0$;

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ a bassa temperatura T ; la reazione sarà spontanea per $T < \Delta H/\Delta S$ ($\Delta H^\circ = -46,19 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S^\circ = -99,15 \text{ J/K}$).

$\Delta G_{298K} = \Delta H - T\Delta S = -46,19 - 298 \times -0,09915 = -16,64 \text{ kJ/mol}$: $\Delta G < 0$ la reazione avviene.

$\Delta G_{500K} = \Delta H - T\Delta S = -46,19 - 500 \times -0,09915 = 3,3815 \text{ kJ/mol}$: $\Delta G > 0$ la reazione non avviene.



5-6	$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$ per $T < \Delta H/\Delta S$	SI ad alte temp.
-----	----------------	----------------	--	------------------

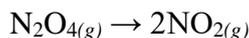
Fattore entalpico sfavorevole $\Delta H > 0$ fattore entropico favorevole $\Delta S > 0$; $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ ad alta temperatura T la reazione sarà spontanea per $T > \Delta H/\Delta S$. La reazione è endotermica, il sistema assorbe calore, l'entropia aumenta $\Delta S > 0$.

Decomposizione del tetrossido di diazoto in biossido di azoto avviene a temperature superiori a 325K. ($\Delta H^\circ = 57,2 \text{ kJ/mol}$; $\Delta S^\circ = 175,8 \text{ J/K}$).

$\Delta G_{298K} = \Delta H - T\Delta S = 57,2 - 298 \times 0,1758 = 4,81 \text{ kJ/mol}$: $\Delta G > 0$ la reazione non avviene.

$\Delta G_{398K} = \Delta H - T\Delta S = 57,2 - 398 \times 0,1758 = -12,77 \text{ kJ/mol}$: $\Delta G < 0$ la reazione avviene.

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{57,2}{0,1758} = 325 \text{ K} = 52^\circ\text{C}$$

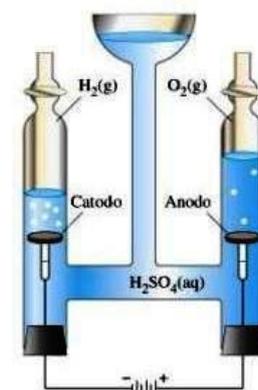
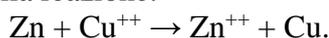


Altri esempi:

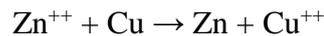
In condizioni standard l'acqua non si scinde in idrogeno e ossigeno gassosi. Il processo *non è spontaneo* $\Delta G > 0$. Ma questo non vuol dire che il processo non possa avvenire in alcun modo, può realizzarsi, infatti, con l'elettrolisi dell'acqua. In questo caso, fornendo energia dall'esterno (a spese di un altro sistema), *reazione endotermica*, si può forzatamente far avvenire il processo non spontaneo.



Immergendo una lamina di zinco in una soluzione acquosa di CuSO_4 , dopo un po' di tempo la soluzione risulterà solo debolissimamente colorata e si potrà osservare un deposito di colore arancione sulla superficie della lamina: si tratta di un sottilissimo strato di rame metallico, Cu, che ha aderito alla superficie di zinco in base alla reazione.



La reazione è *spontanea* poiché $\Delta G < 0$, non lo è la reazione contraria:



ENERGIA LIBERA STANDARD

Le energie libere standard di formazione possono essere usate per ottenere le energie libere standard di reazione.

Quando ΔG viene determinato a 25 °C (298 K) e 1 atm, viene chiamato *variazione di energia libera standard*, ΔG° . Esistono vari modi per ricavare il ΔG° di una reazione. Uno di questi consiste nel calcolare ΔG° da ΔH° e ΔS° :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - (298 \text{ K}) \Delta S^\circ$$

Il ΔG° può anche essere misurato sperimentalmente, ma vedremo questo argomento nei prossimi capitoli.

Dalla *Tabella 1* si possono ricavare i calori standard di formazione, ΔH_f° e, mediante la *legge di Hess*, da questi possiamo calcolare i ΔH° di molte reazioni diverse. L'energia di formazione standard, ΔG_f° può essere usata in calcoli simili per ottenere ΔG° .

$$\Delta G^\circ = (\text{somma } \Delta G_f^\circ \text{ dei prodotti}) - (\text{somma } \Delta G_f^\circ \text{ dei reagenti})$$

I valori dei ΔG_f° di alcune sostanze tipiche sono riportati nella seguente tabella:

Sostanza	ΔG_f°		Sostanza	ΔG_f°	
	kJ/mol	kcal/mol		kJ/mol	kcal/mol
Ag(s)	0,00	0,00	H ₂ O(g)	-228,6	-54,64
AgCl(s)	-109,7	-26,22	H ₂ O(l)	-237,2	-56,69
Al(s)	0,00	0,00	HCl(g)	-95,27	-22,77
Al ₂ O ₃ (s)	-1576,4	-376,77	HNO ₃ (l)	-79,91	-19,10
C(s, grafite)	0,00	0,00	H ₂ SO ₄ (l)	-689,9	-164,9
CO(g)	-137,3	-32,81	HC ₂ H ₃ O ₂ (l)	-392,5	-93,8
CO ₂ (g)	-394,4	-94,26	Hg(l)	0,00	0,00
CH ₄ (g)	-50,79	-12,14	Hg(g)	+31,8	+7,59
CH ₃ Cl(g)	-58,6	-14,0	K(s)	0,00	0,00
CH ₃ OH(l)	-166,2	-39,73	KCl(s)	-408,3	-97,59
CO(NH ₂) ₂ (s)	-197,2	-47,12	K ₂ SO ₄ (s)	-1316,4	-314,62
CO(NH ₂) ₂ (aq)	-203,8	-48,72	N ₂ (g)	0,00	0,00
C ₂ H ₂ (g)	+209	+50,0	NH ₃ (g)	-16,7	-3,98
C ₂ H ₄ (g)	+68,12	+16,28	NH ₄ Cl(s)	-203,9	-48,73
C ₂ H ₆ (g)	-32,9	-7,86	NO(g)	+86,69	+20,72
C ₂ H ₅ OH(l)	-174,8	-41,77	NO ₂ (g)	+51,84	+12,39
C ₂ H ₅ OH(l)	+17,3	+4,14	N ₂ O(g)	+103,6	+24,76
Ca(s)	0,00	0,00	N ₂ O ₄ (g)	+98,28	+23,49
CaCO ₃ (s)	-1128,8	-269,78	Na(s)	0,00	0,00
CaCl ₂ (s)	-750,2	-179,3	Na ₂ CO ₃ (s)	-1048	-250,4
CaO(s)	-604,2	-144,4	NaHCO ₃ (s)	-851,9	-203,6
Ca(OH) ₂ (s)	-896,76	-214,33	NaCl(s)	-384,0	-91,79
CaSO ₄ (s)	-1320,3	-315,56	NaOH(s)	-382	-91,4
CaSO ₄ · ½H ₂ O(s)	-1435,2	-343,02	Na ₂ SO ₄ (s)	-1266,8	-302,78
CaSO ₄ · 2H ₂ O(s)	-1795,7	-429,19	O ₂ (g)	0,00	0,00
Cl ₂ (g)	0,00	0,00	PbO(s)	-189,3	-45,25
Fe(s)	0,00	0,00	S(s)	0,00	0,00
Fe ₂ O ₃ (s)	-741,0	-177,1	SO ₂ (g)	-300,4	-71,79
H ₂ (g)	0,00	0,00	SO ₃ (g)	-370,4	-88,52

Sostanza		ΔH_f° (kJ/mol)
Al ₂ O ₃ (s)	ossido di alluminio	-1675,7
C(s)	carbonio diamante	+1,90
CH ₄ (g)	metano	-74,81
C ₂ H ₂ (g)	etino (acetilene)	+226,73
C ₂ H ₄ (g)	etene (etilene)	+52,26
C ₂ H ₆ (g)	etano	-84,68
C ₃ H ₆ (g)	propene	+20,0
C ₃ H ₈ (g)	propano	-103,85
C ₄ H ₈ (g)	1-butene	-0,1
C ₄ H ₈ (g)	cis-2-butene	-7,0
C ₄ H ₈ (g)	trans-2-butene	-11,9
C ₄ H ₁₀ (g)	butano	-126,15
C ₆ H ₆ (l)	benzene	+49,0
C ₈ H ₁₈ (l)	ottano	-249,9
CH ₃ OH(l)	metanolo	-238,66
C ₂ H ₅ OH(l)	etanolo	-277,69
C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	glucosio	-1268
C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	fruttosio	-1266
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	saccarosio	-2222
CO(g)	ossido di carbonio	-110,53
CO ₂ (g)	diossido di carbonio	-393,51
CO(NH ₂) ₂ (s)	urea	-333,51
CaCO ₃ (s)	carbonato di calcio	-1207
CaO(s)	ossido di calcio	-635,09
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (s)	fosfato di calcio	-4137,5
CaSiO ₃ (s)	silicato di calcio	-1584,1
CuSO ₄ (s)	solfo rameico	-771,36
Fe ₂ O ₃ (s)	ossido ferrico	-824,2
HF(g)	acido fluoridrico	+271,1
HBr(g)	acido bromidrico	-36,40
HCl(g)	acido cloridrico	-92,31
HCl(aq)	acido cloridrico	-167,16
HI(g)	acido iodidrico	+26,48
HNO ₃ (l)	acido nitrico	-174,10
H ₂ O(g)	acqua	-241,82
H ₂ O(l)	acqua	-285,83
H ₂ O ₂ (l)	perossido di idrogeno	-187,78
H ₂ S(g)	acido solfidrico	-20,63
H ₂ SO ₄ (l)	acido solforico	-813,99
H ₂ SO ₄ (aq)	acido solforico	-909,27
KCl(s)	cloruro di potassio	-436,75
KOH(s)	idrossido di potassio	-424,76
MgO(s)	ossido di magnesio	-601,70
NH ₃ (g)	ammoniaca	-46,11
NH ₃ (aq)	ammoniaca	-80,29

Sostanza		ΔH_f° (kJ/mol)
NH ₄ Cl(s)	cloruro di ammonio	-314,43
NH ₄ Cl(aq)	cloruro di ammonio	-300,24
NH ₄ NO ₃ (s)	nitrate di ammonio	-365,56
NO(g)	ossido di azoto	+90,25
NO ₂ (g)	diossido di azoto	+33,18
N ₂ O ₄ (g)	ipoazotide	+9,16
Na ₂ CO ₃ (s)	carbonato di sodio	-1130,9
NaCl(s)	cloruro di sodio	-411,15
NaCl(aq)	cloruro di sodio	-407,11
NaOH(s)	idrossido di sodio	-425,61
NaOH(aq)	idrossido di sodio	-469,60
O(g)	ossigeno atomico	+249,17
O ₃ (g)	ozono	+142,70
P ₄ (g)	fosforo	+54,89
SO ₂ (g)	diossido di zolfo	-296,83
SO ₃ (g)	triossido di zolfo	-395,72
SiO ₂ (s)	diossido di silicio	-910,94

LEGGE DI HESS

Il ΔH di una reazione può essere ottenuto dalla sottrazione della somma dei calori standard di formazione dei reagenti dalla somma dei calori standard di formazione dei prodotti.

Tabella 1 - Entalpie standard di formazione di alcune sostanze

ENERGIA LIBERA E LAVORO MASSIMO UTILIZZABILE

ΔG è una misura del lavoro massimo utilizzabile che può essere ottenuto da una reazione.

Una delle più importanti utilizzazioni fornite dalle reazioni chimiche spontanee è la produzione di lavoro utile. I combustibili vengono bruciati nei motori a benzina o diesel per muovere le automobili o altre macchine pesanti. Le reazioni chimiche nelle batterie servono per avviare il motore di un'automobile e per far funzionare tutte le apparecchiature elettroniche moderne, incluso un calcolatore tascabile. Nel nostro corpo le reazioni chimiche pompano il sangue, muovono i muscoli, trasportano gli impulsi nervosi e altro.

Quando avviene una reazione chimica, tuttavia, non sempre la sua energia viene utilizzata come lavoro. Per esempio, se della benzina fosse bruciata in un recipiente aperto, tutta l'energia svolta sarebbe persa come calore e non si avrebbe lavoro utile.

Gli ingegneri, quindi, hanno il compito di studiare il modo di catturare la maggior quantità possibile di energia sotto forma di lavoro. Uno degli obiettivi più importanti consiste nel rendere massima l'efficienza con cui l'energia chimica è convertita in lavoro e nel minimizzare la quantità di energia, trasferita non produttivamente all'ambiente (persa sotto forma di calore).

Gli scienziati hanno scoperto che la massima conversione dell'energia chimica in lavoro avviene quando la reazione è condotta in condizioni che vengono definite *reversibili*. Un processo viene definito reversibile se la forza che determina la trasformazione è in opposizione con un'altra forza che

è appena un pochino più debole. Un esempio di un processo «*quasi reversibile*» si ha usando una batteria di 12,00 V per caricare una batteria di 11,99 V.

Sfortunatamente, insieme alla «buona notizia» che il lavoro massimo si può avere in condizioni di reversibilità, c'è la «cattiva notizia» che un processo in condizioni di reversibilità procede a una velocità estremamente bassa. Ponendosi nelle condizioni opportune per avere la massima quantità di lavoro, esso verrà fornito così lentamente da non poter essere utilizzato. La condizione vincente, quindi, è di combinare la reversibilità con la massima efficienza, conducendo la reazione a una velocità tale da produrre lavoro che risulti utilizzabile.

Quando i poli della batteria vengono cortocircuitati con una chiave inglese non si ottiene lavoro, e tutta l'energia è trasformata in calore. In questo caso non c'è nulla che si oppone alla scarica, ed essa avviene in modo *termodinamicamente irreversibile*.

Tuttavia, quando la corrente viene fatta passare attraverso un motorino elettrico, il motore offre resistenza al passaggio della corrente e la scarica è più lenta. In questo esempio, la scarica avviene in modo praticamente reversibile, a causa dell'opposizione esercitata dal motore, e, di conseguenza, gran parte dell'energia disponibile apparirà come lavoro compiuto dal motore.

La discussione precedente porta naturalmente a una domanda: «C'è un limite per la quantità di energia, resa disponibile da una reazione, che può essere trasformata in lavoro utile? La risposta è data dall'*energia libera di Gibbs*. La massima quantità di energia, relativamente a quella prodotta da una reazione, che può essere teoricamente trasformata in lavoro è uguale al ΔG . Questa è l'energia che non necessariamente deve essere persa sotto forma di calore, ed è quindi libera di essere usata per compiere lavoro.

Così, determinando il valore del ΔG , troveremo se una reazione sarà o no una fonte di energia. Quindi, dal confronto fra la quantità reale di lavoro ottenuto da un dato sistema e i valori dei ΔG delle reazioni interessate, possiamo misurare l'efficienza del sistema.

ENERGIA LIBERA ED EQUILIBRIO

- *L'equilibrio esiste quando il valore $\Delta G = 0$.*
- *Quando il valore ΔG , per una data trasformazione, è negativo, essa avverrà spontaneamente.*
- *Quando il valore ΔG , per una data trasformazione, è positivo, essa non avverrà spontaneamente.*

Consideriamo ancora il congelamento dell'acqua: $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(s)}$

Dato che per questa «reazione» sia il ΔS sia il ΔH sono negativi, il ΔG sarà negativo solo a basse temperature (inferiore a 0°C); quindi, la reazione sarà spontanea solamente alle basse temperature. Questo è in accordo con la nostra esperienza: sappiamo che l'acqua congela quando diventa molto fredda. Alle alte temperature, ΔG diventa positivo e il congelamento non sarà più spontaneo. Se, per una trasformazione, il ΔG in una direzione risulta positivo, dovrà essere negativo nella direzione opposta. Quindi, ad alte temperature (sopra 0°C) è la fusione che avverrà spontaneamente: anche questo è in accordo con la nostra esperienza.

Fra le temperature alte e basse (a 0°C), ΔG è uguale a zero e, in queste condizioni, una miscela di acqua e ghiaccio esiste in una condizione di equilibrio. Né il congelamento né la fusione sono spontanei. Fin quando calore non viene aggiunto o sottratto al sistema, il ghiaccio e l'acqua liquida possono esistere insieme indefinitivamente.

Che relazione esiste fra equilibrio e lavoro? Abbiamo identificato ΔG come una quantità che specifica quanto lavoro è disponibile da parte di un sistema. Poiché all'equilibrio ΔG è zero, anche la quantità di lavoro disponibile deve essere zero. Quindi, *da un sistema all'equilibrio non può essere ottenuto lavoro*. Per avere un esempio, esaminiamo una comune batteria del tipo usato per avviare il motore di un'automobile.

Quando la batteria è completamente carica, virtualmente non sono presenti i prodotti della reazione di

scarica; tuttavia, i reagenti sono presenti in grande quantità. Quindi, l'energia libera totale dei reagenti è molto più grande dell'energia libera dei prodotti e, sapendo che $\Delta G = G_{prodotti} - G_{reagenti}$ il ΔG del sistema ha un valore molto negativo. Questo significa che è disponibile del lavoro. Man mano che la batteria si scarica, i reagenti sono convertiti in prodotti e $G_{prodotti}$ diventa sempre più grande, mentre $G_{reagenti}$ diventa sempre più piccolo; così il G diviene meno negativo, e diminuisce il lavoro disponibile. Alla fine, la batteria raggiunge l'equilibrio; le energie libere totali dei reagenti e dei prodotti sono diventate uguali, e $\Delta G = 0$. A questo punto non si può ricavare altro lavoro; la batteria è «morta».

L'EQUILIBRIO NELLE TRASFORMAZIONI DI FASE

Quando un dato sistema raggiunge l'equilibrio sappiamo che $\Delta G = 0$. Per una trasformazione di fase come $H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(s)}$, alla pressione atmosferica, l'equilibrio può esistere solo a una particolare temperatura. In questo esempio, quella temperatura è 0°C . Sopra 0°C può esistere solo acqua liquida e sotto 0°C tutto il liquido congelerà formando ghiaccio. Questo ci dà un'interessante relazione fra ΔH e ΔS , relativa a una trasformazione di fase. Per $\Delta G = 0$:

$$\Delta G = 0 = \Delta H - T\Delta S$$

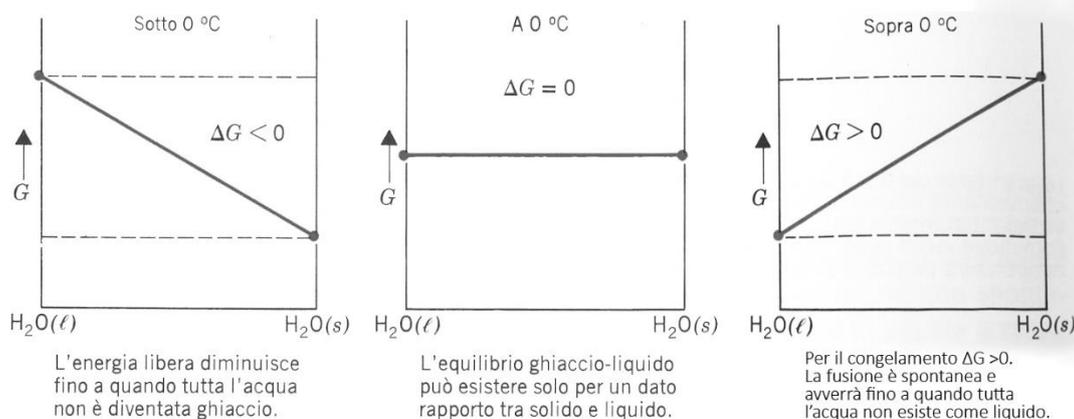
Quindi: $\Delta H = T\Delta S$ e $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$. Così, conoscendo il ΔH relativo alla trasformazione di fase e la temperatura alla quale le due fasi coesistono, possiamo calcolare ΔS . Un'altra interessante relazione che possiamo ottenere è:

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

In base alla quale, conoscendo ΔH e ΔS , possiamo calcolare la temperatura alla quale si stabilirà l'equilibrio.

IL ΔG° INDICA LA DIREZIONE DELLE REAZIONI CHIMICHE.

In una variazione di fase, come $H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(s)}$, per una data pressione l'equilibrio può esistere solo a una particolare temperatura; per l'acqua, alla pressione di 1 atm questa temperatura è 0°C . A una temperatura diversa da questa la «reazione» procede interamente a completezza in una direzione o nell'altra.



Nella figura sono riportati i valori delle variazioni di energia libera, a diverse temperature, per la trasformazione di $H_2O_{(l)}$ in $H_2O_{(s)}$. Sotto 0°C , l'energia libera diminuisce continuamente fi-

no a quando tutto il liquido risulta congelato. Sopra 0°C , l'energia libera decresce continuamente nella direzione della trasformazione $\text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$, e sino a quando tutto il solido non è fuso. Sopra e sotto i 0°C , il sistema non riesce a stabilire una miscela di equilibrio tra liquido e solido. Tuttavia, a 0°C non si osserva variazione dell'energia libera, e sia fusione sia congelamento possono avvenire contemporaneamente; quindi, in queste condizioni, non esiste una forza che spinge il sistema a cambiare. Se il sistema è isolato rispetto all'ambiente più caldo, o più freddo, risulta stabile una miscela di acqua e ghiaccio in uno stato di equilibrio. Le variazioni di energia libera che avvengono nella maggior parte delle reazioni chimiche sono più complesse di quelle osservate nelle trasformazioni di fase.

EQUILIBRIO E TEMPERATURA

Finora abbiamo limitato la discussione sulla relazione fra energia libera ed equilibrio a un caso particolare, 25°C . Ma cosa succede alle altre temperature? L'equilibrio sicuramente potrà esistere a temperature diverse da 25°C , e sarebbe conveniente conoscere come una variazione della temperatura possa influire su esso. Abbiamo visto che a 25°C la posizione dell'equilibrio è determinata dalla differenza fra l'energia libera dei prodotti puri e l'energia libera dei reagenti puri. Questa differenza è data da ΔG° , definito come:

$$\Delta G^{\circ} = G^{\circ}_{\text{prodotti}} - G^{\circ}_{\text{reagenti}}$$

A una temperatura diversa da 25°C sarà ancora la differenza tra le energie dei prodotti e dei reagenti a determinare la posizione di equilibrio, ma non potremo usare i simboli $^{\circ}$, dato che questi sono riservati per indicare le condizioni standard. Quindi, per evitare confusione, useremo il simbolo $\Delta G'$ per indicare il ΔG° a temperatura diversa da 25°C . Così:

$$\Delta G' = G'_{\text{prodotti}} - G'_{\text{reagenti}}$$

dove G'_{prodotti} e G'_{reagenti} sono, rispettivamente, le energie libere dei prodotti e dei reagenti puri a quest'ultima temperatura. Adesso dovremo trovare un modo per calcolare $\Delta G'$. Abbiamo già visto che possiamo ottenere il ΔG° dall'equazione:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - (298 \text{ K}) \Delta S^{\circ}$$

Naturalmente, possiamo anche scriverla come:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}$$

sapendo che tale equazione è applicabile al caso specifico dove T è 298 K . Tuttavia, se T ha un altro valore, possiamo esprimere l'equazione come:

$$\Delta G' = \Delta H' - T \Delta S'$$

Adesso siamo vicini al risultato finale. Se possiamo avere i valori dei $\Delta H'$ e $\Delta S'$ della reazione, il problema è risolto.

Il valore del $\Delta G'$, ovviamente, dipende fortemente dalla temperatura: nell'equazione la temperatura è una variabile. Tuttavia, come detto nell'ultimo paragrafo, i valori dei ΔH e dei ΔS , per una data reazione, sono relativamente insensibili alle variazioni di temperatura. Quindi, l'uso dei ΔH° e ΔS° rappresenterebbe una ragionevole approssimazione dei $\Delta H'$ e $\Delta S'$. Questo ci permette di riscrivere l'equazione del G' come:

$$\Delta G' = \Delta H^{\circ} - T \Delta S$$