

Termodinamica: trasformazioni possibili e trasformazioni impossibili

Perché alcune trasformazioni avvengono e altre no?

Nella vita quotidiana abbiamo modo di osservare trasformazioni di tutti i tipi. Tutti gli esseri viventi nascono, crescono e si trasformano. I combustibili vengono bruciati per far funzionare le automobili e gli impianti industriali. I cibi vengono cotti e poi trasformati nel nostro organismo per permettere le funzioni biologiche. Ma cosa è che rende possibile queste trasformazioni e spesso impossibili quelle inverse? Come mai posso cuocere una bistecca, ma non riottenere la bistecca cruda da quella cotta? La risposta a questa domanda può essere ottenuta studiando la termodinamica che è la scienza che studia le variazioni energetiche che avvengono durante le trasformazioni.

Il primo principio della termodinamica

Un qualunque sistema di particelle può interagire con l'ambiente esterno in quattro modi diversi: assorbendo o cedendo calore, compiendo o subendo un lavoro.

Ognuna di queste interazioni equivale a uno scambio di energia fra il sistema e l'ambiente esterno e produce un cambiamento dell'energia interna del sistema.

Gli scambi di energia fra un sistema e l'ambiente che lo circonda sono regolati dal **primo principio della termodinamica**, che può essere sintetizzato con la seguente uguaglianza:

$$\Delta U = Q - L$$

variazione di energia interna (J) lavoro scambiato (J)
calore scambiato (J)

Valgono le seguenti convenzioni per i segni [► figura 1]:

- L è positivo se il lavoro è fatto dal sistema sull'esterno;
- L è negativo se il lavoro è fatto dall'esterno sul sistema;
- Q è positivo se il calore è assorbito dal sistema;
- Q è negativo se il calore è ceduto dal sistema.

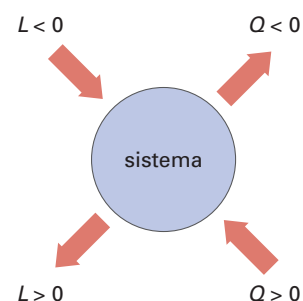
Il primo principio della termodinamica stabilisce un bilancio energetico; permette di calcolare la variazione di energia interna di un sistema che effettua una trasformazione, noti il calore (energia termica) e il lavoro (energia meccanica) scambiati con l'ambiente.

ESEMPIO 1 Se un gas assorbe 1000 J di calore e compie un lavoro di 700 J, la variazione di energia interna è:

$$\Delta U = 1000 \text{ J} - 700 \text{ J} = 300 \text{ J}$$

Se il sistema subisce un lavoro di 700 J, invece di farlo, la sua energia interna varia di:

$$\Delta U = 1000 \text{ J} - (-700 \text{ J}) = 1700 \text{ J}$$



▲ **Figura 1**
Calore acquistato e lavoro compiuto dal sistema sono positivi, calore ceduto e lavoro subito dal sistema sono negativi.

L'entalpia

L'energia sviluppata da una reazione chimica può trasformarsi completamente in calore: allora vale la relazione $\Delta U = Q$.

A volte però, ad esempio quando si formano prodotti gassosi, avviene un'espansione.

RICHIAMO

● Nel corso di una reazione si rompono dei legami e se ne formano altri, l'energia interna dei prodotti finali è diversa da quella dei reagenti.

Poiché la maggior parte delle reazioni di interesse pratico avviene a pressione costante, per tenere conto del lavoro di espansione in termodinamica è stata introdotta una funzione di stato chiamata **entalpia**, indicata con la lettera H , la cui variazione a pressione costante è uguale al calore assorbito o ceduto dal sistema.

$$\Delta H = Q$$

In una reazione chimica

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

ΔH si misura in kJ, ma in genere è riferita alla mole quindi viene espressa in kJ/mol. Quando ΔH è minore di zero, cioè l'entalpia dei prodotti è minore di quella dei reagenti, si sviluppa calore e la reazione è esotermica.

Se invece ΔH è maggiore di zero, l'entalpia dei prodotti è maggiore di quella dei reagenti, la reazione assorbe calore ed è quindi endotermica.

Le reazioni esotermiche, come ad esempio la combustione della benzina in presenza di ossigeno, tendono a essere spontanee.

Tuttavia, avvengono anche reazioni endotermiche spontanee.

Ciò porta a ipotizzare che nella valutazione della spontaneità di una reazione vada considerato un altro fattore, oltre alla diminuzione del contenuto energetico.

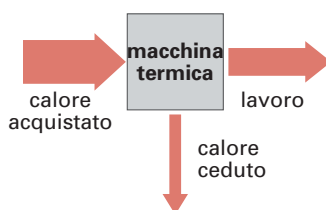
Ad esempio se si fanno reagire idrossido di bario $\text{Ba}(\text{OH})_2$, con cloruro d'ammonio NH_4Cl , a temperatura ambiente, la reazione è così endotermica da solidificare l'acqua.



Le macchine termiche

Per comprendere meglio le trasformazioni calore-lavoro e lavoro-calore bisogna conoscere il funzionamento delle macchine termiche.

Le macchine termiche sono dispositivi che trasformano calore (energia termica) in lavoro (energia meccanica). Nella ► figura 2 è illustrato lo schema concettuale di una macchina termica. In pratica, la macchina:



▲ **Figura 2**
Schema concettuale di una macchina termica.

- assorbe calore da una caldaia in cui viene bruciato del combustibile (carbone, benzina, gasolio, metano);
- utilizza una parte del calore assorbito per compiere un lavoro meccanico;
- durante il funzionamento cede una parte del calore assorbito a un corpo più freddo della caldaia.

La macchina termica trasforma calore in lavoro. È interessante confrontare il calore assorbito con il lavoro svolto, per capire se la macchina è efficiente oppure no. Per far questo utilizziamo il concetto di **rendimento**.

Il rendimento di una macchina termica è il rapporto fra il lavoro eseguito e il calore assorbito durante il ciclo.

Il secondo principio della termodinamica

Una macchina termica ha un rendimento minore del 100%, perché perde sempre del calore verso una sorgente fredda. Questo fatto sperimentale può essere assunto come l'enunciato del secondo principio dato da Kelvin:

È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia solo quello di convertire in lavoro il calore prelevato da una sola sorgente.

È importante sottolineare la parola «solo», perché il calore può essere trasformato tutto in lavoro purché ci siano altri fenomeni.

L'enunciato di Lord Kelvin ribadisce il fatto che una perdita di calore è un fatto inevitabile.

Il fisico tedesco Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822-1888) diede un altro enunciato del secondo principio:

È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia il passaggio di calore da un corpo a una data temperatura a un altro a temperatura maggiore del primo.

L'entropia

Un attento esame di tutte le trasformazioni spontanee, chimiche o fisiche, ci porta a osservare che in tutti questi eventi si verifica un aumento del disordine del sistema. La vita quotidiana è piena di trasformazioni che vanno verso un aumento di disordine. A livello microscopico possiamo notare che quando sciogliamo nell'acqua del sale da cucina, NaCl, gli ioni Na⁺ e Cl⁻ presenti nel cristallo solido ordinato si distribuiscono disordinatamente nella soluzione oppure che i prodotti gassosi della combustione della benzina contengono molecole disposte più disordinatamente rispetto al carburante liquido. I fenomeni che portano a un aumento del disordine sono più probabili rispetto a quelli che tendono all'ordine [► figura 3].



◀ **Figura 3**
Se mescoliamo un mazzo di carte da gioco inizialmente disposte ordinatamente la probabilità di ritrovarle in sequenza ordinata è bassissima.

Verso il 1865 Clausius introdusse una grandezza fisica che descrive la tendenza spontanea dei sistemi verso il disordine: l'**entropia** misurata in J/K.

L'entropia si indica con la lettera *S* ed è una funzione di stato, come l'entalpia dipende solo dagli stati iniziale e finale del processo avvenuto. La variazione di entropia per un qualsiasi evento è data da:

$$\Delta S = S_{\text{finale}} - S_{\text{iniziale}}$$

L'energia libera

L'entalpia e l'entropia determinano se un evento è spontaneo. Quando una reazione è esotermica, ΔH negativo, e va verso un aumento del disordine, ΔS positivo, sarà sicuramente spontanea. Ma cosa succede quando non è così? Se, ad esempio, i due valori sono entrambi negativi (reazione esotermica, ma che va verso un maggiore ordine) o entrambi positivi (reazione endotermica che però aumenta il disordine)?

Per rispondere a questa domanda bisogna prendere in considerazione un'altra grandezza termodinamica: l'**energia libera di Gibbs** (*G*) dal nome di Josiah Willard Gibbs (1839-1903), lo scienziato americano che la introdusse.

Durante una trasformazione a temperatura e pressione costanti, la variazione di energia libera è data dalla relazione

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

T è la temperatura espressa in gradi kelvin.

Le trasformazioni spontanee

Quindi anche la variazione di energia libera è una funzione di stato: cioè una quantità che è indipendente dal percorso della trasformazione: $\Delta G = G_{\text{finale}} - G_{\text{iniziale}}$.

Una trasformazione può essere spontanea solo se è accompagnata da una diminuzione di energia, cioè G_{finale} è minore di G_{iniziale} .

Se una trasformazione è esotermica ed è accompagnata da un aumento di entropia entrambi i fattori favoriscono la spontaneità:

- ΔH negativo (-), ΔS positivo (+) quindi $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ risulta sempre negativa (essendo la T in kelvin sempre positiva). Questo tipo di trasformazione avviene spontaneamente a tutte le temperature.

Se invece una trasformazione è endotermica ed è accompagnata da una diminuzione di entropia entrambi i fattori non favoriscono la spontaneità:

- ΔH positivo (+), ΔS negativo (-) quindi $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ risulta sempre positiva. Questo tipo di trasformazione non avviene spontaneamente a nessuna temperatura.
- Quando ΔH e ΔS hanno lo stesso segno la temperatura assume un ruolo determinante.
 - Se ΔH e ΔS sono entrambi positivi, perché ΔG risulti negativo è necessario che il valore del termine $T\Delta S$ sia maggiore di ΔH : questo avviene solo a temperature relativamente alte.
 - Se invece ΔH e ΔS sono entrambi negativi, perché ΔG risulti negativo è necessario che il valore del termine $T\Delta S$ sia minore di ΔH : questo avviene solo a temperature relativamente basse.

La ► tabella 1 riassume le condizioni per avere una reazione spontanea e fornisce alcuni esempi.

Tabella 1	
Grandezze termodinamiche	Esempi di reazioni
$\Delta H < 0, \Delta S > 0$	Combustioni
$\Delta H < 0, \Delta S < 0$ ma $\Delta H > T\Delta S$	Formazione dell'acqua liquida da idrogeno e ossigeno gassosi
$\Delta H > 0, \Delta S > 0$ ma $\Delta H < T\Delta S$	Reazioni endotermiche con formazione di gas

Bisogna però ricordare che la spontaneità di una reazione non garantisce il reale svolgimento della stessa. Infatti essa dipende anche da fattori cinetici: una reazione spontanea può essere talmente lenta che in pratica è difficile osservarla. Ad esempio la conversione del diamante in grafite è spontanea ma estremamente lenta [► figura 4].

► **Figura 4**
Il diamante si trasforma in grafite molto lentamente.

