

Volevo chiedere un'informazione: il metano, come tutti gli altri combustibili, brucia perché è formato da carbonio e idrogeno, due elementi che provocano e favoriscono la combustione. Perché allora l'acqua non brucia, anche se è formata da un combustibile (idrogeno) e da un comburente (ossigeno)?

Affinchè possa avvenire il processo di **combustione tra due sostanze**, l'una **combustibile** (nel tuo caso: IDROGENO, H₂) e l'altra **comburente** (nel tuo caso: OSSIGENO, O₂) è necessario controllare che effettivamente le due sostanze si comportino come tali.

Il **METANO** CH₄ è difatti una sostanza combustibile che brucia in presenza di comburente. Se ci si trovasse in una stanza chiusa ermeticamente **satura** di metano (per saturata si intende che l'unico gas presente è il metano) e ci accendesse un fiammifero, si noterebbe che non avverrebbe alcuna combustione, anzi il fiammifero probabilmente non si accenderebbe nemmeno. Questo perchè il processo di combustione necessita anche del comburente, l'ossigeno che si trova nell'aria (aria: 20% ossigeno, 78% azoto, 2% altri gas).

Il metano si comporta da combustibile, non perchè è composto da due specie atomiche (Carbonio, C ed Idrogeno, H) che prese allo stato puro sono comburenti, ma perchè la molecola risultante si trova ad uno stato di ossidazione basso.

A questo punto occorre specificare cosa intendiamo per **STATO DI OSSIDAZIONE**.

In chimica lo stato di ossidazione (in passato ed ancora oggi si utilizza il sinonimo **VALENZA**) è definito come la differenza tra il numero di elettroni che l'atomo avrebbe allo stato puro, rispetto al numero di elettroni che circondano lo stesso atomo in una molecola. Ricordiamo inoltre che le specie chimiche allo stato puro hanno stato di ossidazione 0, anche se sono molecole gassose biatomiche (H₂, O₂, N₂, Cl₂, F₂, Br₂) Se il risultato della sottrazione è 0: l'atomo è allo stato **neutro**

Se il risultato è > 0, tipicamente da +1 a +6: l'atomo è **ossidato**

Se il risultato è < 0, tipicamente da -1 a -6: l'atomo è **ridotto**

Ora il **collegamento tra la chimica e la combustione** sta nel fatto che le sostanze si comportano da combustibili od a comburenti a seconda del loro stato di ossidazione secondo questa analogia:

OSSIDATO --> COMBURENTE

RIDOTTO --> COMBUSTIBILE

NEUTRO --> tendenzialmente COMBUSTIBILE o COMBURENTE, dipende dalle sue proprietà chimiche (affinità elettronica, energia di ionizzazione)

Più in generale una sostanza si comporta da combustibile rispetto ad un'altra se il suo stato di ossidazione è più ridotto rispetto allo stato di ossidazione di quella che si comporta da comburente.

L'ossigeno ha proprietà tali che si comporta da COMBURENTE allo stato neutro (stato di ossidazione = 0).

L'idrogeno ha proprietà tali che si comporta da COMBURENTE Allo stato neutro (stato ossidazione = 0).

I vari elementi si combinano tra loro con stati di ossidazione che sommati danno risultato neutro, quindi le molecole generalmente sono allo stato neutro.

ENERGIA E STATI DI OSSIDAZIONE

La tendenza naturale dei processi chimici è quella di abbassare lo stato energetico delle specie coinvolte in un processo.

La termodinamica insegna che le reazioni spontanee sono possibili se l'energia dei prodotti è inferiore a quella dei reagenti.

Trascurando il fattore cinetico, abbiamo appena visto che un processo di combustione implica l'acquisto o la cessione di elettroni e che questo processo dipende dall'affinità elettronica dell'elemento.

Più in dettaglio l'affinità elettronica da' informazioni sulla direzione che prenderà una reazione. La tendenza degli elementi è quella di abbassare la propria energia e questo può essere fatto appunto cedendo od acquistando elettroni. In questo processo l'emissione di energia corrisponde ad un abbassamento, mentre l'assorbimento di energia corrisponde ad un innalzamento.

Se l'acquisto di un elettrone comporta l'emissione di energia il processo è favorito e l'elemento raggiungerà uno stato ridotto. Se invece è la cessione di un elettrone che corrisponde all'emissione di energia, l'elemento raggiungerà uno stato ossidato.

Una volta che hanno raggiunto uno stato di ossidazione stabile non avvengono più reazioni e la combustione si arresta. Per l'idrogeno lo stato di ossidazione stabile è +1, mentre per l'ossigeno è -2. Tenendo conto di questo ultimo fattore possiamo prevedere se una sostanza sarà combustibile o comburente a contatto con l'ossigeno.

RIASSUNTO

Riassumiamo brevemente e schematicamente i concetti esposti precedentemente:

Combustibile: stato neutro o meglio ridotto, possiede un'alta energia, tende a cedere elettroni (riducente), si stabilizza ossidandosi (+1, +2, +3, ...).

Comburente: stato neutro o meglio ossidato, possiede più bassa energia, tende a acquisire elettroni (ossidante), si stabilizza riducendosi (-1, -2, -3, ...).

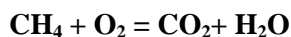
COMBUSTIONE DI METANO ED ACQUA

Il metano ha due specie chimiche, il carbonio e l'idrogeno. vediamo quali sono gli stati di ossidazione delle rispettive specie (tranne che negli IDRURI l'idrogeno ha sempre stato di ossidazione +1):

CH₄: il carbonio centrale è circondato da 4 atomi di idrogeno con stato di ossidazione +1, quindi il suo stato di ossidazione per avere una molecola neutra è -4; +4-4 = 0

Quindi dato che il carbonio atomico ha stato di ossidazione 0 mentre nel metano lo stato di ossidazione è -4, il carbonio del metano è ridotto.

A contatto con l'ossigeno la reazione di combustione è:



Se facciamo i calcoli degli stati di ossidazione per ciascuna specie atomica vediamo che:

Reagenti a sinistra:

C = -4, stato ridotto, combustibile (energia alta), tende ad ossidare

H = +1, stato ossidato, stabile (energia bassa), non cambia stato

O = 0, stato neutro, comburente (energia media), tende a ridurre

Prodotti a destra:

C = +4, stato ossidato, (energia bassa), non cambia stato

H = +1, stato ossidato, stabile (energia bassa), non cambia stato

O = -2, stato ridotto, stabile (energia bassa), non cambia stato

Vediamo dunque che nel processo di combustione del metano, è il carbonio il vero combustibile che passa da uno stato ridotto ad uno stato ossidato, mentre l'idrogeno non cambia stato di ossidazione nel passaggio tra metano ed acqua e quindi non assorbe né cede energia.

Parimenti l'ossigeno passa da uno stato neutro ad uno stato ridotto e quindi si stabilizza.

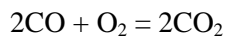
CONCLUSIONE

L'acqua, pur contenendo idrogeno, non è un combustibile, perché tutte le specie atomiche che lo compongono si trovano allo stato più basso dell'energia e degli stati di ossidazione:

H+1, O-2; quindi il processo di combustione non avviene, perché non c'è nessuna altra reazione di ossidazione possibile tra acqua ed ossigeno. L'unica possibilità sarebbe uno scambio tra altri atomi di ossigeno per riformare acqua assorbendo ed emettendo la stessa energia.

Il metano invece si trova ad un livello energetico complessivamente elevato, e quindi tende a reagire con l'ossigeno per formare prodotti a più bassa energia.

A questo punto si potrebbe chiedere perchè il carbonio contenuto nella CO_2 non reagisca ulteriormente. La risposta è la stessa per l'acqua. Il carbonio si trova allo stato di ossidazione più stabile e quindi non può ossidarsi ulteriormente. La molecola di CO (monossido di carbonio) può invece ossidare ulteriormente poiché il carbonio ha stato di ossidazione +2, mentre sappiamo che lo stato più stabile è +4. Quindi può ancora avvenire la reazione:



FANTACHIMICA

Se l'idrogeno potesse essere ossidato ulteriormente allo stato +2 (ma ricordiamo che non può per il semplice fatto che non possiede 2 elettroni ma solamente 1) potrebbe avvenire una ulteriore ossidazione formando una ipotetica molecola neutra HO con H+2 ed O-2.

Mi sapreste spiegare che cos'è la combustione ed indicare degli indirizzi che trattino della tematica delle combustioni di diversi elementi?

Con la denominazione di combustione si indica una classe particolare di reazioni di ossidazione caratterizzate dalla presenza di ossigeno gassoso (O₂) o di specie chimiche di natura ossidante che possono liberare ossigeno o che esplicano una funzione analoga di agente ossidante (ad esempio nitrati, nitriti, ozono, perclorati, clorati, permanganati, cromati, ioni metallici ad alti stati di ossidazione, perossidi, ossidi). Questi ossidanti in presenza di sostanze riducenti possono dare origine in particolari condizioni ad una vigorosa reazione di ossidazione con produzione di sottoprodotti gassosi o finemente suddivise (fumi) ed emissione di calore e di radiazione elettromagnetica (fiamma). Questa reazione viene chiamata COMBUSTIONE.

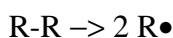
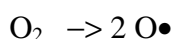
L'agente ossidante viene chiamato COMBURENTE (comunemente Ossigeno, Aria) mentre l'agente riducente viene chiamato COMBUSTIBILE (di solito Petrolio, Benzina, Gasolio, Olio Combustibile, Carbone, Legno, Metano, Propano, Butano).

Affinchè la combustione avvenga occorre che entrambi i reagenti si trovino allo STATO GASSOSO al momento della reazione. Questo comporta che, se il combustibile od il comburente si trovino allo stato solido o liquido, avvenga una precedente trasformazione fisica in grado di portare i reagenti allo stato gassoso; ad esempio un riscaldamento o un abbassamento di pressione possono provocare la parziale evaporazione dei più comuni combustibili idrocarburici che in questo modo sono in grado di reagire con l'ossigeno dell'aria.

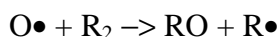
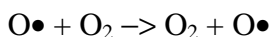
La reazione di combustione è di natura radicalica, cioè avviene per generazione, propagazione e distruzione radicali. Questi sono specie chimiche caratterizzate dalla presenza di almeno un elettrone non appaiato con un altro elettrone e quindi con un orbitale non totalmente occupato. Questo rende il radicale altamente reattivo, poiché tenderà ad acquisire l'elettrone mancante ed abbassare la propria energia a spese delle molecole dell'ambiente circostante e quindi a generare altri radicali che, tramite una propagazione "a catena", a loro volta genereranno radicali fino a che le condizioni di temperatura, pressione e presenza di reagenti lo consentiranno.

I passaggi reattivi che portano alla combustione sono essenzialmente tre:

1. Innesco iniziale con scissione delle molecole iniziali e formazione dei primi radicali, O (radicale dell'ossidante), R (radicale del riducente)



2. Propagazione dei radicali (reazione a catena)



3. Terminazione della catena (incontro di due radicali)



I primi due processi tendono a fare proseguire la combustione, mentre il terzo tende ad estinguerla. Oltre a questi ce ne sono altri che tendono a formare altre specie neutre o cariche elettricamente che contribuiscono al processo totale nelle sue manifestazioni.

Generalmente i prodotti di combustione in presenza di aria sono Anidride carbonica (CO_2), Ossidi di Azoto (N_yO_x , dove i pedici y, x indicano stechiometrie variabili), Fumi (aggregati microscopici di particelle solide vaporizzate, Molecole provenienti dalla non completa disgregazione delle molecole riducenti), calore, emissione di luce.

La fiamma tipica nei più comuni fenomeni di combustione è la manifestazione dell'eccitazione degli elettroni delle specie chimiche e delle particelle (solitamente Sodio e Carbonio) coinvolte nel processo a seguito di riscaldamento dovuto al calore liberato nella combustione. Questi elettroni vengono eccitati a stati di energia maggiori e poi ritornano allo stato iniziale liberando energia sotto forma di radiazione elettromagnetica che l'occhio umano percepisce come luce.

Perché una combustione sia autosostenuta una volta innescata, occorre che il calore generato sia sufficiente per fare vaporizzare continuamente combustibile e comburente. In caso contrario la reazione si autoestingue come avviene per la cera delle candele che brucia, ma non è combustibile alle temperature ordinarie; infatti la candela utilizza uno stoppino che serve ad aumentare la superficie di reazione e consentire la continua vaporizzazione della cera. Anche alcool etilico incendiato tende ad autoestinguersi; tuttavia se viene preriscaldato (in questo modo si aumenta la sua tendenza a vaporizzare) la reazione di combustione procede più a lungo. (ATTENZIONE!: evitare in ogni modo di tentare l'esperimento in cucina; la reazione potrebbe divenire incontrollata e provocare incendi!)

La combustione di tutte le sostanze/elementi è analoga a quella in presenza di ossigeno e combustibili tenendo conto della definizione più generale di ossidazione.

Anche il ferro ed altri metalli finemente suddivisi danno origine a fenomeni di combustione con formazione di ossidi metallici. In questo caso si definiscono Metalli allo stato "piroforico" per sottolineare uno stato solido talmente finemente polverizzato da innescare spontaneamente il processo ossidativo (teniamo conto che particelle finissime sono quasi equiparabili a gas) come avviene comunemente nelle lampade flash monouso, in cui una polvere non troppo fine di magnesio viene ossidata emettendo un lampo di luce, anche se in questo caso occorre un innesco elettrico.

Qual è la reazione chimica che libera più energia per unità di massa?

La reazione più energetica per unità di massa è la combustione dell'idrogeno in presenza di ossigeno per formare acqua, con un'emissione di $-68,32 \text{ kcal/mole}^*$ di idrogeno ($-27,97 \text{ kcal/grammo}$ di idrogeno, il segno negativo indica che la reazione è esotermica, cioè emette calore), utilizzata nei processi di saldatura autogena con il cannello ossidrico, ottenendo una temperatura di $2500-2800^\circ\text{C}$ con un'opportuna regolazione dei flussi di idrogeno ed ossigeno. Lo Space-shuttle utilizza la stessa reazione di ossidazione dell'idrogeno contenuto nel suo enorme serbatoio centrale come propellente per il motore. L'enorme energia liberata dalla combustione incontrollata del propellente a causa di una perdita da un serbatoio provocò l'esplosione di tutto lo shuttle.

Un'altra reazione fortemente energetica è la combustione dell'acetilene gassoso in presenza di ossigeno, con un'emissione di calore di $-310,6 \text{ kcal/mole}$ di acetilene ($-11,93 \text{ kcal/grammo}$ di acetilene) e formazione di anidride carbonica ed acqua, utilizzata nei processi di saldatura autogena con il cannello acetilenico. Con questa reazione e controllando i flussi di acetilene e di ossigeno si possono ottenere temperature di $3000 - 3500^\circ\text{C}$ adatte per fondere praticamente tutti i tipi di acciaio.

Terza ed ultima reazione è quella di combustione del metano in presenza di ossigeno, con un'esotermicità di $-212,8 \text{ kcal/mol}$ di metano ($-12,975 \text{ kcal/grammo}$ di metano) con la quale si ottengono temperature di $1500 - 2000^\circ\text{C}$ utilizzate nelle soffierie da laboratorio, con le quali si può ottenere la fusione di molti tipi di vetro.

*kcal= 1000 calorie, 1 caloria è la quantità di energia necessaria per riscaldare 1 grammo di acqua da 14 a 15°C . Nella risposta si indica con kcal/mole il calore liberato da una mole di sostanza (1 mole= $6,01 \cdot 10^{23}$ molecole, Numero di Avogadro), mentre si indica con kcal/grammo la quantità di calore liberata da un grammo di sostanza.