

Entalpia di Legame

L'entalpia standard molare di LEGAME (ΔH_L°) è la variazione di energia che si ha quando 1 mole di legame viene rotta e i prodotti sono allo stato gassoso, a 298K e alla pressione standard (100 kPa)

Questa energia si riferisce ad uno specifico legame.

Tuttavia, in una molecola possiamo avere più di un legame dello stesso tipo (ad esempio quattro legami C-H nel metano) ed ognuno richiede una quantità di energia diversa per essere rotto.



Per questo è più opportuno parlare di energia media per rompere un certo tipo di legame, ad esempio il legame semplice C-H:



Questi valori possono essere trovati in opportune tabelle.

E' importante notare che questi valori si riferiscono a ENTALPIE **MEDIE** di LEGAME.

Il loro principale uso è nel calcolo delle variazioni di energia libera di una reazione (ΔH_R°).

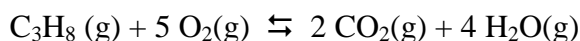
Se conosciamo la quantità di energia necessaria a rompere 1 legame (reazione **endotermica** con $\Delta H_L^\circ > 0$) e la quantità necessaria per formarne 1 nuovo (reazione **esotermica** con $\Delta H_L^\circ < 0$), allora è possibile calcolare la variazione di energia necessaria per formare nuove molecole da quelle già esistenti. Questo valore calcolato può essere confrontato con il valore misurato e riportato in tabelle sotto forma di VARIAZIONE di ENTALPIA di una REAZIONE (ΔH_R°). Nel caso di una reazione che produce composti a partire dalle sostanze elementari si parla di REAZIONE di FORMAZIONE e di ENTALPIA di FORMAZIONE (ΔH_f°).

$$\Delta H_f^\circ = \sum \Delta H_L^\circ (\text{legami rotti}) - \sum \Delta H_L^\circ (\text{legami formati})$$

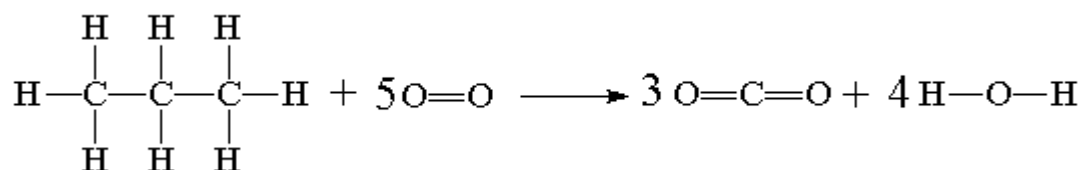
Questa equazione è un'applicazione della legge di Hess.

Un esempio:

La completa combustione del propano è rappresentata dalla seguente equazione chimica:



Per calcolare il tipo e numero di legami che si rompono e si formano dobbiamo scrivere le formule di struttura:



I legami che dovranno essere rotti sono:

- 8 x C-H
- 2 x C-C
- 5 x O=O

I legami che si formeranno sono:

- 6 x C=O
- 8 x H-O

Usando i dati in tabella è possibile calcolare la variazione di entalpia della reazione.

Tipo di Legame	Entalpia media di Legame /kJ mol ⁻¹
C-H	+413
C-C	+347
O=O	+498
C=O	+805
H-O	+464

Nella tabella sono indicate energie positive in quanto si considera che occorra fornire energia al sistema per rompere i legami (reazioni endotermiche).

Sommando tutte le quantità di energia dei legami che si rompono e sottraendo la quantità di energia che viene restituita con la formazione di nuovi legami si ha:

$$\Delta H_{\text{R}}^{\circ} = [(8 \times 413) + (2 \times 347) + (5 \times 498)] - [(6 \times 805) + (8 \times 464)] = 6488 - 8542 = -2054 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Questo valore è calcolato sulla base delle energie dei legami che cambiano. Vediamo se corrisponde alla variazione di entalpia calcolata attraverso l'uso dell'entalpia di formazione di tutte le sostanze che partecipano alla reazione, così calcolata:

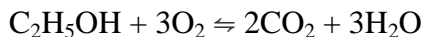
$$\begin{aligned}
 \Delta H_{\text{R}}^{\circ} &= 3 \cdot \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{CO}_2)_{\text{g}} + 4 \cdot \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})_{\text{g}} - \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{C}_3\text{H}_8)_{\text{g}} \\
 &= 3 \cdot (-394 \text{ kJ/mol}) + 4 \cdot (-242 \text{ kJ/mol}) - (-101,6 \text{ kJ/mol}) = -2150 + 101,6 = -2048,4 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

I due valori coincidono a meno di qualche approssimazione non considerate nel calcolo.

Se avessi ad esempio la reazione di combustione dell'alcol etilico, essendo una combustione dovrebbe liberare energia sotto forma di calore, essere quindi ESOTERMICA e quindi favorita, con $\Delta G < 0$, dunque $G_{\text{prod}} < G_{\text{reag}}$.

Possiamo verificarlo andando a calcolare il G^0 a partire dalle varie entalpie standard di formazione ed entropie standard dei prodotti e dei reagenti presi dai valori nelle tabelle.

La reazione è:



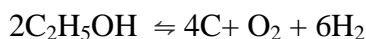
I dati necessari sono:

Sostanze	ΔH_f^0 (kJ/mol)	S^0 (J/mol K)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-278	160,7
O_2	0 (essendo sostanza elementare)	205,2
CO_2	-394	213,9
H_2O	-286 (liquido); -242 (gas)	70,7 (liquido) ; 188,8 (gas)

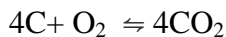
Possiamo notare che le energie dipendono dagli stati di aggregazione: l'acqua allo stato liquido è più stabile, grazie ai legami a ponte di idrogeno ed alle forze di Van der Waals, mentre i gas sono più caotici a causa del numero molto maggiore di gradi di libertà.

Per fare questo calcolo posso considerare che l'alcol etilico sia demolito prima nelle sostanze elementari che poi ricompongono CO_2 e H_2O in modo da poter utilizzare le entalpie di formazione. Questo è permesso grazie alla legge di Hess.

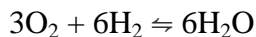
Calcolo ΔH_R^0 :



entalpia = 2 volte il contrario dell'entalpia di formazione dell'alcol etilico, dato che devo fornire energia per rompere il legame = 2×278

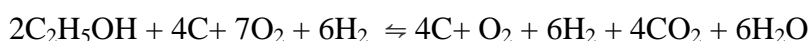


entalpia = 4 volte quella di formazione dell'anidride carbonica = $4 \times (-394)$



entalpia = 6 volte quella di formazione dell'acqua (gassosa perché la reazione che ho scelto la voglio far avvenire a 673K)

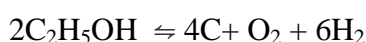
reazione totale (sommo tutti i reagenti ed i prodotti utilizzati)



ottengo due volte la reazione di combustione

Il calcolo di ΔH_R^0 (R poiché di reazione) sarà: $2 \times (278) + 4 \times (-394) + 6 \times (-242) = -2472$ kJ per due moli, mentre per una sola mole sarà la metà ossia -1236 kJ/mol.

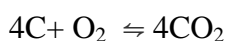
Calcolo allo stesso modo S_R^0 :



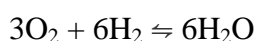
entropia = 2 volte quella dell'alcol etilico cambiata di segno essendo un reagente = $2 \times (-160,7)$



entropia = 6 volte quella dell'ossigeno molecolare cambiata di segno essendo un reagente = $6 \times (-205,5)$



entropia = 4 volte quella dell'anidride carbonica = $4 \times (213,9)$



entropia = 6 volte quella dell'acqua (gassosa) = 6x(188,8)

calcolo totale=

$$2x(-160,7)+6x(-205,2)+4x(213,9)+6x(188,8)=435,8 \text{ J/K per due moli, dunque } 217,9 \text{ J/Kmol}$$

Moltiplicando per la temperatura in K a cui avviene la reazione ottengo il contributo entropico:

$$217,9 \times 673 = 146646,7 \text{ J/mol}$$

Dovendo sommarlo all'entalpia della reazione, in kJ/mol, devo trasformare nella stessa unità di misura il contributo entropico, che risulterà quindi essere 146,647 kJ/mol.

$$\Delta G_R = \Delta H_R^0 - T \Delta S_R^0 = -1236 - 146,647 = -1382,6 \text{ kJ/mol}$$

Un modo più semplice di considerare il tutto è pensare che

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0 \text{ prod} - \sum \Delta H_f^0 \text{ reag}$$

$$\Delta S_R^0 = \sum S^0 \text{ prod} - \sum S^0 \text{ reag}$$

Come si può notare da questa reazione tutti e due i contributi favoriscono la reazione e T non ne varia la spontaneità.

In generale vale la relazione per cui se i contributi sono concordi la spontaneità non dipende da T:

ΔH_R^0	$-T\Delta S_R^0$	Reazione
>0	>0	Sfavorita
<0	<0	Favorita
>0	<0	Dipende da T (alta T favorisce)
<0	>0	Dipende da T (bassa T favorisce)

Posso dunque calcolare T di equilibrio in cui ho $\Delta H_R^0 = T\Delta S_R^0$ ossia $\Delta G = 0$, ho il minimo dell'energia e la reazione diretta ed inversa avvengono contemporaneamente nella stessa misura (50% prodotti, 50% reagenti).

G dipende dalla quantità di sostanza e dunque è proporzionale anche alla concentrazione delle sostanze (=moli/volume) secondo una legge trovata da Van't Hoff:

$$G = G^0 + RT \ln C_M^k$$

in cui:

G^0 è l'energia standard

R è la costante universale dei gas, dunque RT è un'energia cinetica (andando a ricordare la legge per i gas perfetti)

C_M è la concentrazione molare e k è il coefficiente stechiometrico della sostanza in esame.

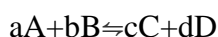
Essendo $\Delta G = G_{\text{prod}} - G_{\text{reag}}$ ottendo la formula sopra indicata in questa forma:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left[\frac{(C_{MC}^c)(C_{MD}^d)}{(C_{MA}^a)(C_{MB}^b)} \right]$$

in cui A e B sono i reagenti con a e b i relativi coefficienti stechiometrici

e C e D sono i prodotti con c e d i relativi coefficienti stechiometrici

della generica reazione



All'equilibrio ho $\Delta G = 0$, dunque la formula diviene $\Delta G^0 = -RT \ln [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$

Non scrivo C_M all'equilibrio ma scrivo le formule di prodotti e reagenti tra parentesi quadre che indica la concentrazione all'equilibrio di una sostanza fratto la concentrazione standard (=1 molare per tutti i soluti) ed è quindi un numero puro.

Le Chatelier e Braun definirono che ogni reazione ha argomento del logaritmo naturale (ln) costante per una certa temperatura.

Definisco così la costante di equilibrio $K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ ed essa dipenderà dunque dalla reazione e dalla temperatura a cui avviene.

Essendo $\ln K_{eq} = -\Delta G^0 / RT$ ovvero

$2,303 * \log K_{eq} = -\Delta G^0 / RT$, allora

$$K_{eq} = 10^{-\Delta G^0 / 2,303RT}$$

Posso notare che se $\Delta G^0 < 0$, allora $K_{eq} > 1$ e le quantità dei prodotti che si formano sono dunque maggiori dei reagenti che restano al termine; mentre se $\Delta G^0 > 0$, allora $K_{eq} < 1$ ed i prodotti sono minori dei reagenti.