

Calcolo dell'entalpia e dell'entropia di una reazione

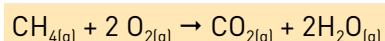
Come si calcola l'entalpia di una reazione

Se una reazione condotta a pressione costante è esotermica, il contenuto di entalpia dei prodotti è inferiore al contenuto di entalpia dei reagenti. Pertanto, la variazione di entalpia è negativa. $\Delta H < 0$

Se una reazione condotta a pressione costante è endotermica, il contenuto di entalpia dei prodotti è superiore al contenuto di entalpia dei reagenti. Pertanto, la variazione di entalpia è positiva. $\Delta H > 0$

Per calcolare il ΔH_r , ossia il calore scambiato a pressione costante nel passaggio dai reagenti ai prodotti, è necessario conoscere i valori delle entalpie di ogni sostanza coinvolta nella reazione. Tale valore prende il nome di ΔH di formazione ΔH_f . Il suo valore è sempre **pari a zero per gli elementi**; per ciascun composto, invece, corrisponde ad un valore che è noto in letteratura, e che viene sempre riferito a una mole di sostanza che si trova nel suo stato di aggregazione più stabile in condizioni standard STP (1 bar e 273 K). Per questa ragione, non si parla di entalpia di formazione, ma di **entalpia standard di formazione** ΔH_f° ; analogamente si parla di entalpia standard di reazione ΔH_r° .

Si consideri la reazione di combustione del metano:



Noti i valori di ΔH_f° in $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ di tutte le specie coinvolte:

$$\Delta H_{f, \text{CH}_4}^\circ = -17,89$$

$$\Delta H_{f, \text{O}_2}^\circ = 0$$

$$\Delta H_{f, \text{CO}_2}^\circ = -94,05$$

$$\Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}(\text{g})}^\circ = -57,80$$

Il calcolo dell'entalpia di reazione percorrendo i passaggi seguenti.

- Si moltiplica per ogni composto il valore del relativo calore di reazione per il proprio coefficiente stechiometrico.
- Si sommano i contributi dei prodotti.
- Si sommano i contributi dei reagenti.
- Si esegue la differenza tra il contributo termico dei prodotti e quello dei reagenti.
- Se il risultato ottenuto è di segno positivo, la reazione è endotermica; se invece è negativo, la reazione è esotermica.

In particolare, nel caso della reazione presa in esame:

$$\Delta H_r^\circ = (1 \cdot \Delta H_{f, \text{CO}_2}^\circ + 2 \cdot \Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}}^\circ) - (1 \cdot \Delta H_{f, \text{CH}_4}^\circ + 2 \cdot \Delta H_{f, \text{O}_2}^\circ)$$

ossia:

$$\Delta H_r^\circ = (1 \cdot (-94,05) + 2 \cdot (-57,80)) - (1 \cdot (-17,89) + 2 \cdot 0) = (-94,05 - 115,6) - (-17,89 + 0) = -191,76 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Si è così dimostrato che la reazione di combustione del metano (e di tutti gli altri combustibili normalmente utilizzati) è esotermica.

Dal momento che la variazione di entalpia è una funzione di stato e, pertanto, dipende solo dallo stato iniziale e finale e non dal cammino percorso, se questa reazione fosse stata il risultato di più stadi, il valore dell'entalpia di reazione della reazione globale sarebbe stato sempre lo stesso.

Ne segue che:

- se nel corso di una reazione chimica viene liberato calore all'esterno, la variazione di entalpia $\Delta H < 0$ e la reazione si dice **esotermica**;
- se nel corso di una reazione chimica viene liberato calore all'esterno, la variazione di entalpia $\Delta H > 0$ e la reazione si dice **endotermica**.

Come si calcola l'entropia di una reazione

Così come è possibile calcolare l'entalpia di una reazione, si può ricavare il valore relativo alla variazione di entropia di una reazione.

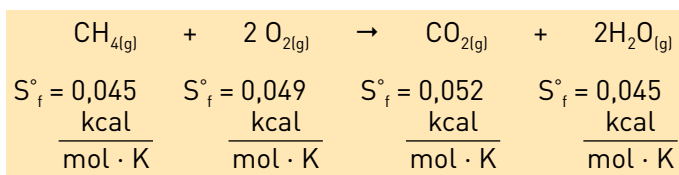
Poiché il grado di disordine dei sistemi solidi e di quelli liquidi è necessariamente inferiore a quello posseduto dalle sostanze allo stato gassoso, è conveniente monitorare solo se la quantità di gas aumenta o diminuisce passando dai reagenti ai prodotti.

- Se nel corso di una reazione chimica passando dai reagenti ai prodotti, il volume di gas aumenta, la variazione di entropia $\Delta S > 0$. La reazione si dice **esoentropica**.
- Se nel corso di una reazione chimica passando dai reagenti ai prodotti, il volume di gas diminuisce, la variazione di entropia $\Delta S < 0$. La reazione si dice **endoentropica**.
- Se nel corso di una reazione chimica passando dai reagenti ai prodotti il volume di gas non subisce variazioni, oppure non vi sono affatto presenti molecole gassose, la variazione di entropia è circa $\Delta S = 0$. La reazione si dice **zeroentropica**.

In letteratura sono riportati i valori delle entropie standard di formazione S_f° per tutte le sostanze. In questo caso nessuna sostanza possiede un valore pari a zero di entropia, poiché comporterebbe che il sistema in questione possieda uno stato di ordine assoluto a livello microscopico, e questo è vietato dalle leggi della termodinamica, né tanto meno può possedere un valore negativo.

L'entropia di formazione di una sostanza vale zero solo se è presente allo stato di cristallo perfetto, puro e allo zero assoluto, cioè, nel concreto, mai.

Nel caso della reazione considerata precedentemente, noti i valori delle entalpie standard di formazione di tutti i composti coinvolti ed eseguendo un calcolo simile a quello svolto per calcolare l'entalpia di reazione, si ottiene:

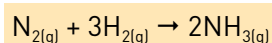


$$\Delta S_r^\circ = (1 \cdot S_{f\text{CO}_2}^\circ + 2 \cdot S_{f\text{H}_2\text{O}}^\circ) - (1 \cdot S_{f\text{CH}_4}^\circ + 2 \cdot S_{f\text{O}_2}^\circ) \text{ ossia:}$$

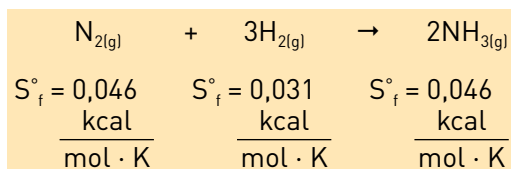
$$\Delta S_r^\circ = (1 \cdot 0,052 + 2 \cdot 0,045) - (1 \cdot 0,045 + 2 \cdot 0,049) = 0,142 - 0,143 = -0,001 \frac{\text{kcal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Il valore ottenuto è praticamente pari a zero. Questo significa che il grado di disordine della reazione, passando dai reagenti verso i prodotti, non è sostanzialmente cambiato. Ciò non sorprende, perché nei reagenti figuravano tre molecole di specie gassose (una di metano e due di ossigeno), ma anche nei prodotti (una di anidride carbonica e due di acqua). Questo significa che il volume di gas non ha subito sostanziali variazioni e di conseguenza neppure il grado di disordine associato al sistema.

Se invece la reazione fosse stata quella relativa alla sintesi dell'ammoniaca:

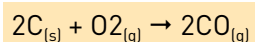


In base al ragionamento fatto nel caso precedente, osserviamo la presenza di quattro molecole di gas tra i reagenti (una di azoto e tre di idrogeno) e di due nei prodotti. Pertanto, se il volume di gas si è dimezzato nel corso della reazione, dobbiamo aspettarci una variazione di entropia negativa, cosa che in effetti si verifica svolgendo i calcoli.

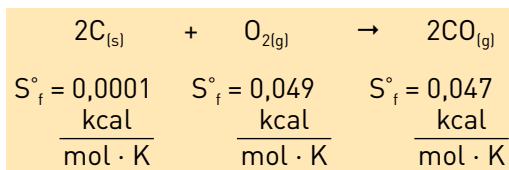


$$\Delta S_r^\circ = (2 \cdot S_{fNH_3}^\circ) - (1 \cdot S_{fN_2}^\circ + 3 \cdot S_{fH_2}^\circ) = (2 \cdot 0,046) - (1 \cdot 0,046 + 3 \cdot 0,031) = 0,092 - 0,139 = -0,047 \frac{\text{kcal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Se invece si prende in considerazione la reazione di sintesi del monossido di carbonio CO:



Poiché il grado di disordine dei sistemi solidi e di quelli liquidi è necessariamente inferiore a quello posseduto dalle sostanze allo stato gassoso, è conveniente monitorare solo se la quantità di gas aumenta o diminuisce passando dai reagenti ai prodotti. In questo caso, è presente una sola molecola gassosa nei reagenti e due nei prodotti, quindi ci si aspetta un aumento di disordine e un valore positivo di entropia di reazione. I calcoli confermano la supposizione.



$$\Delta S_r^\circ = (2 \cdot S_{fCO}^\circ) - (1 \cdot S_{fO_2}^\circ + 2 \cdot S_{fC}^\circ) = (2 \cdot 0,047) - (1 \cdot 0,049 + 2 \cdot 0,0001) = 0,094 - 0,051 = +0,043 \frac{\text{kcal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$