



POLITECNICO
MILANO 1863

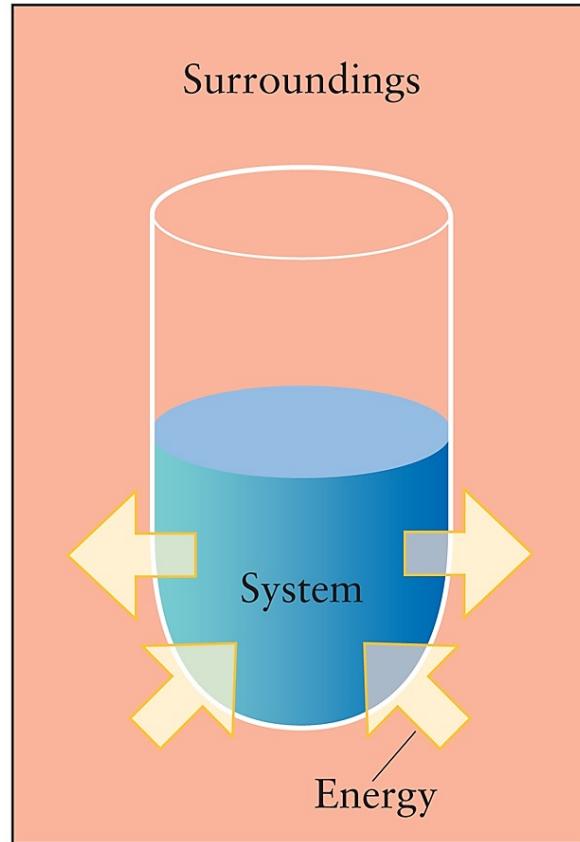
Corsa di Chimica Generale

Ingegneria Informatica/Automazione/Telecomunicazioni

Lezione 9 – Termodinamica parte II – AA 2024/25

★ La termodinamica

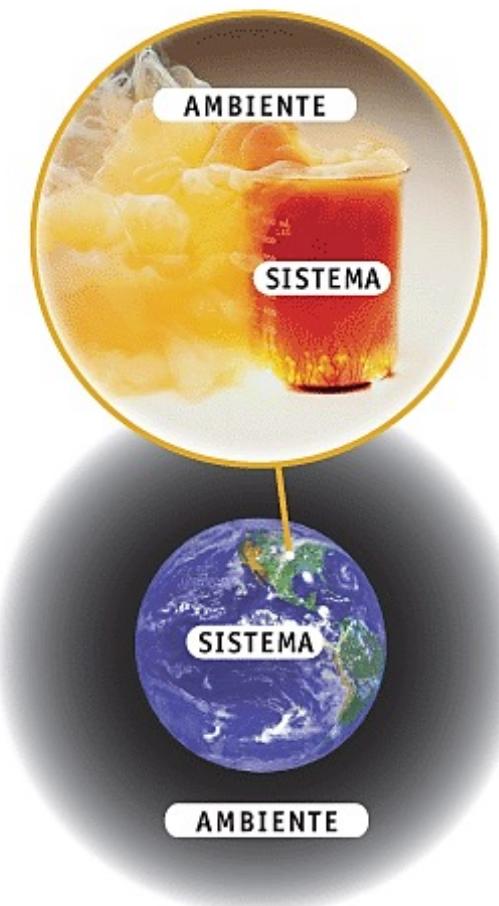
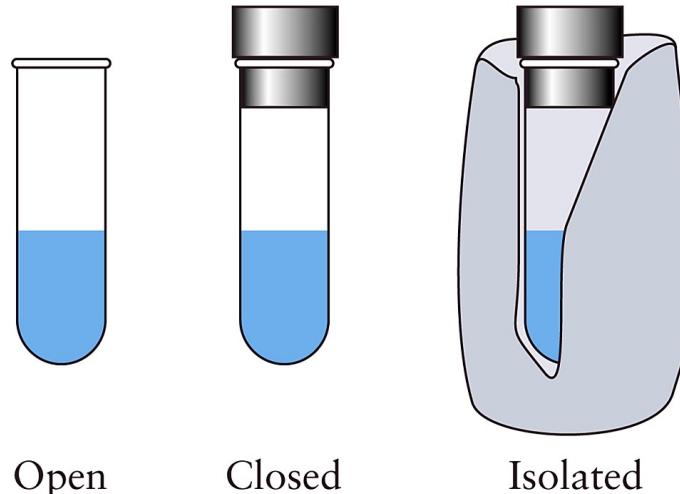
- La **termodinamica** è lo *studio delle trasformazioni dell'energia*.
- Essa divide l'universo in due parti: il **sistema** (la parte alla quale siamo interessati, l'oggetto di studio) e l'**intorno** (il luogo dal quale compiamo le nostre misure/osservazioni).
- i trasferimenti di energia accompagnano sia i cambiamenti fisici che quelli chimici! → es. passaggi di stato e reazioni



✓ I sistemi

I **sistemi**, in termodinamica, si dividono in tre categorie a seconda delle caratteristiche della barriera che li separa dall'intorno:

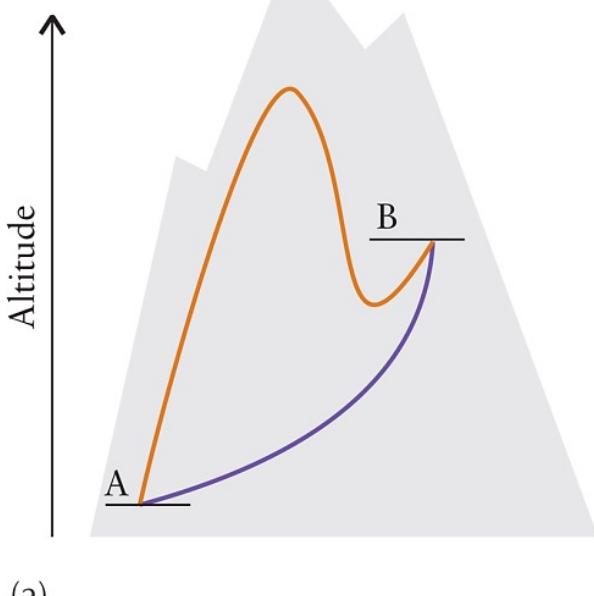
- un **sistema aperto** può scambiare con l'intorno sia materia che energia
- un **sistema chiuso** può scambiare con l'intorno solamente energia
- un **sistema isolato** non scambia né materia né energia



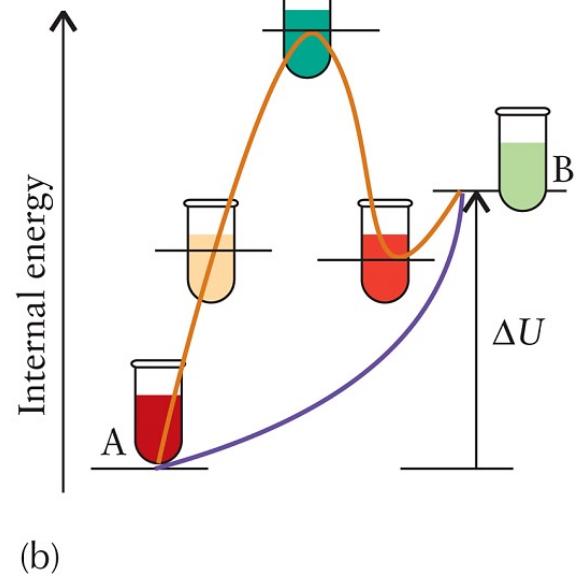
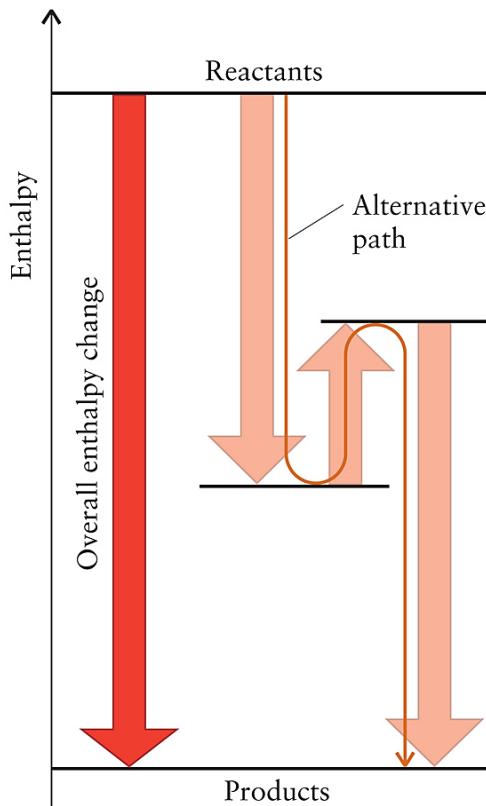
✓ Le funzioni di stato

Nella variazione dello stato di un sistema, la variazione della funzione di stato è indipendente dalla modalità di modifica-

dello stato.



(a)



(b)

L'energia interna di un sistema è una funzione di stato, non lo sono invece né il calore né il lavoro!!



✓ Convenzione acquisitiva dei segni

Per convenzione, q e w hanno segno positivo se il sistema assorbe calore o subisce un lavoro, hanno segno negativo se il sistema libera calore o produce lavoro verso l'intorno (*convenzione acquisitiva*)

$$w < 0$$

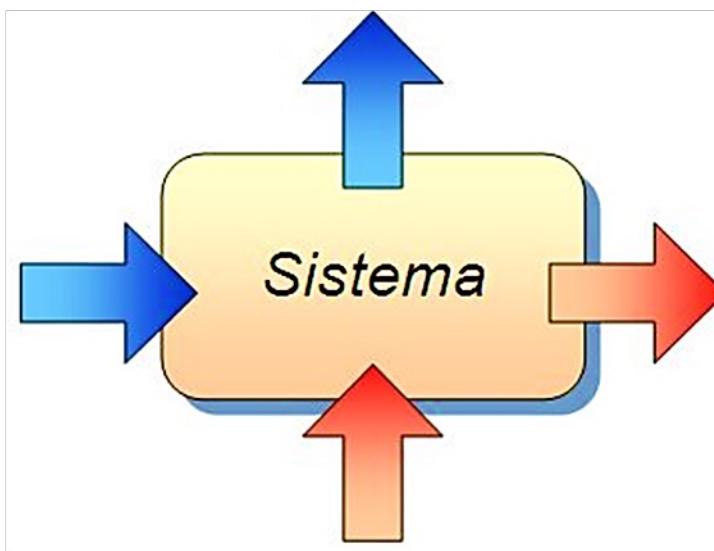
lavoro compiuto dal sistema

$$w > 0$$

lavoro compiuto sul
sistema

$$q < 0$$

calore ceduto dal
sistema



$$q > 0$$

calore assorbito dal sistema

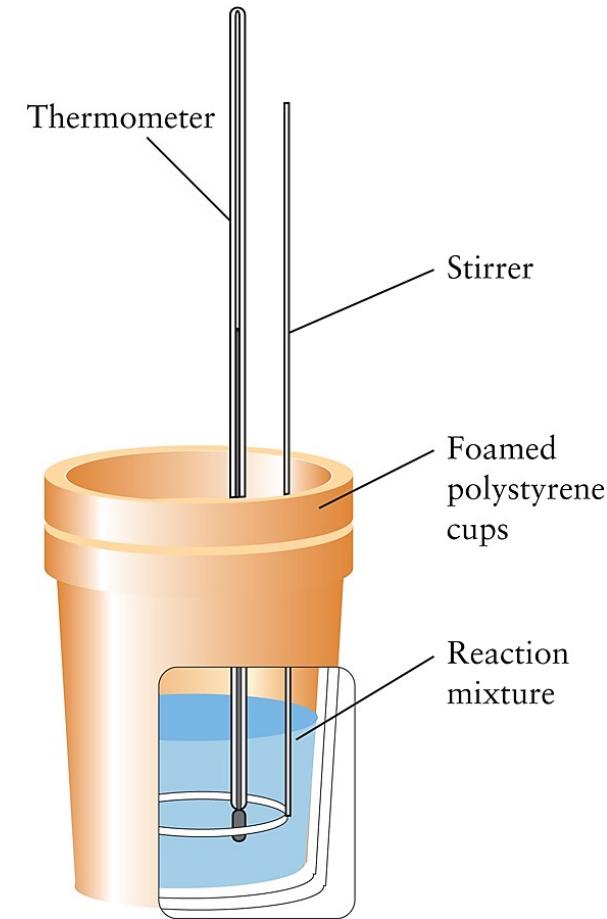


✓ Definizione di Entalpia

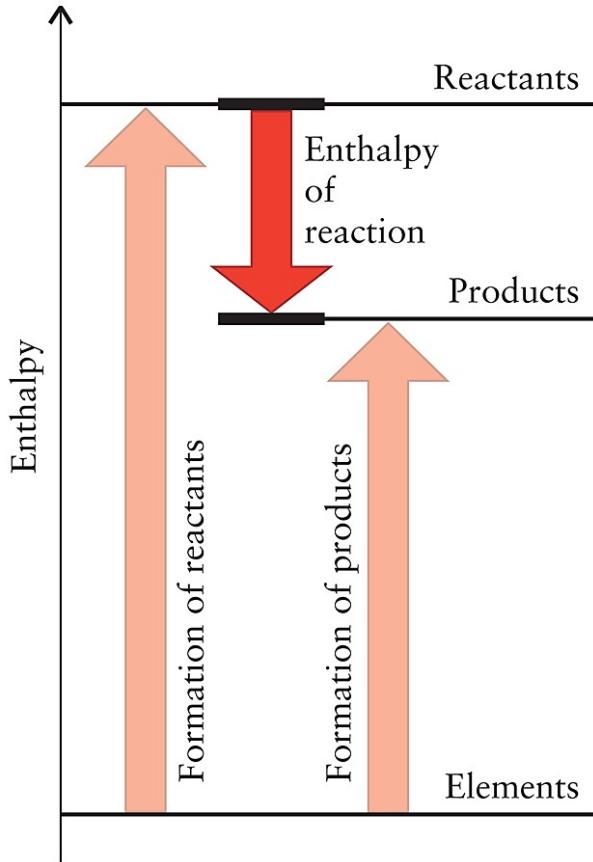
L'entalpia corrisponde al calore scambiato col sistema (se questo non compie o subisce lavoro) a pressione costante

$$\Delta H = q_p$$

- Spesso le reazioni chimiche avvengono a *p* costante (recipiente aperto), per cui ΔH risulta facile da calcolare
- Se $\Delta H > 0$, si parla di **reazione endotermica** (*il sistema assorbe calore*), se $\Delta H < 0$ si parla di **reazione esotermica** (*il sistema genera calore*)
- L'entalpia spesso si misura in *kJ* (più pratico che in *J*). E' **grandezza estensiva**.



❖ Entalpia std di reazione



L'**entalpia standard di reazione (ΔH_r°)** è la variazione di entalpia quando i reagenti nel loro stato standard sono trasformati nei prodotti nel loro stato standard.

Ricordiamoci che l'entalpia è funzione di stato: un'entalpia standard di reazione può essere sempre calcolata a partire dalle entalpie standard di formazione, che sono tabulate.

$$\Delta H_r^\circ = \sum n\Delta H_f^0_{prodotti} - \sum n\Delta H_f^0_{reagenti}$$



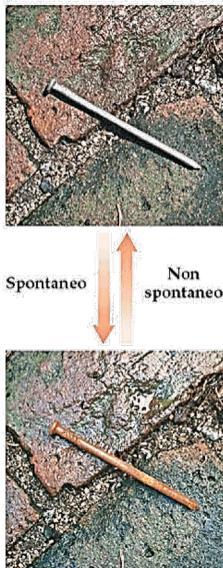
$$\Delta H_r^\circ = -187,78 + 4 \times 0 - (2 \times 264,0 + 2 \times 90,25) = -892,3 \text{ kJ/mol}$$



❖ Spontaneità e irreversibilità

Quello che notiamo, tra i **fenomeni** che accadono tutti i giorni davanti ai nostri occhi, è che c'è sempre una *direzione* verso la quale spontaneamente tali fenomeni evolvono.

- ✓ Un processo è **spontaneo** se avviene senza alcuna influenza esterna
- ✓ Tali fenomeni spontanei sono **irreversibili**: occorre, cioè, impiegare energia per riportarli allo stato iniziale → spesso questa operazione non è nemmeno praticamente possibile



- *Cosa determina la freccia del tempo?*
- *Da dove arriva la spontaneità di un processo?*



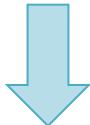
❖ Spontaneità e irreversibilità

- ✓ Per stabilire se un *processo* è **reversibile**, dopo aver effettuato una trasformazione lungo un certo cammino (per esempio, aggiunta di calore) *deve essere possibile ritornare al punto di partenza* attraverso lo stesso cammino (sottrazione di calore) senza modificare l'ambiente circostante
 - *Esempio:* la fusione del ghiaccio/congelamento dell'acqua a 0 °C è un esempio di processo reversibile
- ✓ *I processi spontanei non sono reversibili: il processo avviene in una sola direzione*
 - *Esempio:* un gas si espande nel vuoto spontaneamente. Per ripristinare lo stato iniziale devo compiere del lavoro con delle conseguenze sull'ambiente



✓ Spontaneità ed energia

- ✓ *I sistemi, in natura, tendono spontaneamente ad uno stato di minima energia*
- ✓ Eppure, il primo principio della termodinamica stabilisce che, in un sistema isolato, l'energia totale non cambia ($\Delta U=0$)! → non basta entalpia per spiegare questo



Non possiamo considerare la sola l'entalpia (ΔH) come indice della spontaneità di una reazione → non tutte le reazioni esotermiche sono spontanee, né tutte le reazioni endotermiche sono “proibite”

Un cubetto di ghiaccio, a 25°C, si scioglie spontaneamente ed irreversibilmente, pur essendo un processo endotermico



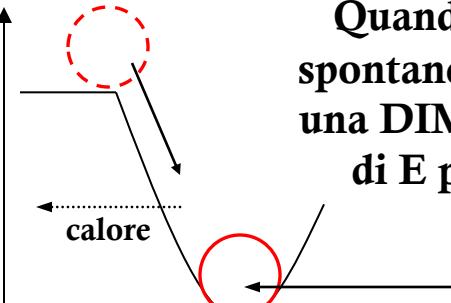
✓ Esempio: spontaneità ed energia

➤ Il $\Delta H^\circ_{\text{reaz}}$ può dirci se una reazione chimica o un passaggio di stato evolve spontaneamente, ovvero senza influenze esterne, ed irreversibilmente?

SISTEMI MECCANICI

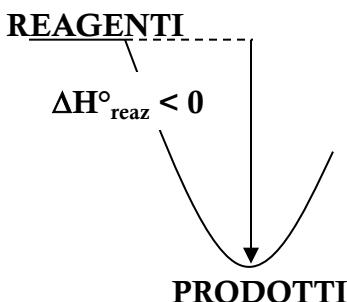
Quando evolvono spontaneamente si ha una **DIMINUZIONE** di E potenziale:
MINIMO di E potenziale

$$E_{\text{pot.}} \rightarrow E_{\text{cin.}} \rightarrow E_{\text{ter.}}$$



SISTEMA CHIMICO

Se consideriamo una reazione chimica esotermica ($\Delta H^\circ_{\text{reaz.}} < 0$), E_{pot} (chimica) diminuisce e si trasforma in E_{cin} (termica) cedendo calore all'ambiente.



Domanda: per analogia con sistemi meccanici $\Delta H^\circ_{\text{reaz}}$ determina la DIREZIONE SPONTANEA del PROCESSO?

NO!!!



✓ Esempio: spontaneità ed energia

➤ Il $\Delta H^\circ_{\text{reaz}}$ può dirci se una reazione chimica o un passaggio di stato evolve spontaneamente, ovvero senza influenze esterne, ed irreversibilmente?

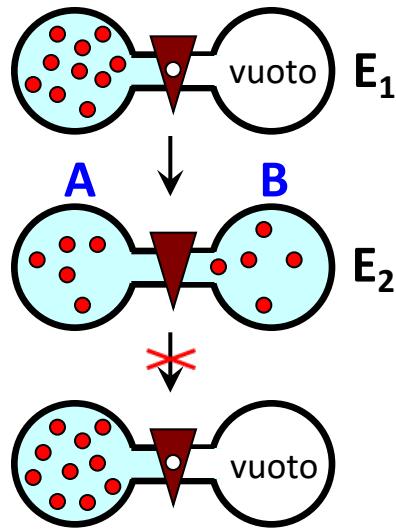
- Espansione di un gas ideale nel vuoto a $T = \text{cost}$

A $T = \text{cost}$. poichè E del gas dipende solo dalla temperatura si ha che $E_1 = E_2$ quindi $\Delta E_{\text{sist}} = 0$. Inoltre, $P = 0$ perchè l'espansione avviene nel vuoto, quidi $P\Delta V = 0$. Ne consegue che $\Delta H = \Delta E + P\Delta V = 0$

$$\Delta E_{\text{univ}} = \Delta E_{\text{sist}} + \Delta E_{\text{amb}} \quad \Delta E_{\text{sist}} = 0, \Delta E_{\text{amb}} = 0 \Rightarrow \Delta E_{\text{univ}} = 0$$

Quindi $E_{\text{univ}} = \text{costante}$: 1° Principio rispettato.

Ma sarebbe rispettato anche se avvenisse il processo contrario: non ci sarebbe contrasto con il 1° Principio se, aperta la valvola, il gas rimanesse confinato in A oppure se una volta espanso in B il gas ritornasse in A!

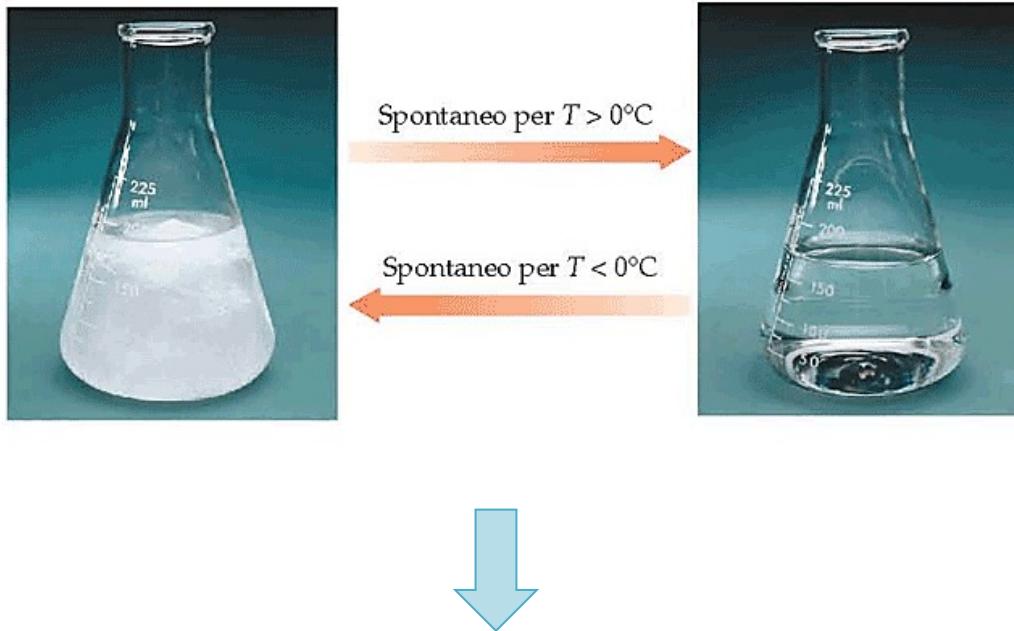


➤ Il 1° principio non dà indicazione sulla spontaneità!



✓ Spontaneità e temperatura

- ✓ Vi sono trasformazioni la cui *spontaneità* dipende dalla *temperatura*.



Un criterio di spontaneità per una trasformazione deve quindi includere al proprio interno anche la temperatura come variabile.



✓ Spontaneità e disordine

- ✓ Si osserva che *i sistemi tendono spontaneamente a perdere ordine*
 - Esempio: un vaso va facilmente in pezzi, un colorante diffonde in acqua, ecc...
- ✓ A livello microscopico, si può pensare al *calore* come energia che permette il movimento di particelle caotico



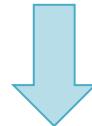
**Lo stato finale è più probabile di quello iniziale
per maggior disordine di materia e/o energia**



✓ Spontaneità e disordine

- ✓ Si osserva che *i sistemi tendono spontaneamente a perdere ordine*
 - Esempio: un vaso va facilmente in pezzi, un colorante diffonde in acqua, ecc...
- A livello microscopico, si può pensare al *calore* come energia per un muoversi di particelle caotico

stato iniziale $\xrightarrow[\text{evolve verso}]{\text{Spontaneamente}}$ stato finale
(sistema + ambiente) (sistema + ambiente)



COME??

- Aumentando il disordine delle particelle → > disordine spaziale
→ > dispersione materia → *reazione disordinante*
- Disperdendo l'energia su un numero maggiore di particelle → > dispersione energia → *reazione esotermica*



✓ Spontaneità e disordine

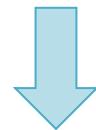
Quindi:

- ✓ Una *reazione esotermica*, producendo calore, *aumenta il disordine termico*, cioè la dispersione energetica, *dell'ambiente*
- ✓ Una *reazione disordinante aumenta il numero delle particelle del sistema*
 - ❖ Se una reazione è disordinante e esotermica, è sempre spontanea
 - ❖ Se una reazione è ordinante e endotermica, non avviene mai spontaneamente
 - ❖ Se si verifica solo una delle due condizioni, la spontaneità dipende dalla temperatura: ad alta T prevale la dispersione di materia, a bassa T la dispersione di energia



❖ Il Secondo Principio della termodinamica

- ❖ *In un processo spontaneo aumenta il grado di disordine → in un processo spontaneo, l'energia va nella direzione della massima dispersione*
- ❖ *Tutti i processi spontanei sono irreversibili*

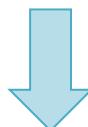


Come misuriamo il grado di disordine di un sistema??



❖ L'Entropia (S)

- *Come misuriamo il grado di disordine di un sistema??*



Introduciamo il concetto di *Entropia (S)*: è una misura della quantità di energia dispersa, ed è anche la misura della dispersione della materia, o disordine spaziale, in un campione di sostanza, cioè nel sistema.

In tutte le trasformazioni chimiche o fisiche spontanee, l'energia, prima localizzata nel sistema, viene dispersa tra il sistema e l'ambiente.

Quindi possiamo dire che l'entropia S è la misura del grado di disordine di un sistema.



✓ Entropia e Secondo Principio della Termodinamica

- Per una *trasformazione reversibile*, l'entropia del sistema aumenta o diminuisce nella medesima misura con la quale diminuisce o aumenta l'entropia dell'ambiente esterno, ovvero in un cambiamento reversibile *la variazione di entropia in un sistema chiuso è pari a zero*

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} = 0$$

- In una *trasformazione irreversibile* l'entropia del sistema aumenta in misura maggiore di quanto diminuisce l'entropia dell'ambiente esterno, ovvero in una trasformazione irreversibile *la variazione globale di entropia di un sistema chiuso è sempre maggiore di zero.*

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} = \Delta S_{\text{sistema chiuso}} > 0$$

Il principio della termodinamica: nel corso di una trasformazione spontanea l'entropia totale tende ad aumentare → *il disordine dell'universo è in aumento*



✓ Entropia e calore

- *Come valutiamo la variazione di entropia per una trasformazione?*

Si osserva che l'aumento di disordine di un processo dipende dalla quantità di energia trasferita come calore e, in maniera inversamente proporzionale, dalla T a cui avviene il trasferimento.

Pertanto possiamo definire la variazione di disordine associata allo scambio di calore come:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \text{ con } T = \text{cost}$$

- ΔS si misura in J/K ed è una **funzione di stato**
- q_{rev} è il calore scambiato nella trasformazione fatta avvenire in modo reversibile
- T è la temperatura assoluta alla quale la trasformazione avviene



Possiamo comprendere ciò sulla base del seguente ragionamento: **in un sistema di molecole tenute insieme da forze attrattive, aggiungendo calore si crea più disordine, perché favorisce il movimento molecolare.**

- In un cristallo, per esempio in un cubetto di ghiaccio a 0 °C, le molecole vibrano intorno alle loro posizioni di equilibrio nel reticolo, così che, in realtà, in ogni istante si ha un insieme di particelle “non abbastanza ordinate”. Aggiungendo calore aumenta il movimento molecolare che provoca un maggiore disordine istantaneo. In altre parole, se potessimo congelare il movimento delle molecole, come un’istantanea fotografica, potremmo vedere che dopo aver aggiunto calore esiste un disordine maggiore e quindi un’entropia più grande.
- **Questo aumento di entropia è direttamente proporzionale alla quantità di calore aggiunto.**
- Tuttavia, se questa quantità di calore viene aggiunto a bassa T, dove esiste poco disordine, l’effetto è più evidente rispetto a un’aggiunta ad alta T, dove esiste già un sostanziale disordine → **per una data quantità di calore la variazione di entropia è quindi inversamente proporzionale alla T a cui il calore viene aggiunto.**



q_{rev} è il calore assorbito dalla trasformazione in oggetto se fosse condotta in modo *reversibile* → una condizione che ci si avvicina è un riscaldamento molto lento, di modo che il sistema si “riequilibri” dopo ogni piccola variazione di temperatura

Attenzione!!!

- ✓ **S aumenta con l'aumentare della temperatura!**
- ✓ **ΔS diminuisce con l'aumentare della temperatura: l'entropia subisce minori variazioni a T alte!**

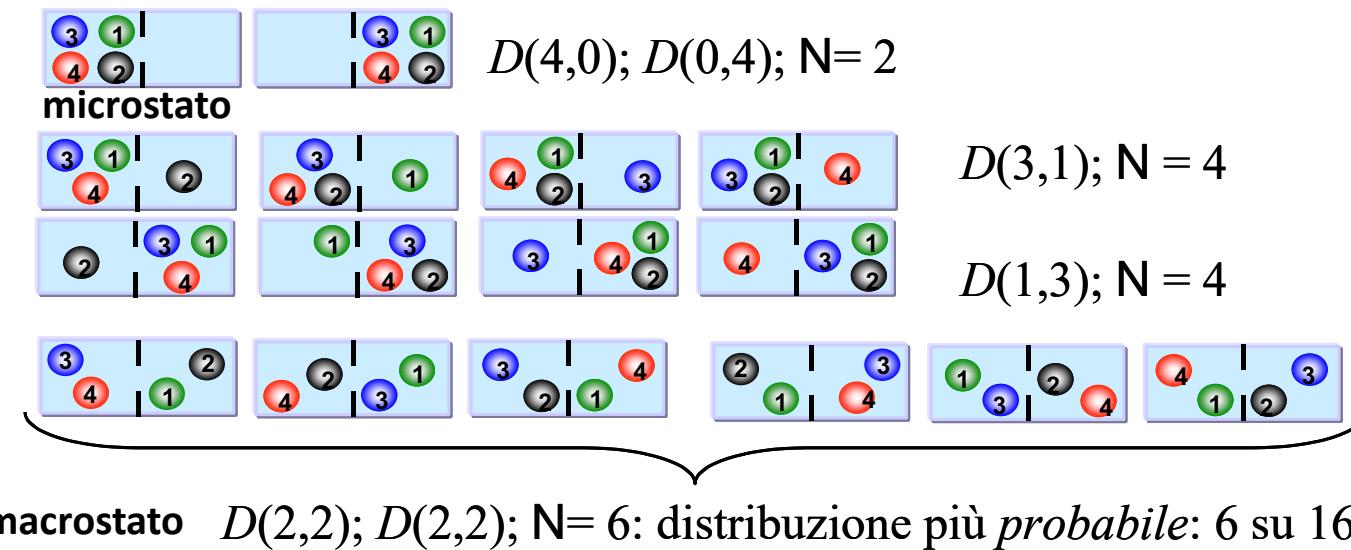


✓ L'entropia assoluta come grado di disordine

- L'entropia ha anche un lato **statistico**: è facile mescolare in maniera “casuale” un mazzo di carte poiché vi sono molte più combinazioni di carte “disordinate” rispetto a quelle “ordinate”.
- *L'entropia dipende dal numero di stati assumibili dal sistema.*



- **Esempio:** Consideriamo 4 molecole di gas che si espandono nel vuoto; vogliamo valutare il numero di distribuzioni possibili $D(i,j)$ e il numero di modi N con cui si realizza una singola distribuzione



Al numero di microstati che compongono un determinato macrostato viene dato il nome di **probabilità termodinamica (W)**.

La probabilità di esistenza di un particolare **macrostato** dipende dal numero di **microstati** da cui può essere ottenuto: **maggiore il n° di microstati, maggiore è la probabilità W , maggiore è l'entropia S** .



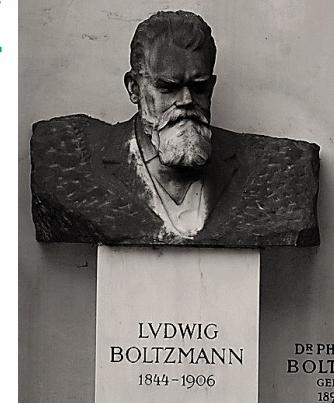
✓ Legge di Boltzmann ed Entropia Assoluta

La legge di Boltzmann correla la probabilità W all'entropia:

$$S = k_B \ln W$$

dove:

- k è la **costante di Boltzmann**, che ha il valore di $1,38 * 10^{-23} \text{ J/K}$
- W è il numero di *microstati* assumibili dal sistema



$$k_B = \frac{R}{N_A}$$

$$R = \text{costante dei gas} = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$N_A = \text{numero di Avogadro}$$

La spontaneità di una trasformazione è perciò correlata all'aumento di microstati nei quali si può trovare un sistema → quindi, al suo disordine!





STATO INIZIALE

(stato meno probabile, con minore S)

Mazzo di carte ordinato per seme: 1 microstato

$$W = 1; S = k \ln W = 0$$

*spontaneo
irreversibile*

$$\Delta S > 0$$

STATO FINALE

(stato più probabile, con maggiore S)

Mazzo disordinato mescolato a caso: n microstati

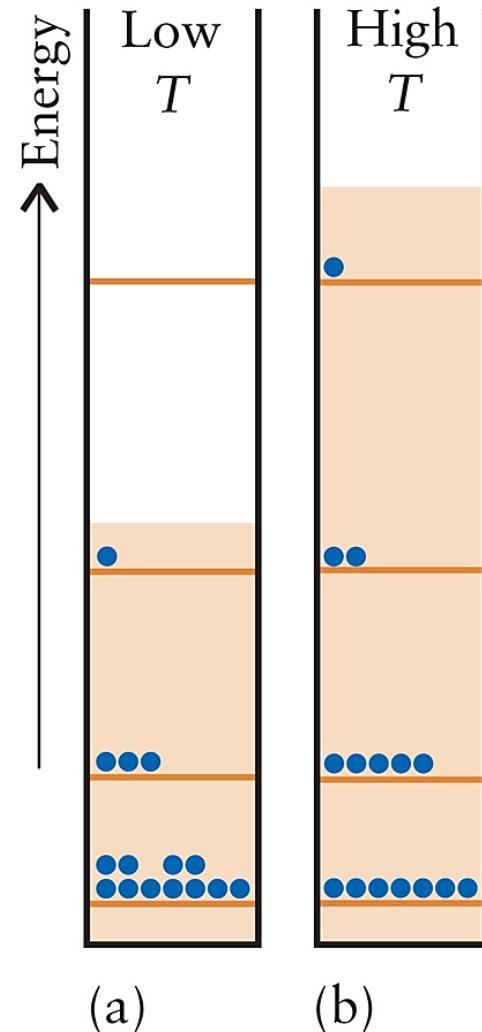
$$W > 1; S = k \ln W > 0$$



✓ Entropia statistica e termodinamica

Se l'entropia è collegata ai moti disordinati delle particelle in un sistema, ed al numero di microstati di tali moti (vibrazionali, rotazionali, traslazionali), diminuendo l'entità di tali moti si diminuisce l'entropia del sistema.

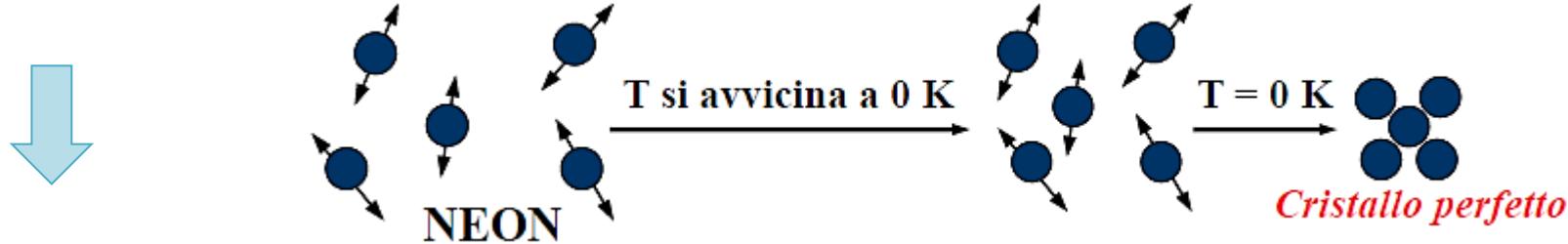
L'entropia diminuisce quindi con la temperatura.



Terzo Principio della Termodinamica

- Maggiore è la dispersione di energia, maggiore è l'entropia e, quindi, il suo valore numerico
- Per $T \rightarrow 0 \text{ K}$ ($-273,15^\circ\text{C}$) l'entropia tende ad un valore costante prossimo a 0 ($S \rightarrow 0$) indipendentemente dalla pressione, stato di aggregazione, modificazione cristallina. **Questo è il punto di riferimento per trovare i valori dell'entropia** → diverso dal ragionamento fatto per H ...

La **terza legge della termodinamica** descritta da Ludwig Boltzmann afferma che: *a 0 K un cristallo perfetto ha entropia zero ($S = 0$)*

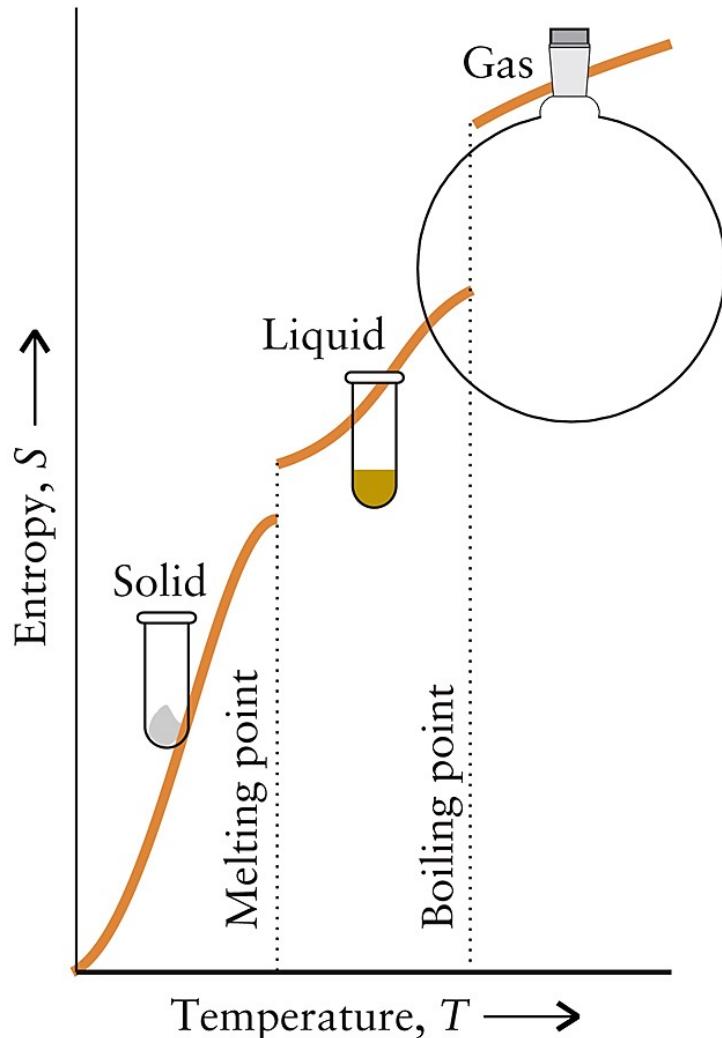


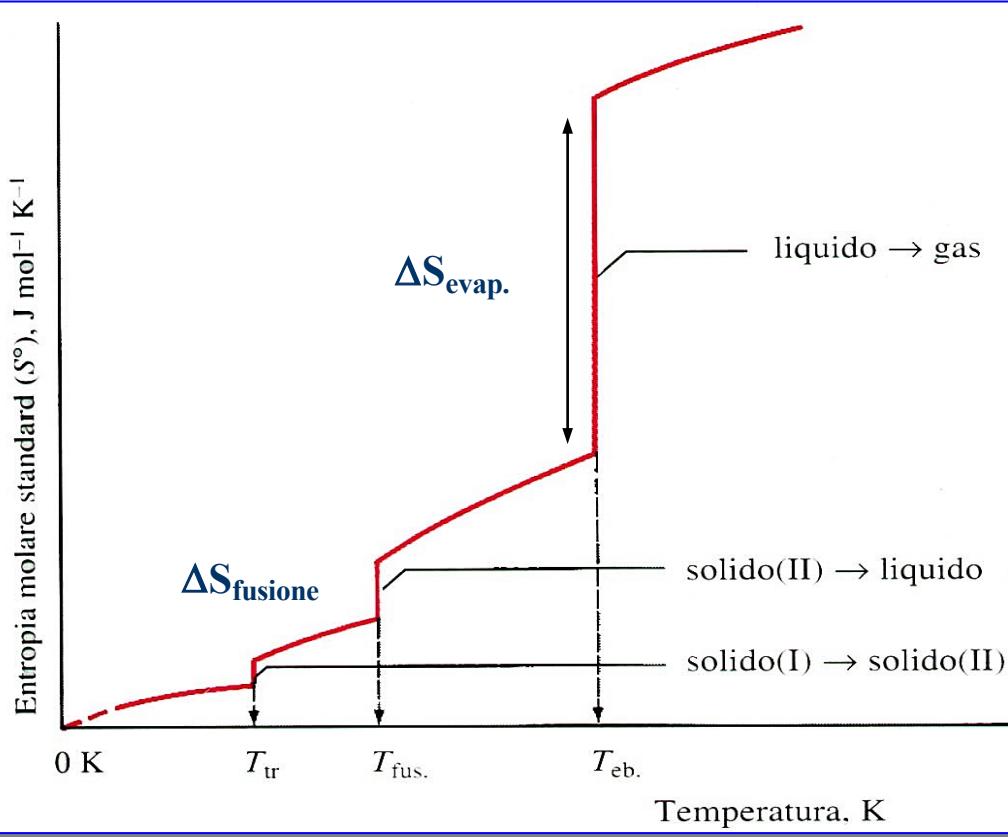
Ogni specie chimica ha un'entropia finita e positiva, funzione crescente della temperatura T



✓ Variazioni di S e stati fisici

- ✓ *Ogni specie chimica ha un'entropia finita e positiva, funzione crescente della temperatura T → aumentando T aumenta l'agitazione termica (moti rotazionali, traslazionali, vibrazionali) quindi aumenta il n° di microstati, aumenta S e il campione si disordina.*
- *Durante le transizioni di fase, l'entropia aumenta bruscamente!*
- Notare come il ΔS_{vap} sia decisamente **più grande del ΔS_{fus}** : questa è una caratteristica generale.





Aumentando T aumenta l'agitazione termica (moti rotazionali, traslazionali, vibrazionali) quindi aumenta il n° di microstati, aumenta S e il campione si disordina.

E' possibile determinare sperimentalmente S delle sostanze a qualsiasi temperatura:

- **$S = 0$ allo zero assoluto (K);**
- **$S = f(T)$ quindi:**
 - $S_{\text{solido}} < S_{\text{liquido}} \ll S_{\text{gas}}$
- **S aumenta bruscamente nei passaggi di stato**
- $\Delta S_{\text{evap.}} > \Delta S_{\text{fus.}}$



Entropia molare standard

- In analogia a quanto fatto per l'entalpia, definiamo **entropia molare standard** di una sostanza (S_m°) *l'entropia di 1 mole di sostanza a 298 K e alla pressione di 1 bar.*
- A differenza dell'entalpia, gli elementi nel loro stato standard **NON hanno valori uguali a zero**, poiché hanno un contenuto di disordine intrinseco derivato dai moti molecolari.

TABLE 7.3 Standard Molar Entropies at 25°C ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)*

Gases	S_m°	Liquids	S_m°	Solids	S_m°
ammonia, NH_3	192.4	benzene, C_6H_6	173.3	calcium oxide, CaO	39.8
carbon dioxide, CO_2	213.7	ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	160.7	calcium carbonate, CaCO_3^\dagger	92.9
hydrogen, H_2	130.7	water, H_2O	69.9	diamond, C	2.4
nitrogen, N_2	191.6			graphite, C	5.7
oxygen, O_2	205.1			lead, Pb	64.8

* Additional values are given in Appendix 2A.

† Calcite.

TABLE 7.2 Standard Molar Entropy of Water at Various Temperatures

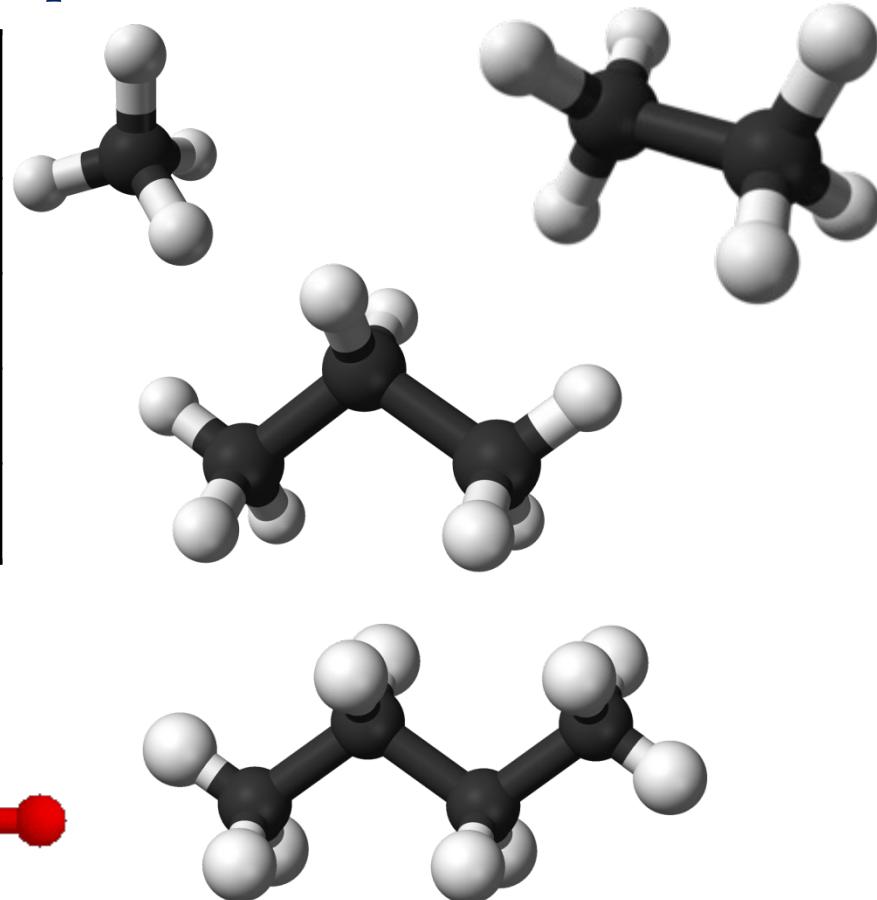
Phase	Temperature (°C)	S_m° ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
solid	-273 (0 K)	3.4
	0	43.2
liquid	0	65.2
	20	69.6
vapor	50	75.3
	100	86.8
	100	196.9
	200	204.1



✓ Entropia molare standard: andamenti

- L'entropia aumenta con il peso e la complessità molecolare: aumentano i possibili *gradi di libertà* dei moti vibrazionali e rotazionali, ci sono più microstati possibili.

	Formula	S° (J / K mol)
Metano	CH ₄	186,3
Etano	C ₂ H ₆	229,6
Propano	C ₃ H ₈	269,9
Butano	C ₄ H ₁₀	310,2



	S° (J / K mol)
I ₂ (s)	116,1
I ₂ (g)	260,7
H ₂ O (l)	69,9
H ₂ O (g)	188,8
Hg (l)	76,0
Hg (g)	174,9

- Un gas ha sempre un'entropia molto più alta rispetto alle fasi condensate.
- La variazione di entropia in una reazione è spesso dovuta all'aumento o alla diminuzione del n° di specie gassose.
- In assenza di particolari interazioni intermolecolari, il $\Delta S^\circ_{\text{vap}}$ è circa lo stesso (+ 85 J/K mol) per tutte le sostanze ([regola di Trouton](#)): il disordine che si crea quando un liquido diventa gas è simile per tutte le sostanze.

	Formula	T _{eb} (°C)	$\Delta S^\circ_{\text{vap}}$ (J / K mol)
Benzene	C ₆ H ₆	80,1	+ 87,2
Tetracloruro di carbonio	CCl ₄	76,7	+ 85,8
Cicloesano	C ₆ H ₁₂	80,7	+ 85,1
Acqua	H ₂ O	100,0	+ 109,1



❖ Entropia std di reazione

L'**entropia standard di reazione (ΔS°_r)** è la differenza tra l'**entropia molare standard dei prodotti** e l'**entropia molare standard dei reagenti**, tenendo conto dei coefficienti stechiometrici che accompagnano ciascun termine della reazione.

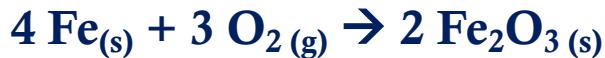
$$\Delta S^\circ_r = \sum n \Delta S^\circ_{prodotti} - \sum n \Delta S^\circ_{reagenti}$$

dove **S°** è l'**entropia molare standard** e **n** denota i vari coefficienti stechiometrici dell'equazione chimica.



✓ Esempi di entropia di reazione

- Es 1: ΔS° per la corrosione del Ferro



$$\Delta S^\circ_{\text{reaz}} = 2 \times S^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{(s)}}) - [4 \times S^\circ(\text{Fe}_{(\text{s})}) + 3 \times S^\circ(\text{O}_{2\text{(g)}})] = -549 \text{ J/K mol}$$

$\Delta S^\circ_{\text{reaz}} \equiv \Delta S^\circ_{\text{sist}} < 0$ il sistema si ordina: reazione ordinante

- Es 2: ΔS° per la decomposizione di CaCO_3



$$\Delta S^\circ_{\text{reaz}} = S^\circ(\text{CaO}_{(\text{s})}) + S^\circ(\text{CO}_{2\text{(g)}}) - S^\circ(\text{CaCO}_{3\text{(s)}}) = +158,9 \text{ J/K mol}$$

$\Delta S^\circ_{\text{reaz}} \equiv \Delta S^\circ_{\text{sist}} > 0$ il sistema si disordina: reazione disordinante

- Es 3: ΔS° per passaggio di stato



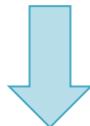
$$\Delta S^\circ_{\text{reaz}} = S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}) - S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = -22 \text{ J/K mol}$$

$\Delta S^\circ_{\text{reaz}} \equiv \Delta S^\circ_{\text{sist}} < 0$ il sistema si ordina: reazione ordinante



✓ Entropia di reazione: previsione del segno

Si può prevedere qualitativamente il segno di $\Delta S_{\text{sistema}}$ ($>$, $<$, $= 0$)

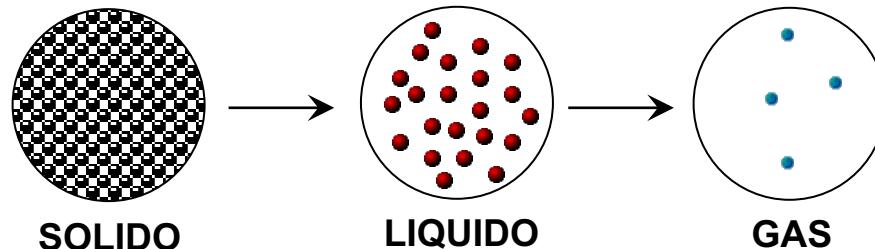


➤ Trasformazioni che portano ad un aumento di entropia del sistema ($\Delta S_{\text{sistema}} > 0$):

- tutte le trasformazioni in cui le **moli** di sostanze allo stato **gassoso aumentano** passando da reagenti a **prodotti**



- i processi di **fusione, evaporazione e sublimazione**



➤ **Trasformazioni che portano ad una diminuzione di entropia del sistema ($\Delta S_{\text{sistema}} < 0$):**

- Tutte le trasformazioni in cui le **moli** di sostanze allo stato **gassoso diminuiscono** passando da reagenti a **prodotti**



➤ **Trasformazioni che comportano una variazione di entropia difficilmente valutabile o trascurabile ($\Delta S_{\text{sistema}} \approx 0$):**

- Trasformazioni che non coinvolgono sostanze allo stato gassoso



- Trasformazioni che non presentano variazioni di moli in fase gassosa



❖ Entropia dell'Universo e spontaneità

ATTENZIONE!!

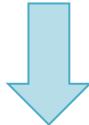
- Esistono trasformazioni spontanee con diminuzione del disordine:

Esempi:

$$\Delta S_{\text{sistema}} \equiv \Delta S^{\circ}_{\text{reazione}}$$

- Corrosione del ferro: $4 \text{Fe}_{(\text{s})} + 3 \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})}$
- Sintesi ammoniaca: $\text{N}_{2(\text{g})} + 3 \text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{NH}_{3(\text{g})}$
- Congelamento H_2O : $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$

- Il 2° Principio della Termodinamica dice che sono spontanei i processi per cui $\Delta S_{\text{universo}} > 0$



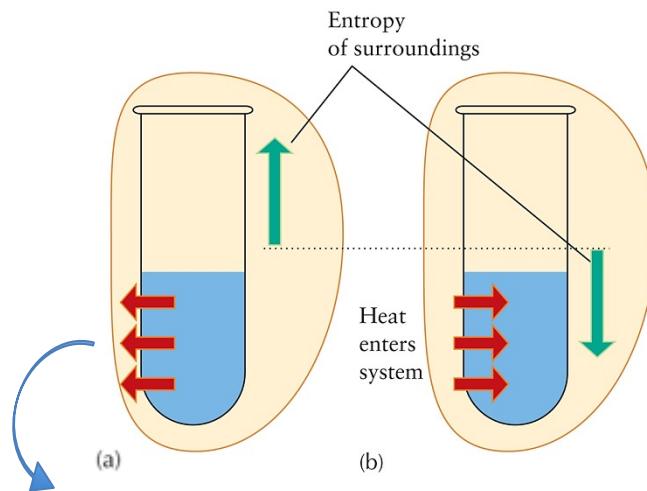
$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}}$$

Quindi, per i processi spontanei ordinanti ($\Delta S_{\text{sistema}} < 0$) dovrà esserci un $\Delta S_{\text{ambiente}}$ (aumento del disordine dell'ambiente) maggiore della diminuzione di disordine del sistema: $\Delta S_{\text{ambiente}} > -\Delta S_{\text{sistema}}$

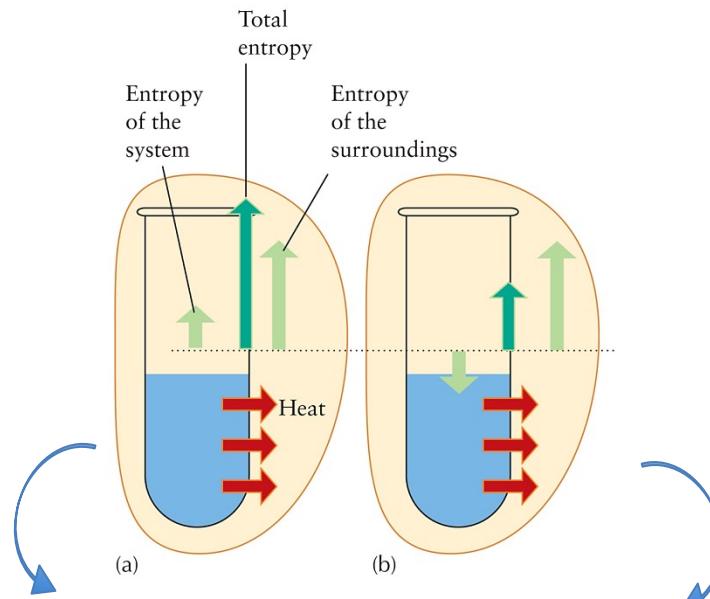


Una trasformazione è spontanea se aumenta l'entropia totale (dell'universo...):

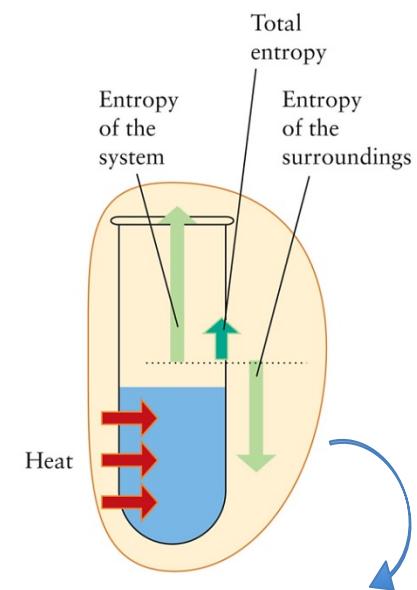
$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} > 0$$



Trasferimento di calore verso e dall'ambiente con $\Delta S_{\text{sistema}} \approx 0$



Trasferimento di calore verso l'ambiente con $\Delta S_{\text{sistema}} > 0$



Trasferimento di calore verso l'ambiente con $\Delta S_{\text{sistema}} < 0$



◆ Riassunto su entropia, entalpia e spontaneità

TABELLA 19.2 Prevedere se un processo è spontaneo in condizioni standard

Caso	ΔH° (sistema)	ΔS° (sistema)	Processo spontaneo
1	Processo esotermico, < 0	Positivo, > 0	Spontaneo in ogni condizione $\Delta S^\circ(\text{universo}) > 0$.
2	Processo esotermico, < 0	Negativo, < 0	Dipende dalle grandezze relative di ΔH° e ΔS° . Favorito a temperature più basse.
3	Processo endotermico, > 0	Positivo, > 0	Dipende dalle grandezze relative di ΔH° e ΔS° . Favorito a temperature più elevate.
4	Processo endotermico, > 0	Negativo, < 0	Non spontaneo in ogni condizione. $\Delta S^\circ(\text{universo}) < 0$.



★ Variazione di Entropia dell'Universo

Quello che vogliamo è poter calcolare la variazione dell'entropia dell'universo associata ad una trasformazione chimica.

Ricordiamo che:

$$\Delta S_{(\text{universo})} = \Delta S_{(\text{sistema})} + \Delta S_{(\text{ambiente})}$$

- $\Delta S_{(\text{sistema})}$: Si calcola dai valori tabulati di S° (per una reazione o cambiamento di stato)
- $\Delta S_{(\text{ambiente})}$: *come lo calcoliamo?*
 - Sappiamo che: $\Delta S = q_{\text{rev}}/T$
 - A p costante però abbiamo che $q = \Delta H$.
 - Per una reazione esotermica: $\Delta H_{(\text{ambiente})} = - \Delta H_{(\text{sistema})}$

Di conseguenza:

$$\Delta S^{\circ}_{\text{ambiente}} = - \frac{\Delta H_{\text{sistema}}^0}{T}$$



$$\Delta S^o_{ambiente} = -\frac{\Delta H^0_{sistema}}{T}$$

NB: Attenzione al segno!

In questo modo per una reazione **esotermica** si ha:

$\Delta H_{(sistema)} < 0 \rightarrow \Delta S_{(ambiente)} > 0$, cioè l'entropia dell'ambiente aumenta!

Per una reazione **endotermica** si ha:

$\Delta H_{(sistema)} > 0 \rightarrow \Delta S_{(ambiente)} < 0$, cioè l'entropia dell'ambiente diminuisce!



★ Variazione di Entropia dell'Universo

Quello che vogliamo è poter calcolare la variazione dell'entropia dell'universo associata ad una trasformazione chimica.

Ricordiamo che: *possiamo valutare la spontaneità di una trasformazione misurando la variazione di entropia dell'universo*

$$\Delta S_{(\text{universo})} = \Delta S_{(\text{sistema})} + \Delta S_{(\text{ambiente})}$$

- $\Delta S_{(\text{sistema})}$: Si calcola dai valori tabulati di S° (per una reazione o cambiamento di stato)
- $\Delta S_{(\text{ambiente})}$: Si può ricavare dal $\Delta H_{(\text{sistema})}$

Di conseguenza: *è possibile valutare la spontaneità di una trasformazione considerando soltanto i dati relativi al sistema (nel nostro caso la reazione)?*



È possibile valutare la spontaneità di una trasformazione considerando solamente i dati relativi al sistema (nel nostro caso la reazione)?

Cerchiamo di ricavare la variazione di entropia riferendoci solo ai dati del sistema:

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente}$$

Se ci riferiamo a p e T costanti (ambiente):

$$\Delta S_{amb} = -\frac{\Delta H_{sistema}}{T}$$

Combinando le due equazioni:

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sistema} - \frac{\Delta H_{sistema}}{T}$$

Rielaborando:

$$-T\Delta S_{tot} = \Delta H_{sistema} - T\Delta S_{sistema}$$



$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sistema} - \frac{\Delta H_{sistema}}{T}$$

Rielaborando: $-T\Delta S_{tot} = \Delta H_{sistema} - T\Delta S_{sistema}$

Se definiamo come nuova funzione: $-T\Delta S_{tot} = \Delta G$

Otteniamo: $\Delta G = \Delta H_{sistema} - T\Delta S_{sistema}$



Energia libera di Gibbs



★ Energia libera di Gibbs

$$\Delta G = \Delta H_{sistema} - T\Delta S_{sistema}$$

In questo modo tutti i parametri termodinamici diventano riferiti al sistema. Essendo una funzione in relazione con la variazione di entropia totale (dell'universo) ($-T\Delta S_{tot} = \Delta G$), *l'energia libera di Gibbs è una misura della spontaneità di una trasformazione.*

$$dG_{T,p} < 0$$

Una reazione (sistema) è spontanea, quando, a T e p costanti, diminuisce la propria energia libera di Gibbs. Altrimenti, è spontanea la reazione inversa.



✓ Proprietà dell'Energia libera di Gibbs

$$\Delta G = \Delta H_{sistema} - T\Delta S_{sistema}$$

- a. Poiché H e S sono funzioni di stato, e G ne è una combinazione lineare, anche **G è una funzione di stato**
- b. La **variazione di G° (ΔG°) fissa la direzione di un processo spontaneo** in funzione delle proprietà del solo sistema
- c. La relazione $-T\Delta S_{univ} = \Delta G$ **garantisce che se $\Delta S_{univ} > 0$ (processo spontaneo), risulta sempre $\Delta G < 0$: *un processo è spontaneo quando $\Delta G < 0$***
- d. ΔG è una misura della competizione tra l'effetto energetico (ΔH) e l'effetto probabilistico (ΔS), ovvero tra la tendenza dell'energia ad assestarsi su valori minimi e dell'entropia ad assestarsi su valori massimi
- e. Si vede dalla definizione come anche reazioni endotermiche possano essere spontanee, se c'è un sufficiente aumento di entropia, e questo fenomeno è tanto più pronunciato quanto più aumenta T



◆ Riassunto su entropia, entalpia e spontaneità

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

un processo è spontaneo quando $\Delta G < 0$

TABLE 7.5 Factors That Favor Spontaneity

Enthalpy change	Entropy change	Spontaneous?
exothermic ($\Delta H < 0$)	increase ($\Delta S > 0$)	yes, $\Delta G < 0$
exothermic ($\Delta H < 0$)	decrease ($\Delta S < 0$)	yes, if $ T\Delta S < \Delta H $, $\Delta G < 0$
endothermic ($\Delta H > 0$)	increase ($\Delta S > 0$)	yes, if $T\Delta S > \Delta H$, $\Delta G < 0$
endothermic ($\Delta H > 0$)	decrease ($\Delta S < 0$)	no, $\Delta G > 0$



★ ΔG_f° molari standard di formazione

Analogamente a quanto abbiamo detto per entalpia ed entropia standard molari, è definibile **l'energia libera standard di formazione molare (ΔG_f°)** come *l'energia libera della reazione di formazione di una mole composto a partire dagli elementi costituenti nel loro stato standard di T e p* (sostanze pure, $p = 1$ atm e $T=298K$).

- **ΔG_f° di un elemento nel proprio stato standard è zero!**
- Se un composto ha $\Delta G_f^\circ > 0$ significa che esso è instabile rispetto agli elementi che lo formano. D'altronde, esso può essere **cineticamente stabile** e quindi conservarsi nel tempo per un tempo indefinito.



✓ Per esempio:

il benzene ha $\Delta G_f^\circ = +124,3 \text{ kJ/mol}$, quindi è favorita la reazione:



Eppure il benzene è indefinitamente stabile in bottiglia: *la termodinamica ci dice quando una reazione può avvenire, ma non ci dà la certezza che essa avvenga!*

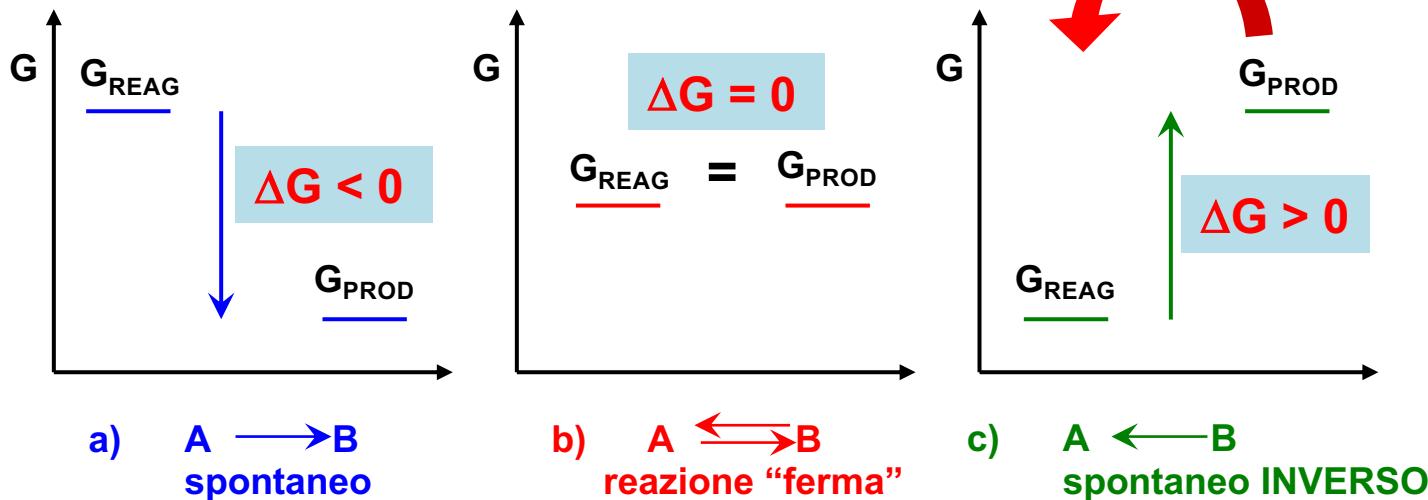


★ ΔG_r° standard di reazione

Essendo l'energia libera funzione di stato, analogamente a quanto abbiamo fatto per entalpia ed entropia, possiamo definire la variazione di energia libera standard di reazione come:

$$\Delta G_{reaz}^0 = \sum_{prodotti} n_i \Delta G_f^0 - \sum_{reagenti} n_i \Delta G_f^0$$

Il ΔG_r° di reazione si riferisce alla reazione considerando i reagenti nei loro stati standard (sostanze pure, $p = 1$ atm e $T=298K$).



✓ ΔG° e temperatura

Dall'equazione: $\Delta G^\circ_{reaz} = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

- Se consideriamo ΔH° e ΔS° costanti al variare della temperatura, possiamo in maniera qualitativa prevedere l'andamento di ΔG° (e quindi della spontaneità della reazione) in funzione della temperatura.

L'equazione è quella di una **retta ΔG° in funzione di T**, dove:

- ✓ ΔH° è l'**intercetta sull'asse delle y**
- ✓ $-\Delta S^\circ$ è la **pendenza** della retta → l'entropia standard ci dice quanto è sensibile l'andamento della reazione alla T



✓ Esempio: ΔG° e temperatura

Prendiamo la reazione: $\text{CaCO}_{3(s)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$ (T = 298 K)

$\Delta H_r^\circ = +178.3 \text{ kJ/mol}$ reazione **endotermica**

$\Delta S_r^\circ = +160.2 \text{ J/mol K}$ reazione **disordinante**

a T = 298K si ha quindi:

$$\Delta G_r^\circ_{(T=298K)} = 178.3 \text{ kJ/mol} - (298K * 160,2 \text{ J/mol K}) = 130,6 \text{ kJ} > 0$$

non spontaneo!!

Se fosse a T = 1200K si avrebbe:

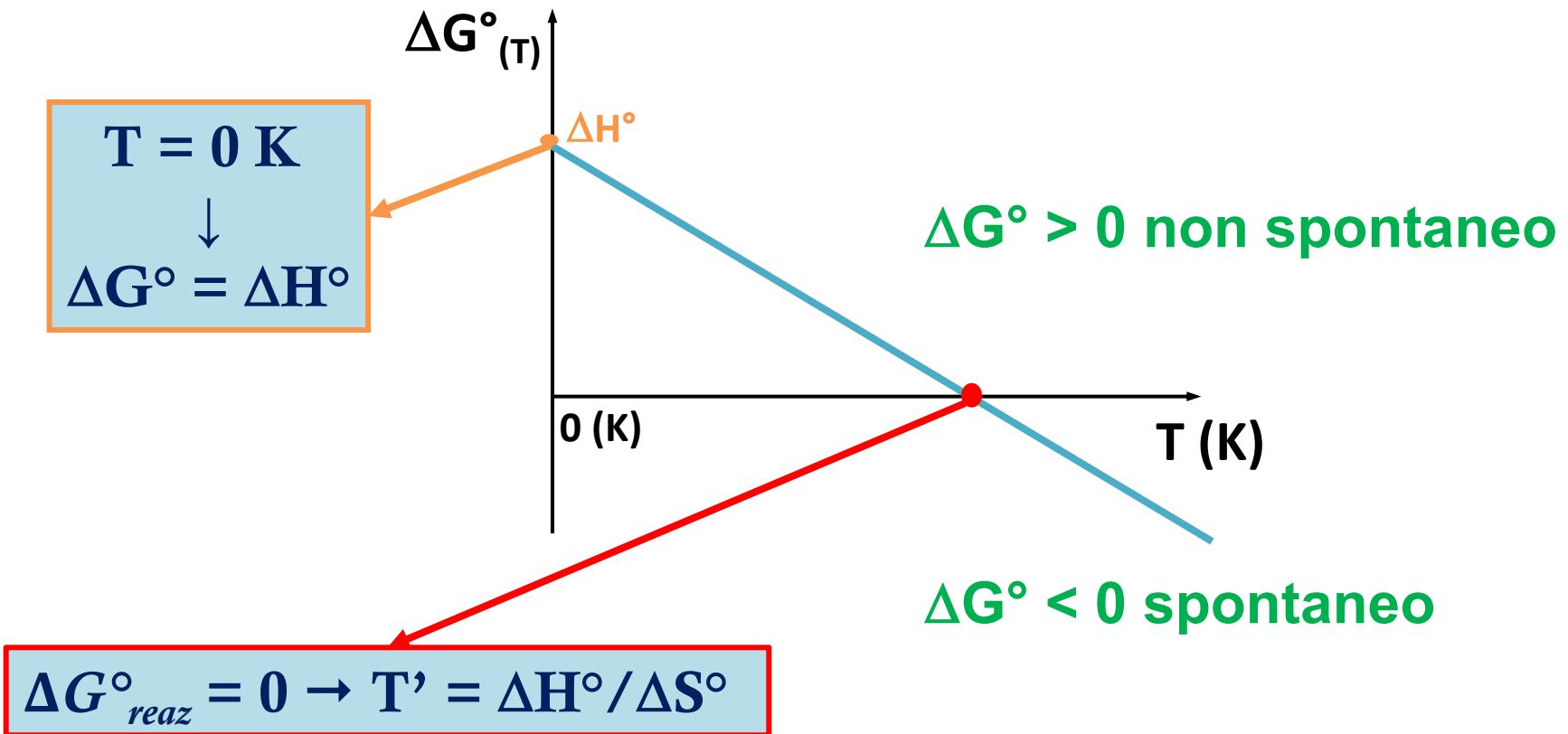
$$\Delta G_r^\circ_{(T=1200K)} = 178.3 \text{ kJ/mol} - (1200K * 160,2 \text{ J/mol K}) = -13,9 \text{ kJ} < 0$$

spontaneo!!

A quale temperatura il processo diventa spontaneo??? → vedi equazione retta



Dato $\Delta G^\circ_{\text{reaz}} = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ dobbiamo segnare la retta $\Delta G^\circ_{\text{reaz}}$ in funzione di T:



A questa temperatura si ha il cambio di segno di $\Delta G^\circ_{\text{reaz}}$



✓ Esempio: ΔG° e temperatura (continuo..)

Quindi, per $\text{CaCO}_3\text{(s)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$:

La temperatura a cui si ha il cambio di segno è $T = 1113 \text{ K}$

In condizioni standard:

A $T > 1113 \text{ K}$ $\Delta G_r^\circ < 0$: la reazione favorita è $\text{CaCO}_3\text{(s)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$

A $T < 1113 \text{ K}$ $\Delta G_r^\circ > 0$: la reazione favorita è $\text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{CaCO}_3\text{(s)}$

A $T = 1113 \text{ K}$ $\Delta G_r^\circ = 0$. La reazione è apparentemente «ferma». Non sono favoriti né i prodotti né i reagenti...quindi?? **Equilibrio!**



✓ Esempio: ΔG° e temperatura (continuo..)

Nell'esempio $\text{CaCO}_{3(\text{s})} \rightarrow \text{CaO}_{(\text{s})} + \text{CO}_{2(\text{g})}$: l'assunzione a priori che abbiamo fatto è stato considerare entalpia ed entropia costanti al variare di T, **ma è un'approssimazione che facciamo.**

La più grande fonte di errore è *l'assunzione che ΔH_r° e ΔS_r° non varino con la temperatura*, il che non è esattamente vero. Normalmente ci sono piccole variazioni di questi valori al variare della temperatura, che non sono molto importanti se l'intervallo di temperatura è piccolo, ma possono creare problemi per intervalli di temperatura più ampi...



✓ ΔG° e temperatura in grafico

Possiamo rappresentare graficamente tutte le combinazioni possibili di ΔH_r° e ΔS_r° al variare di T. In questo modo si possono ricavare le condizioni di spontaneità o meno della reazione:

