

TERMODINAMICA CHIMICA

Il primo principio della termodinamica non pone limitazioni ai trasferimenti di energia da un sistema ad un altro a condizione che sia rispettato il principio di conservazione dell'energia.

In realtà in natura i processi avvengono spontaneamente in un'unica direzione nonostante siano teoricamente sempre possibili i processi inversi.

In generale, processi che avvengono spontaneamente in una direzione non sono spontanei nella direzione opposta nelle stesse condizioni.

Una **reazione spontanea** avviene senza intervento esterno in opportune condizioni e senza assorbire energia dell'ambiente.

Una **reazione è non spontanea** se avviene con l'intervento esterno in opportune condizioni,

Una reazione spontanea è sempre irreversibile, e se avviene in una direzione, allora nella direzione opposta il processo non potrà essere spontaneo nelle stesse condizioni.

SPONTANEITÀ = IRREVERSIBILITÀ

Ad esempio, il calore fluisce spontaneamente da un corpo più caldo a uno più freddo, ma il passaggio inverso non avviene spontaneamente.

L'espansione di un gas in un bulbo vuoto è un processo spontaneo, ma il processo opposto, ossia il ritorno di tutte le molecole nel bulbo, non è spontaneo.

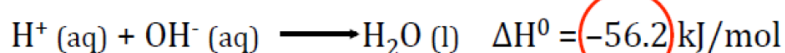
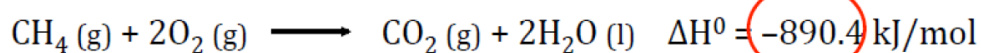
Inoltre un pezzo di sodio reagisce violentemente con l'acqua per formare idrossido di sodio e idrogeno gassoso, ma l'idrogeno non reagisce con l'idrossido di sodio per formare acqua e sodio metallico.

$2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$ ma $2\text{NaOH} + \text{H}_2 \not\rightarrow 2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$ non è un processo spontaneo.

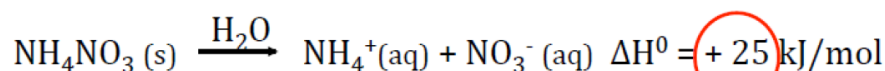
Il ferro ad esempio a contatto con acqua e ossigeno forma la ruggine, ma la ruggine non forma spontaneamente il ferro.

SPONTANEITÀ DEI PROCESSI CRITERIO DI BERTHELOT

Un primo criterio per stabilire la spontaneità di un processo potrebbe essere quello di considerare il ΔH : dal momento che i sistemi tendono alla minima energia si potrebbe considerare spontanea una reazione esotermica.



Ma



Quindi il segno del ΔH non è sufficiente per capire se una trasformazione è spontanea o no.

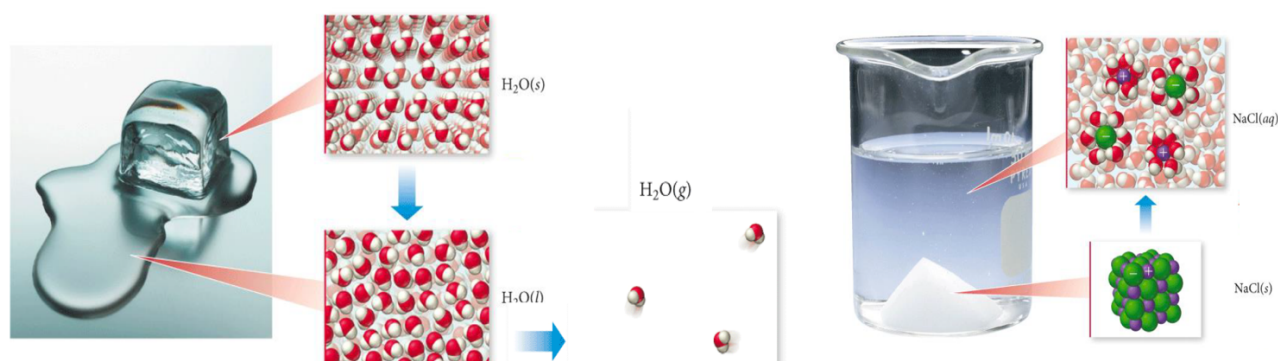
Consideriamo altri esempi di processi spontanei ma non esotermici:

- Fusione del ghiaccio sopra 0°C
- Evaporazione dell'acqua
- Dissoluzione del NaCl in acqua

Cosa hanno in comune questi processi?

Ciascun processo è accompagnato da un aumento del disordine del sistema:

- Con la fusione, e ancora di più con l'evaporazione, le particelle passano da uno stato legato e ordinato ad uno con maggiore libertà di movimento
- Nella dissoluzione del sale il disordine aumenta sia per il passaggio di NaCl da solido a soluzione che per il mescolamento di atomi diversi.



ENTROPIA

Per stabilire se uno stato è più disordinato di un altro occorre definire una nuova grandezza termodinamica, ***l'entropia***.

L'entropia è una funzione di stato termodinamica che aumenta con il numero di modi energeticamente equivalenti di disporre i componenti di un sistema per raggiungere un determinato stato.

Ogni sistema ha tendenza ad evolvere verso uno stato complessivamente più libero e disordinato. A livello microscopico si può immaginare che ogni **stato macroscopico** (con caratteristiche misurabili) sia associato a un certo numero di **microstati**, cioè di possibili combinazioni a livello molecolare che hanno come risultato quel dato valore dell'osservabile.

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \rightarrow \oint_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} = 0 \text{ e } \oint_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{irrev} < 0 \text{ e}$$

$$\text{Dove } \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} = \Delta S \rightarrow \text{ENTROPIA}$$

$$\text{Allora: } dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$$

Allora si può dire che per qualsiasi trasformazione reversibile l'entropia corrisponde a:

$$\Delta S = S_b - S_a = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$$

Inoltre, dalla disuguaglianza di Clausius si ha che:

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} > \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{irrev}$$

Per un sistema isolato termicamente si ha che:

$$Q = 0 \rightarrow dS \geq 0$$

- Se il processo è reversibile $\rightarrow dS = 0$
- Se il processo è irreversibile $\rightarrow dS > 0$

I MICROSTRATI

L'interpretazione statistica dell'entropia associa il suo significato al grado di disordine del sistema termodinamico.

Per macrostato si intende i possibili stati che il sistema termodinamico può realizzare, il macrostato più probabile ha un elevatissimo numero di microstati rispetto agli altri microstati.

Il valore dell'entropia è legato alla numerosità dei microstati che lo compongono e quindi si può affermare che:

$$S = Kb \ln (W)$$

Dove:

W = numero di microstrati che costituiscono il macrostrato

*Kb = costante di Boltzman = $1,3807 * 10^{23} \frac{J}{K}$*

Allora di conseguenza si ottiene che:

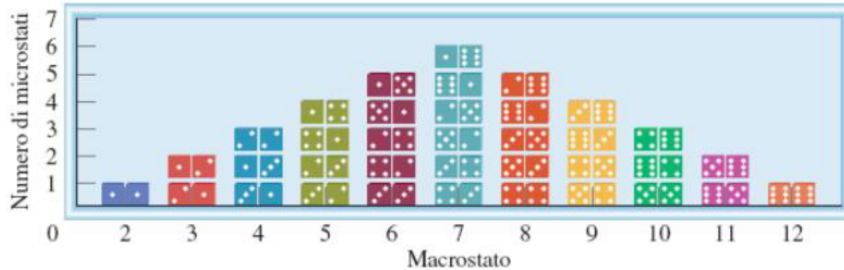
$$\Delta S = Kb \ln \frac{W_{fin}}{W_{iniz}}$$

Quindi l'entropia sta ad indicare la spontaneità di un processo; inoltre, ogni sistema ha tendenza ad evolvere verso uno stato complessivamente più libero e disordinato.

L'entropia, quindi, è una misura del numero di stati microscopici presenti in un sistema: un sistema ordinato ha un valore di entropia più basso rispetto allo stesso sistema disordinato poiché può essere realizzato in un numero minore di stati microscopici.

Entropia – Interpretazione statistico-molecolare

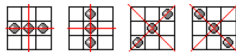
Consideriamo i possibili risultati del lancio di due dadi. Il **macrostato** è la somma del due facce, mentre i **microstati** sono le possibili combinazioni che portano alla stessa somma.



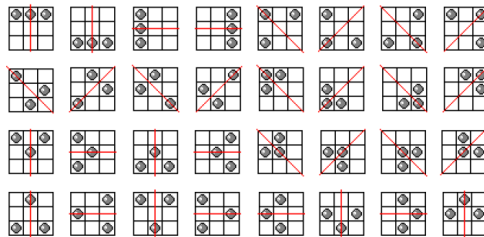
Ci sono 11 possibili macrostati e 36 possibili microstati (molti dei quali equivalenti). La probabilità di un macrostato è data dal rapporto fra il numero di microstati che lo possono realizzare e il numero totale di microstati; per il macrostato 8 la probabilità è $5/36$. Il macrostato più probabile è quindi quello col maggior numero di microstati; in questo caso è 7. Per questo stato l'entropia è $S = K \ln W = K \ln 6$. Per la trasformazione $2 \rightarrow 7$ si va da uno stato di probabilità $1/36$ a uno stato di probabilità $6/36$. La variazione d'entropia è positiva ed è $S_7 - S_2 = \Delta S = (K \ln 6/1) > 0$

Correliamo il numero di microstati con il grado di disordine del sistema. Consideriamo una scatola con 9 partizioni identiche in cui distribuire 3 palline.

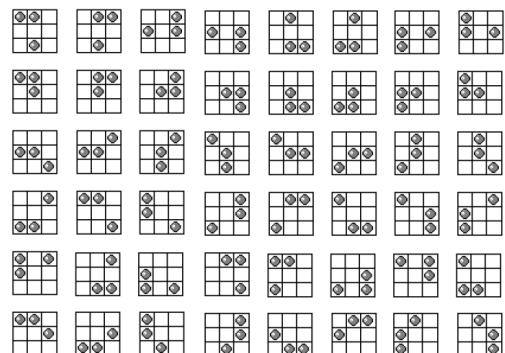
Distribuzioni ad alta simmetria (4:84)



Distribuzioni a media simmetria (32:84)

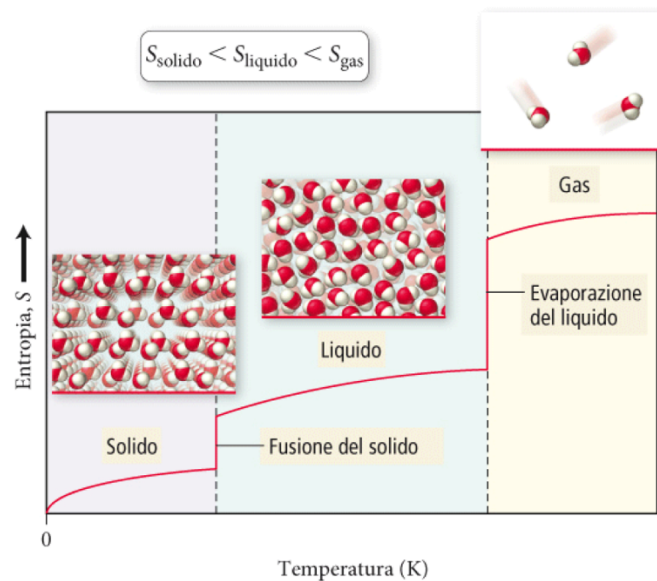


Distribuzioni asimmetriche (48:84)



ENTROPIA COME DISPERSIONE DI ENERGIA

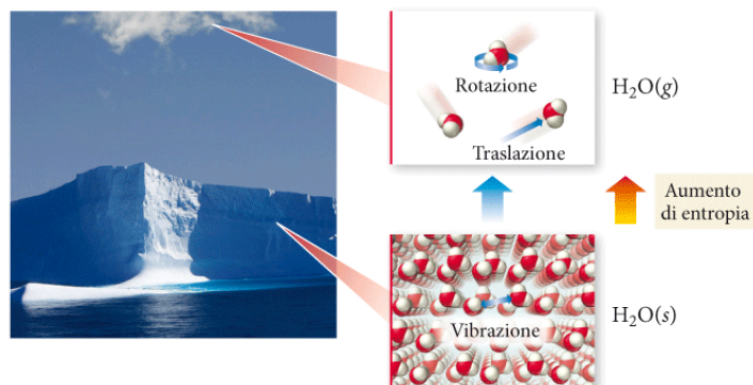
Consideriamo le variazioni di entropia che accompagnano i cambiamenti di stato:



Lo stato gassoso è intuitivamente più disordinato di quello liquido che a sua volta lo è di quello solido. Con maggiore precisione diremo che le differenze di entropia sono legate al numero di modi energeticamente equivalenti di organizzare le particelle in un dato stato, che sono maggiori in un gas rispetto a un liquido e in un liquido rispetto a un solido.

In un solido l'energia è dovuta in gran parte alle vibrazioni delle sue molecole. Queste molecole però sono fortemente legate e possono compiere solo piccole oscillazioni attorno ad una posizione di equilibrio.

Se la stessa sostanza viene vaporizzata, le sue molecole non sono più trattenute ma libere di muoversi per cui l'energia del sistema sarà dovuta anche alle traslazioni e rotazioni prima impossibili.



Nel passaggio da solido a gas, quindi, diventano accessibili altri modi di distribuire l'energia.

Si può affermare che uno stato in cui l'energia è maggiormente dispersa ha entropia maggiore di uno in cui l'energia è più "concentrata".

Ora che sappiamo che l'entropia è legata al disordine del sistema, dobbiamo trovare un modo per impiegarla nel fare i conti

Dal punto di vista termodinamico l'entropia viene espressa come

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Per un processo isoterma:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

Le due definizioni di entropia, quella statistica e quella termodinamica, rappresentano le stesse proprietà del sistema da due punti di vista diversi. Come già visto, ogni stato macroscopico del sistema è associato ad un numero grandissimo di stati microscopici (o possibili realizzazioni) e alcune funzioni termodinamiche possono essere associate a proprietà a molecolari:

Temperatura \rightarrow *parametro legato all'energia cinetica delle particelle*

Pressione \rightarrow *numero di urti elastici delle molecole contro le pareti del contenitore*

Se il riscaldamento è eseguito ad 1 atm il ΔS corrispondente rappresenta **l'entalpia molare standard della sostanza**

“ S° ”.

I valori delle entropie molari standard possono essere impiegate per calcolare la variazione di entropia che si verifica nelle reazioni chimiche:

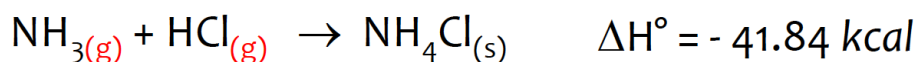
$$\Delta S^\circ = \sum v S^\circ(\text{prodotti}) - v S^\circ(\text{reagenti})$$

La variazione di entropia di una reazione condotta a temperatura e pressione costanti dipende non solo dallo stato di aggregazione di reagenti e prodotti, ma anche dalla differenza fra il numero relativo delle moli. Un maggiore o minore numero delle molecole complessive comporta un aumento o una diminuzione del numero di configurazioni possibili.

Di conseguenza si potrebbe a questo punto affermare che un processo può essere spontaneo e irreversibile nella direzione in cui l'entropia del sistema (il disordine) aumenta, anche se la variazione di entalpia è positiva. Infatti sono processi spontanei (irreversibili):

- L'espansione di gas reali nel vuoto $\rightarrow \Delta H > 0$
- Il mescolamento di gas reali $\rightarrow \Delta H \approx 0$
- La fusione del ghiaccio a $T > 0^\circ\text{C} \rightarrow \Delta H > 0$
- La decomposizione di CaCO_3 (solido) a $T > 800^\circ\text{C} \rightarrow \Delta H > 0$

Ma se si considera la seguente reazione si potrà notare che:



Questa reazione è spontanea a 25°C e 1 atm anche se $\Delta S < 0$

La reazione avviene quindi spontaneamente con diminuzione di entropia (disordine) del sistema, a differenza degli esempi riportati in precedenza, ma la contraddizione è solo apparente: infatti è necessario considerare la variazione di entropia del sistema ΔS (sistema) ma anche la variazione di entropia dell'ambiente ΔS (ambiente).

Con maggiore precisione si dirà quindi che una trasformazione risulta spontanea e irreversibile se l'entropia totale, cioè il **disordine complessivo** del **sistema** e dell'**ambiente**, **aumenta**.

“Una trasformazione è spontanea e irreversibile se provoca un aumento dell'entropia dell'universo”

$$\Delta S (\text{tot}) = \Delta S (\text{sistema}) + \Delta S (\text{ambiente}) > 0$$

($\Delta S_{\text{tot}} = 0 \rightarrow$ processo reversibile)

Il criterio per stabilire se una reazione è spontanea o meno è quello di verificare se si ha un aumento della somma dell'entropia del sistema in esame e dell'ambiente esterno. Questo criterio però non è di immediata applicazione perché comunemente ci occupiamo solo di ciò che avviene nel sistema.

ENERGIA LIBERA

L'introduzione di una nuova funzione di stato permette di ricavare un criterio di spontaneità di una trasformazione considerando solo le proprietà del sistema, indipendentemente dall'ambiente esterno.

Questa nuova funzione è l'**energia libera (o energia di Gibbs)** che lega insieme entropia ed entalpia:

$$\Delta S(\text{univ}) = \Delta S(\text{amb}) + \Delta S(\text{sist}) \quad \text{con } \Delta S(\text{amb}) = \frac{q(\text{amb})}{T}$$

$$\Delta S(\text{univ}) = \Delta S(\text{sist}) + \frac{q(\text{amb})}{T} \quad \text{ma } q(\text{sist}) = -q(\text{amb})$$

$$\Delta S(\text{univ}) = \Delta S(\text{sist}) - \frac{q(\text{sist})}{T} \quad \text{dove a } P = \text{costante}$$

E quindi si può dire che:

$$\Delta S(\text{univ}) = \Delta S(\text{sist}) - \frac{\Delta H(\text{sist})}{T}$$

Moltiplico entrambe i membri per T e si ottiene che:

$$-T\Delta S(\text{univ}) = \Delta H(\text{sist}) - T\Delta S(\text{sist})$$

Dove:

$$\Delta G = \text{Energia libera del sistema}$$

Di conseguenza si ha:

$$\Delta G = \Delta H(\text{sist}) - T\Delta S(\text{sist})$$

→ Equazione dell'energia libera di Gibbs

L'energia libera di Gibbs è quindi definita come:

$$G = H - TS$$

G è una funzione di stato e si può considerare come la differenza fra la quantità di calore scambiata a pressione costante fra l'ambiente e il sistema e la quantità di energia utilizzata per modificare il disordine termico del sistema.

La variazione di energia libera che accompagna una trasformazione di un sistema da uno stato iniziale ad uno finale a temperatura costante è data da:

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

Si può dimostrare che un processo è spontaneo se è accompagnato da una diminuzione dell'energia del sistema.

Attraverso dei passaggi matematici e delle considerazioni fisiche possiamo dire che:

$$G = H - TS$$

Per trasformazioni infinitesime:

$$dG = dH - SdT - TdS$$

Se la temperatura è costante:

$$dG = dH - TdS$$

Se inoltre la trasformazione è a pressione costante allora $dH = \delta Q$:

$$dG = \delta Q - TdS = \delta Q - \delta Q(\text{rev})$$

E quindi per una trasformazione reversibile, essendo $\delta Q = \delta Q(\text{rev})$:

$dG = 0 \rightarrow$ Processo all'equilibrio (processo reversibile)

Mentre per una trasformazione irreversibile, essendo $\delta Q = \delta Q(\text{irrev}) < \delta Q(\text{rev})$:

$dG < 0 \rightarrow$ Processo spontaneo (processo irreversibile)

Riportiamo di seguito una tabella per poter individuare caso per caso il tipo di reazione chimica e trasformazione termodinamica:

Una reazione è spontanea se: $\Delta G_{\text{reaz.}} = (\Delta H_{\text{reaz.}} - T\Delta S_{\text{reaz.}}) < 0$

Tipo di reazioni	$\Delta H - T\Delta S = \Delta G_{(T)}$			Previsione di spontaneità
Esotermica - Disordinante	< 0	> 0	< 0 a tutte le T	Spontanea
Esotermica - Ordinante	< 0	< 0	< 0 a bassa T	Spontanea
			> 0 ad alta T	Non Spontanea
Endotermica - Disordinante	> 0	> 0	> 0 a bassa T	Non Spontanea
			< 0 ad alta T	Spontanea
Endotermica - Ordinante	> 0	< 0	> 0 a tutte le T	Non Spontanea

Il criterio di spontaneità di Gibbs ha una dipendenza con la temperatura; possiamo dividere questa analisi in vari casi:

I. CASO ΔH e ΔS entrambe > 0

$\Delta G > 0$ a basse temperature (dove predomina il fattore entalpico $\Delta H > T\Delta S$) e diventa negativo (< 0) ad alte temperature dove predomina il fattore entropico.

Il criterio di spontaneità ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) cambia segno da positivo a negativo quando $\Delta H = T\Delta S$, in questo caso $\Delta G = 0$ e si avrà un processo spontaneo.

II. CASO $\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$

ΔG è sempre positivo indipendentemente dalla temperatura e si avrà un processo non spontaneo.

III. CASO $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$

ΔG è sempre negativo indipendentemente dalla temperatura e si avrà un processo spontaneo.

IV. CASO $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$

$\Delta G < 0$ a basse temperature (dove predomina il fattore entalpico) e diventa positivo (> 0) ad alte temperature (dove predomina il fattore entropico).

ΔG ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) cambia segno quando $\Delta H = T\Delta S$ (ciò si verifica quando si ha una reazione tra solidi, liquidi e solido-liquidi), e quindi una trasformazione reversibile (spontanea).

Quindi si può dire che l'energia libera corrisponde a:

$$E(\text{libera}) = E(\text{prodotti}) - E(\text{reagenti})$$

→ dove l'energia degli elementi per convenzione è pari a zero

La stessa formulazione si ha con le seguenti grandezze:

Reagenti \longrightarrow Prodotti

$$\Delta H_{\text{reazione}} = \sum v_P \cdot \bar{H}_{f(\text{Prodotti})}^0 - \sum v_R \cdot \bar{H}_{f(\text{Reagenti})}^0$$

$$\Delta S_{\text{reazione}} = \sum v_P \cdot \bar{S}_{\text{Prodotti}}^0 - \sum v_R \cdot \bar{S}_{\text{Reagenti}}^0$$

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \Delta H_{\text{reazione}} - T \Delta S_{\text{reazione}}$$

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \sum v_P \cdot \bar{G}_{f(\text{Prodotti})}^0 - \sum v_R \cdot \bar{G}_{f(\text{Reagenti})}^0$$

$$\Delta \bar{G}_{f(\text{costituenti elementari})}^0 = \text{zero}$$

$$\Delta \bar{H}_{f(\text{costituenti elementari})}^0 = \text{zero}$$

Dove v_P = coefficiente stechiometrico prodotti

v_R = coefficiente stechiometrico reagenti

IL CRITERIO DI SPONTANEITA' PUO' ESSERE FORMULATO IN UN ALTRO MODO ATTRAVERSO I PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA:

$\Rightarrow G = H - TS$ DOVE $H = U + pV$

SOSTITUENDO E OTTIENGO CHE:

$\Rightarrow G = U + pV - TS$

FACENDO IL DIFFERENZIALE OTTIENGO:

$\Rightarrow dG = dU + d(pV) - d(TS)$

$= dU + p dV + V dp - T dS - S dT$

DOVE I PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA: $dU = \delta Q - \delta L$
II PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: $\delta Q = T dS$

$\Rightarrow dU = T dS - p dV \Rightarrow dU - T dS + p dV = 0$

ADUNCA SI HA CHE:

$dG = \underbrace{dU - T dS + p dV}_{=0} + V dp - S dT$

$\Rightarrow dG = V dp - S dT \rightarrow$ EQUAZIONE DIFFERENZIALE DEL CRITERIO DI SPONTANEITA' G .

SE $\Delta G = 0$ (P. REVERSIBILE)
 $\Delta G < 0$ (P. IRREVERSIBILE)

TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Il **terzo principio**, noto anche come *Teorema di Nernst*, afferma che:

“alla temperatura di 0 Kelvin, l’entropia di ogni sostanza allo stato di cristallo perfetto è zero”

Cioè l’entropia di una sostanza pura nella sua forma termodinamicamente più stabile è zero (cioè alla temperatura di 0 Kelvin, indipendentemente dalla pressione).

Se infatti si considera un cristallo perfetto a questa temperatura esso sarà perfettamente ordinato e immobile e anche i moti termici degli atomi sono azzerati; c’è allora un unico modo di realizzare l’unico possibile macrostato:

$$\rightarrow S(T = 0 \text{ K}) = Kb \ln(W) = Kb \ln(1) = 0$$

Dato che S è una funzione di stato sarà $\Delta S = S_t - S_o = S_t$ il valore assoluto dell’entropia ad una certa temperatura si può calcolare determinando la quantità di calore necessaria a riscaldare una sostanza da 0 Kelvin a quella temperatura.

Variando di temperatura si ha che:

$$\delta Q_p = c_p dT \rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{c_p}{T} dT$$

Quindi per una temperatura diversa di zero ($T \neq 0$) si ha che l’entropia corrisponde a:

$$S(T) = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT$$

Le entropie indicate con il simbolo “S°” sono dette entropie molari standard, calcolare alla pressione ambientale di 1 atm per una mole di materiale.

Dal secondo principio della termodinamica si può dire che si verifica un aumento di entropia in un processo spontaneo (irreversibile), mentre rimane costante durante un processo reversibile ($dS = \frac{\delta Q}{T} = 0$), cioè passa attraverso stati intermedi di equilibrio.