

## CAPITOLO 17 - TERMODINAMICA

Uno dei principali obiettivi della termodinamica è capire se una reazione avverrà o meno se i reagenti sono messi insieme in un particolare insieme di condizioni. Una reazione che si verifica in certe condizioni è detta **reazione spontanea**, se invece non si verifica è detta **non spontanea**. Generalmente i processi che avvengono spontaneamente in una direzione non possono avvenire in modo altrettanto spontaneo nella direzione opposta. Molte ma non tutte le reazioni spontanee presentano una diminuzione di entalpia, è necessario quindi introdurre una nuova grandezza termodinamica: l'**entropia**.

### Entropia

L'**entropia** ( $S$ ) è una misura di come è dispersa l'energia di un sistema fra i diversi possibili modi in cui il sistema può contenere energia. In altre parole è una misura della **casualità** o **disordine** di un sistema: maggiore è l'entropia, maggiore è la dispersione e dunque il disordine. La maggior parte dei processi presenta una variazione di entropia. Se il processo porta ad un aumento di casualità si ha che  $S_f > S_i$  e quindi  $\Delta S > 0$ . Per ogni sostanza lo stato solido è più ordinato di quello liquido che a sua volta è più ordinato di quello gassoso ( $S_s < S_l < S_g$ ).

Nel 1868 Boltzmann ha dimostrato che l'energia di un sistema è correlata al logaritmo naturale del numero di **microstati** ( $W$ ) ovvero dei modi di distribuire per esempio, un dato numero di molecole in un dato numero di compartimenti. La relazione che lega queste due quantità è:

$$S = k \ln W$$

in cui  $k$  è detta **costante di Boltzmann** e vale  $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ .

Così come l'entalpia, l'entropia è una **funzione di stato** e la sua variazione è  $\Delta S = S_f - S_i$ .

Da questa relazione è possibile concludere che un sistema con un minor numero di microstati presenta una minore entropia, mentre un sistema con  $W$  alto presenta una maggiore entropia (maggiore disordine).

L'entropia standard viene calcolata attraverso metodi calorimetrici ed è definita come l'entropia assoluta di una sostanza a 1 atm e a 25 °C. Le unità di misura dell'entropia sono J/K o J/K·mol per una mole di sostanza.

### Secondo principio della termodinamica

La relazione fra l'entropia e la spontaneità di una reazione è espressa nel **secondo principio della termodinamica** ovvero: *l'entropia dell'universo aumenta in un processo spontaneo e rimane invariata in un processo all'equilibrio*. Si ha quindi:

$$\begin{aligned}\Delta S_{univ} &= \Delta S_{sis} + \Delta S_{amb} > 0 \text{ per un processo spontaneo} \\ \Delta S_{univ} &= \Delta S_{sis} + \Delta S_{amb} = 0 \text{ per un processo all'equilibrio}\end{aligned}$$

L'**entropia standard di reazione** è la variazione di entropia di una reazione condotta a 1 atm e a 25 °C ed è data dalla differenza delle entropie standard fra prodotti e reagenti:  $\Delta S_{reaz}^o = \sum n S^o(\text{prodotti}) - \sum m S^o(\text{reagenti})$ .

Si hanno tre diversi casi riguardanti la **variazione di entropia nel sistema**:

- Se una reazione produce più molecole di gas di quelle che consuma allora il  $\Delta S^o$  è positivo
- Se il numero totale di molecole gassose diminuisce allora il  $\Delta S^o$  è negativo
- Se non c'è una variazione netta nel numero totale di molecole gassose allora  $\Delta S^o$  può essere sia negativo che positivo ma numericamente sarà molto piccolo

Per quanto riguarda invece la **variazione di entropia nell'ambiente**, essa è correlata con il rilascio o l'assorbimento di calore da parte del sistema (che per processi a pressione costante è uguale alla variazione di entalpia del sistema) e dipende anche dalla temperatura. Se il processo è un processo esotermico allora  $\Delta S_{amb} > 0$  se invece è endotermico  $\Delta S_{amb} < 0$ . Più precisamente la relazione che lega l'entropia l'entalpia è:

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

### Terzo principio della termodinamica

Secondo il terzo principio della termodinamica l'entropia di una sostanza perfettamente cristallina è zero allo zero assoluto di temperatura [ $S = k \ln W = k \ln 1 = 0$ ]. Con l'aumentare della temperatura il moto aumenta e dunque aumenta anche il numero di microstati. Questo principio permette di determinare il valore assoluto dell'entropia

delle sostanze in quanto permette di misurare la variazione di entropia quando una sostanza viene riscaldata prendendo come punto iniziale lo zero assoluto.

### Energia libera di Gibbs

Una reazione spontanea aumenta l'entropia dell'universo ma per determinare quest'ultima è necessario conoscere sia l'entropia del sistema che quella dell'ambiente. È necessario quindi determinare una nuova funzione termodinamica che determini se una reazione avverrà spontaneamente solamente considerando il sistema.

Si può scrivere:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} - \Delta S_{amb} > 0 \quad \Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} - \frac{\Delta H_{sis}}{T} > 0 \quad T\Delta S_{univ} = -\Delta H_{sis} + T\Delta S_{sis} > 0$$

cambiando il segno dell'ultima equazione si ottiene

$$-T\Delta S_{univ} = \Delta H_{sis} - T\Delta S_{sis} < 0$$

che dice che per un processo condotto a pressione costante e a temperatura T s ere variazioni di entalpia e di entropia sono tali che la loro differenza sia minore di zero, allora il processo sarà spontaneo.

Si introduce quindi un'altra funzione termodinamica detta **energia libera di Gibbs (G)** o semplicemente **energia libera**:

$$G = H - TS \text{ la cui variazione per un processo a temperatura costante è } \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

In questo contesto l'energia libera è l'**energia disponibile per compiere lavoro**.

Anche G è una funzione di stato in quanto è determinata a partire solamente da funzioni di stato. Si possono presentare tre casi:

$\Delta G < 0$  la reazione è spontanea nella direzione diretta

$\Delta G > 0$  la reazione, come è scritta, non è spontanea, ma lo è nella direzione inversa

$\Delta G = 0$  la reazione è all'equilibrio

L'**energia libera standard di reazione** ( $\Delta G_{reaz}^0$ ) è la variazione per una reazione che si verifica in condizioni standard e quando i reagenti nei loro stati standard si trasformano nei prodotti nei loro stati standard ed è espressa come:

$$\Delta G_{reaz}^0 = \sum n \Delta G_f^0(\text{prodotti}) - \sum m \Delta G_f^0(\text{reagenti})$$

L'**energia libera standard di formazione** ( $\Delta G_f^0$ ) è la variazione di energia libera che si verifica quando 1 mole di composto viene sintetizzata dai suoi elementi nei loro stati standard. Come per l'entalpia standard di formazione si definisce l'energia libera standard di formazione di ciascun elemento nella sua forma allotropica più stabile a 1 atm e 25 °C come zero.

Per prevedere il segno di  $\Delta G$  è necessario conoscere sia  $\Delta S$  che  $\Delta H$ , poi è possibile seguire la tabella:

Variazione di entalpia	Variazione di entropia	Segno di $\Delta G$	Spontaneità
Esotermica (-)	Aumento (+)	-	Sì
Esotermica (-)	Diminuzione (-)	+ o -	Sì a bassa temperatura
Endotermica (+)	Aumento (+)	+ o -	Sì ad alta temperatura
Endotermica (+)	Diminuzione (-)	+	No

L'energia di Gibbs, alla temperatura a cui avviene una transizione di fase, è nulla e di conseguenza il sistema è all'equilibrio.

### Energia libera ed equilibrio chimico

La relazione che sussiste tra  $\Delta G$  e  $\Delta G^0$ , derivabile dalla termodinamica, è:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

dove  $R$  è la costante dei gas,  $T$  la temperatura assoluta e  $Q$  il quoziente di reazione. All'equilibrio si ha quindi  $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$  dove  $K$  è la costante di equilibrio. Un valore molto **negativo di  $\Delta G^{\circ}$**  fa sì che all'equilibrio sia presente una quantità significativa di **prodotti** mentre un **valore positivo di  $\Delta G^{\circ}$**  significa che all'equilibrio sarà presente una **quantità elevata di reagenti**. Il segno di  $\Delta G^{\circ}$  non determina la direzione della reazione, dice soltanto la quantità relativa dei prodotti e dei reagenti.

#### Termodinamica dei sistemi viventi

Molte reazioni biochimiche hanno valori di  $\Delta G^{\circ}$  positivi e tuttavia sono essenziali alla vita. Nei sistemi viventi queste reazioni sono accoppiate a un processo energeticamente favorevole che abbia  $\Delta G^{\circ}$  negativo. Il principio di **reazione accoppiata** è basato su un concetto semplice: si utilizza una reazione termodinamicamente favorevole per farne avvenire una sfavorevole. Nei sistemi biologici le reazioni non spontanee sono facilitate anche dalla presenza di **enzimi**.