

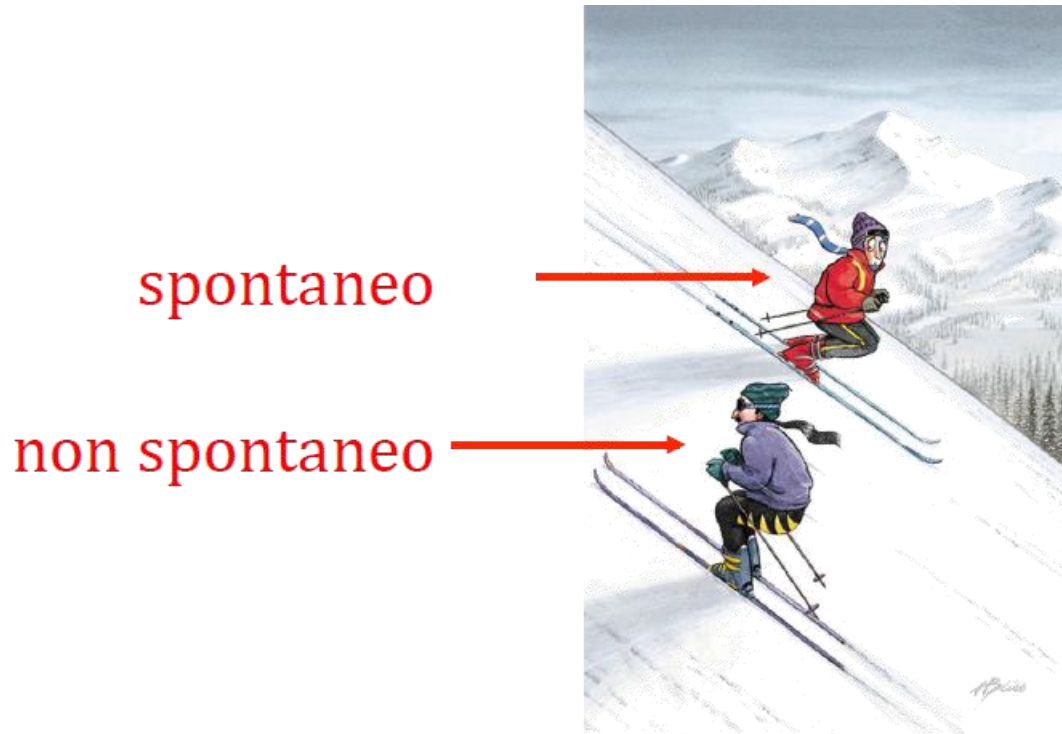
ENTROPIA ED ENERGIA LIBERA

TERMODINAMICA CHIMICA

Termodinamica

Spontaneità dei processi

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.**

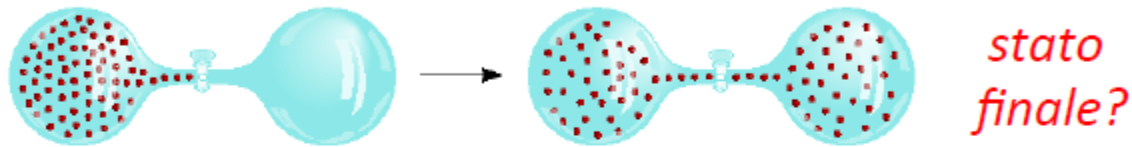


In generale, processi che avvengono spontaneamente in una direzione non sono spontanei nella direzione opposta nelle stesse condizioni

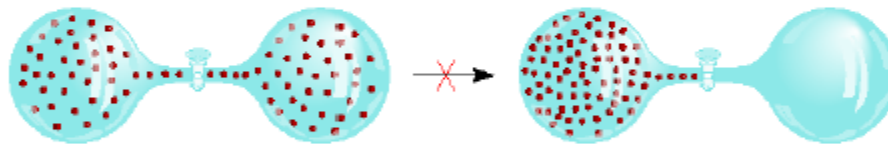
spontaneità = irreversibilità

Spontaneità dei processi

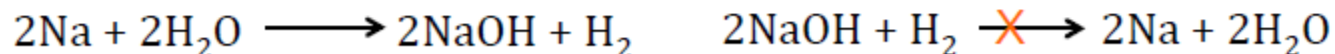
- Il calore fluisce spontaneamente da un corpo più caldo a uno più freddo, ma il passaggio inverso non avviene spontaneamente.
- L'espansione di un gas in un bulbo vuoto è un processo spontaneo



ma il processo opposto (il ritorno di tutte le molecole in un bulbo) non è spontaneo.



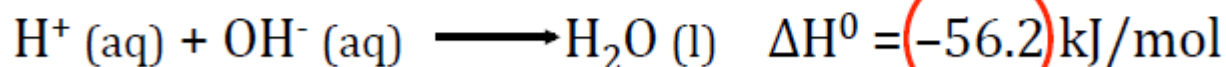
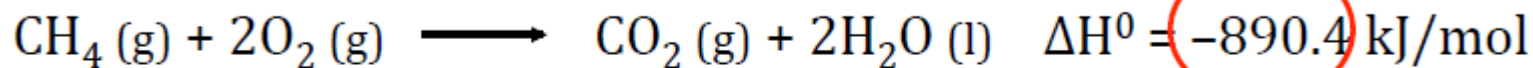
- Un pezzo di sodio reagisce violentemente con acqua per formare idrossido di sodio e idrogeno gassoso, ma l'idrogeno non reagisce con l'idrossido di sodio per formare acqua e sodio metallico.



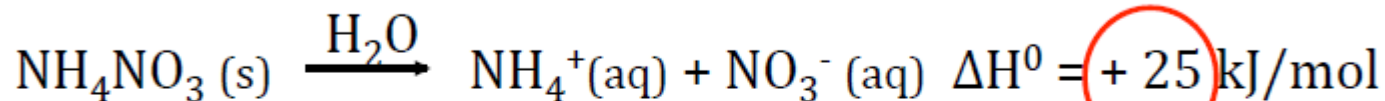
- Il ferro a contatto con acqua e ossigeno forma la ruggine, ma la ruggine non forma spontaneamente il ferro.

Spontaneità dei processi

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



Ma



il solo segno del ΔH non è sufficiente

Spontaneità dei processi

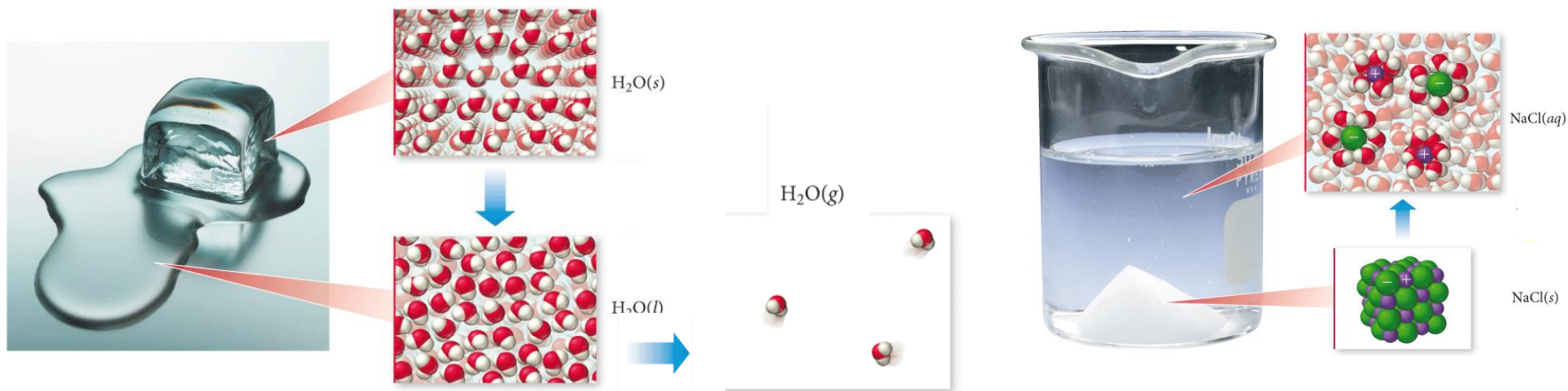
Consideriamo altri esempi di processi spontanei ma non esotermici:

- 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**

funzione di stato termodinamica che aumenta con il numero di modi energeticamente equivalenti di disporre i componenti i 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.

$$S = K \ln w$$

Con k = costante di Boltzmann $1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

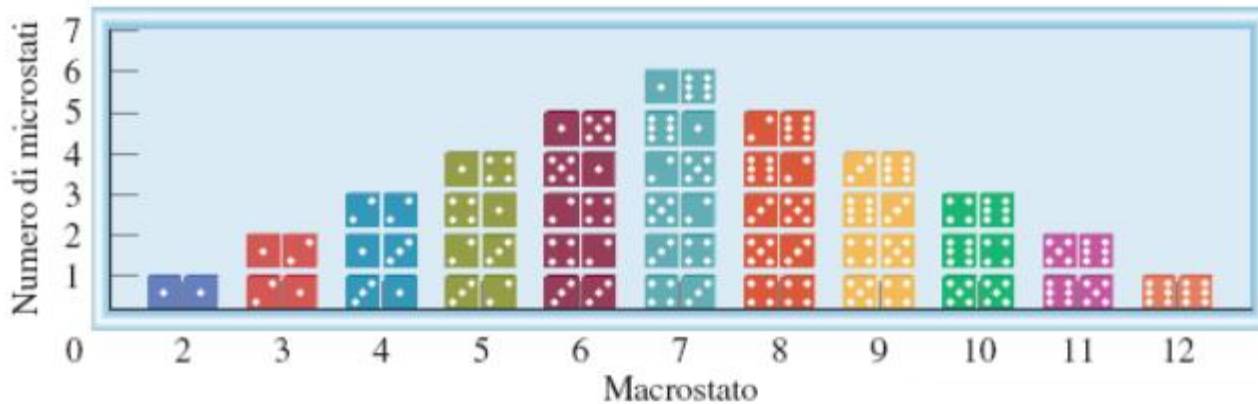
$W = n^\circ$ *di microstati differenti che contribuiscono a uno stesso macrostato*

L'entropia può essere considerata 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

Termodinamica

Entropia – Interpretazione statistico-molecolare

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



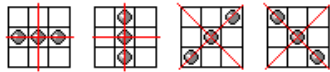
Ci sono 11 possibili macrostati e 36 possibili microstati (molti dei quali equivalenti). La probabilità di un macrostato è data dal rapporto fra il numero di microstati che lo possono realizzare e il numero totale di microstati; per il macrostato 8 la probabilità è $5/36$. Il macrostato più probabile 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 $S_7 - S_2 = \Delta S = (K \ln 6/1) > 0$

Termodinamica

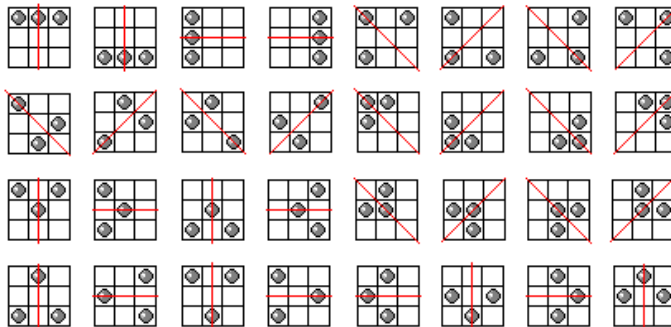
Entropia – Interpretazione statistico-molecolare

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

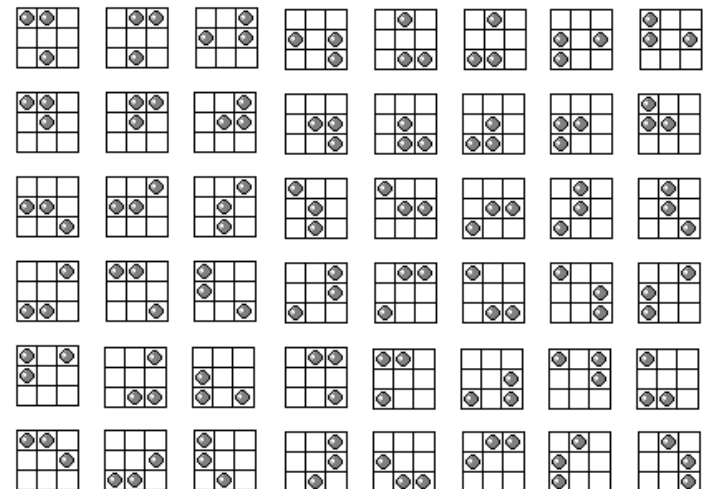
Distribuzioni ad alta simmetria (4:84)



Distribuzioni a media simmetria (32:84)

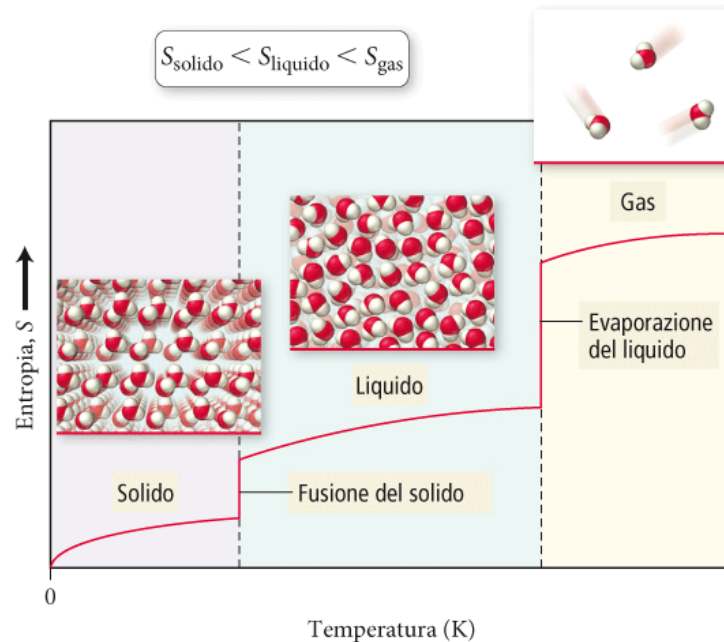


Distribuzioni asimmetriche (48:84)



Entropia come dispersione di energia

Consideriamo le variazioni di entropia che accompagnano i cambiamenti di stato

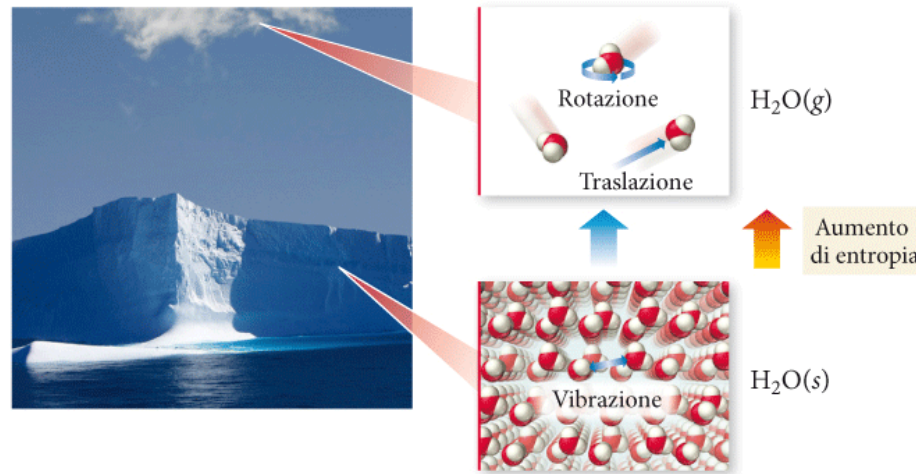


Lo stato gassoso è intuitivamente più disordinato di quello liquido che a sua volta lo è di quello solido. Con maggiore precisione diremo che le differenze di entropia sono legate al numero di modi energeticamente equivalenti di organizzare le particelle in un dato stato, che sono maggiori in un gas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

Entropia come dispersione di energia

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 altre 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".

Come calcolare l'entropia

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:

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

Come calcolare l'entropia

Facendo riferimento ad una qualunque trasformazione da uno stato A ad uno B condotta una volta reversibilmente e una irreversibilmente, sappiamo che

$$W_{rev} > W_{irrev}$$

Per il 1° principio:

$$Q_{rev} = \Delta U + W_{rev} \quad \text{e} \quad Q_{irrev} = \Delta U + W_{irrev}$$

$$Q_{rev} - Q_{irrev} = W_{rev} - W_{irrev} > 0$$

$$Q_{rev} > Q_{irrev}$$

La quantità di calore scambiata da un sistema in una trasformazione reversibile è sempre maggiore di quella scambiata dal sistema nella stessa trasformazione compiuta irreversibilmente

2° principio della termodinamica

Termodinamica

Entropia

L'entropia è una funzione di stato per cui la sua variazione non dipende dal cammino percorso dalla trasformazione. Tuttavia il ΔS di una trasformazione può essere calcolato *solo se la trasformazione avviene reversibilmente*.

Se Q_{irrev} è il calore scambiato durante una trasformazione irreversibile vale la **disuguaglianza di Clausius**

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} > \frac{Q_{\text{irrev}}}{T}$$


Per calcolare la variazione di entropia di una trasformazione è quindi sempre necessario trovare un percorso reversibile che porti dallo stato iniziale a quello finale.

Termodinamica

Entropia

Le due definizioni di entropia, quella statistica e quella termodinamica, rappresentano lo stesse proprietà del sistema da due punti di vista diversi. Abbiamo già visto che 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 molecolari:

Temperatura  parametro legato all'energia cinetica delle particelle

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

Termodinamica

Terzo principio

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”

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

$$S = K \ln w = K \ln 1 = 0$$

Dato che S è una funzione di stato sarà $\Delta S = S_T - S_0 = S_T$ il valore assoluto dell’entropia ad una certa temperatura si può calcolare determinando la quantità di calore necessaria a riscaldare una sostanza da 0K a quella temperatura.

Termodinamica

Entropia

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:

$$\Delta S^\circ = \sum \nu S_{prodotti}^\circ - \nu S_{reagenti}^\circ$$

La variazione di entropia di una reazione condotta a T e P 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.

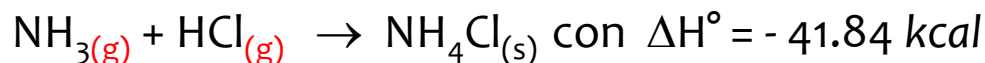
Termodinamica

Entropia

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

- L'espansione di gas reali nel vuoto $\Delta H > 0$
- Il mescolamento di gas reali $\Delta H \approx 0$
- La fusione del ghiaccio a $T > 0^\circ\text{C}$ $\Delta H > 0$
- La decomposizione di $\text{CaCO}_{3(s)}$ a $T > 800^\circ\text{C}$ $\Delta H > 0$

ATTENZIONE: si consideri la seguente reazione



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 $\Delta S_{\text{sistema}}$ ma anche la variazione di entropia dell'ambiente $\Delta S_{\text{ambiente}}$

Termodinamica

Secondo principio

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”

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

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.

Termodinamica

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:

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{amb} + \Delta S_{sist} \quad \text{con} \quad \Delta S_{amb} = q_{amb}/T$$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \frac{q_{amb}}{T} \quad \text{ma} \quad q_{sist} = -q_{amb}$$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} - \frac{q_{sist}}{T} \quad \text{a } P=\text{cost}$$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} - \frac{\Delta H_{sist}}{T}$$

$$-T\Delta S_{univ} = \Delta H_{sist} - T\Delta S_{sist}$$

ΔG
Energia libera del sistema



Termodinamica

Energia libera

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 P 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 T=cost** 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 libera del sistema

Termodinamica

Energia libera

$$G = H - TS$$

Per trasformazioni infinitesime

$$dG = dH - SdT - TdS$$

Se la temperatura è costante

$$dG = dH - TdS$$

Se inoltre la trasformazione è a $P=\text{cost}$ $dH=\delta Q$

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

Per una trasformazione reversibile quindi, essendo $\delta Q = \delta Q_{\text{rev}}$

$$dG = 0 \quad \text{Processo all'equilibrio}$$

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

$$dG < 0 \quad \text{Processo spontaneo}$$

Termodinamica

Spontaneità di una reazione

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

| Tipo di reazioni | ΔH $- T \Delta S =$ | | $\Delta G_{(T)}$ | 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 |

Termodinamica

Energia libera

Reagenti \longrightarrow Prodotti

$$\Delta H_{\text{reazione}} = \sum \nu_P \cdot \bar{H}_{f(\text{Prodotti})}^{\circ} - \sum \nu_R \cdot \bar{H}_{f(\text{Reagenti})}^{\circ}$$

$$\Delta S_{\text{reazione}} = \sum \nu_P \cdot \bar{S}_{\text{Prodotti}}^{\circ} - \sum \nu_R \cdot \bar{S}_{\text{Reagenti}}^{\circ}$$

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

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \sum \nu_P \cdot \bar{G}_{f(\text{Prodotti})}^{\circ} - \sum \nu_R \cdot \bar{G}_{f(\text{Reagenti})}^{\circ}$$

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

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