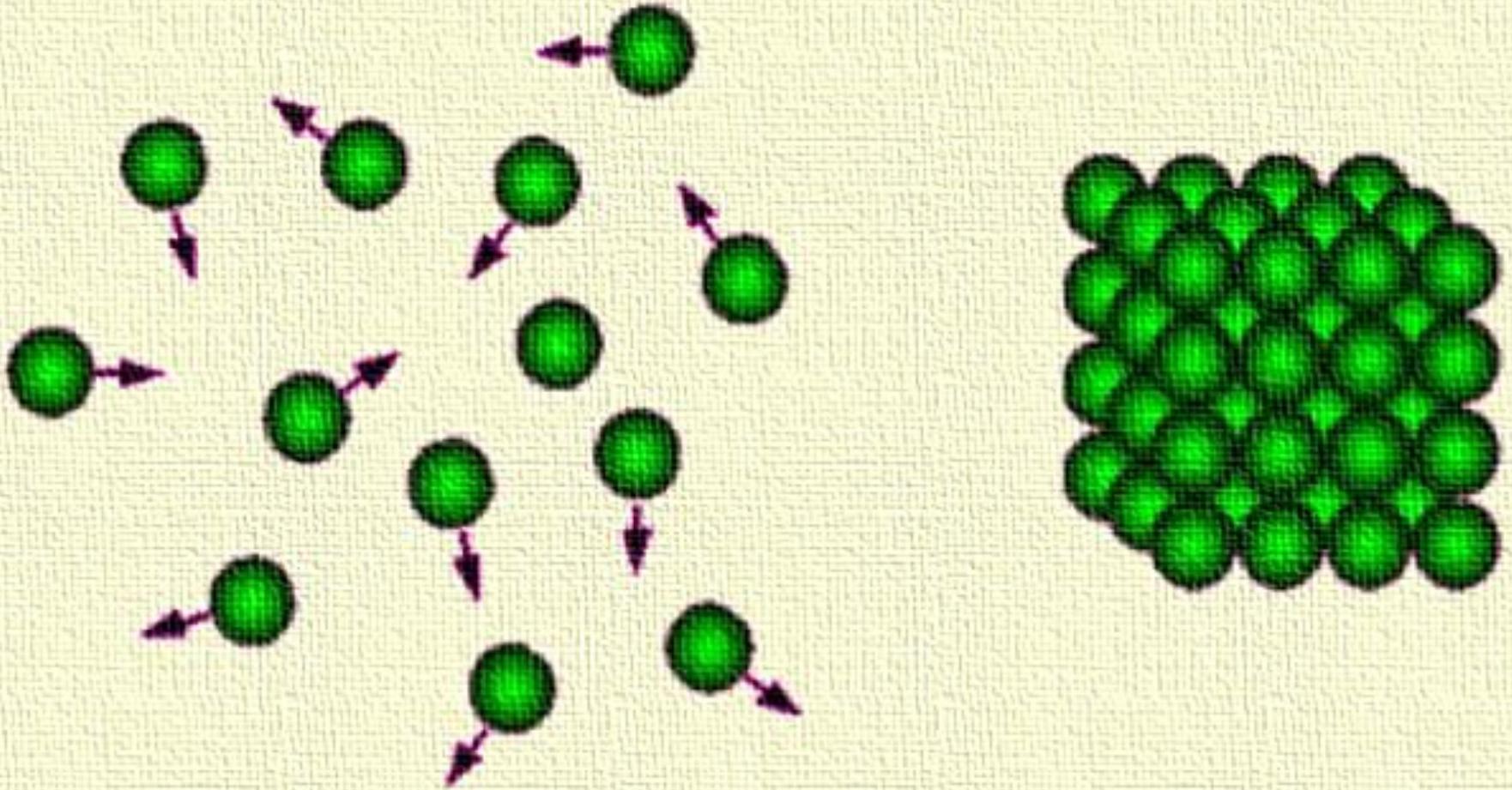
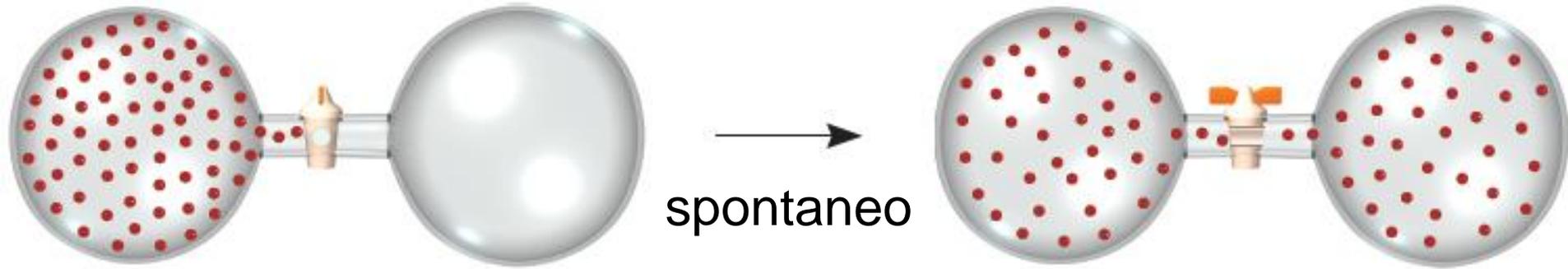


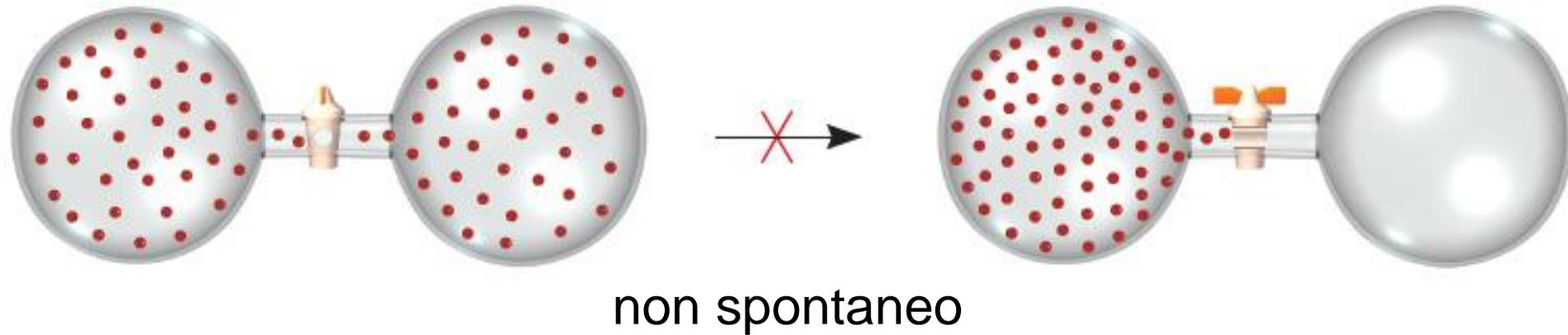
# Termodinamica



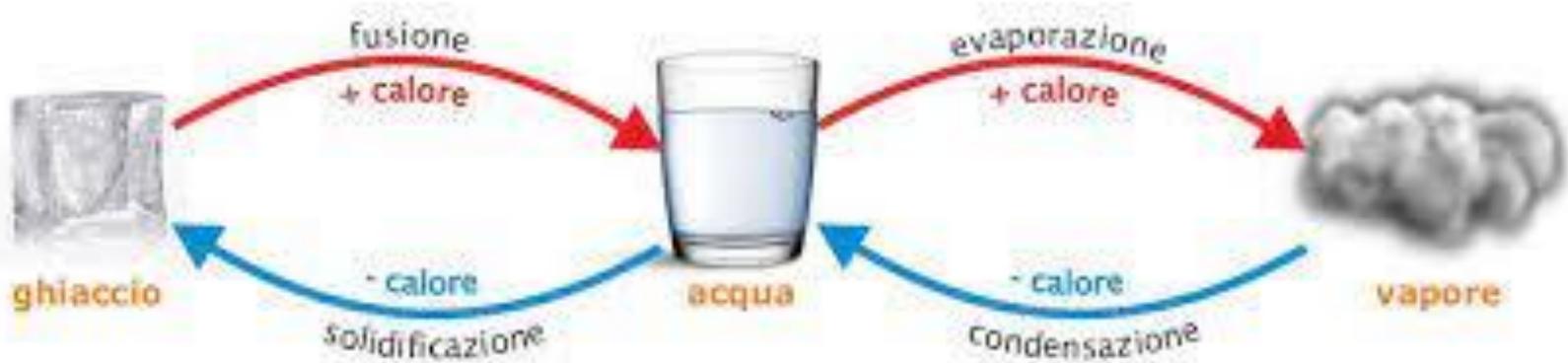
# Processi chimici e fisici spontanei



Un gas si espande in un pallone vuoto



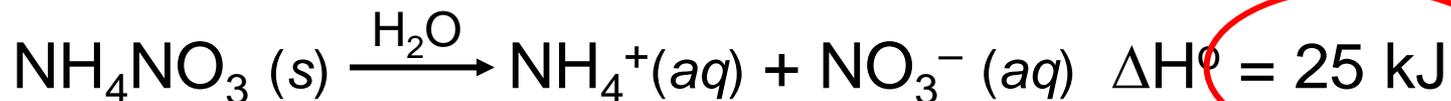
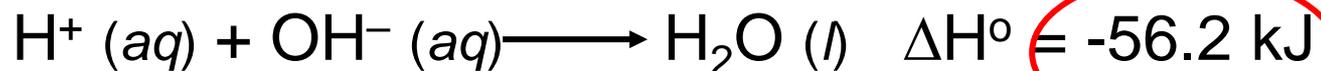
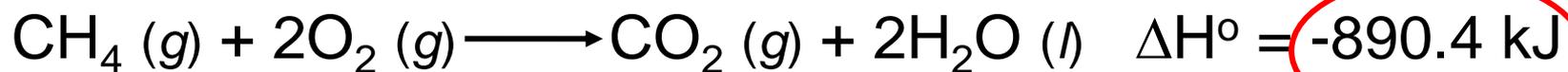
# Processi chimici e fisici spontanei



# Processi chimici e fisici spontanei

Una diminuzione di entalpia significa sempre che la reazione avviene spontaneamente?

## Reazioni spontanee



Per la maggior parte delle reazioni spontanee  $\Delta H < 0$  (esotermiche). Tuttavia alcune reazioni endotermiche possono essere spontanee.

**L'entropia (S)** è una misura della **casualità** o **disordine** di un sistema.



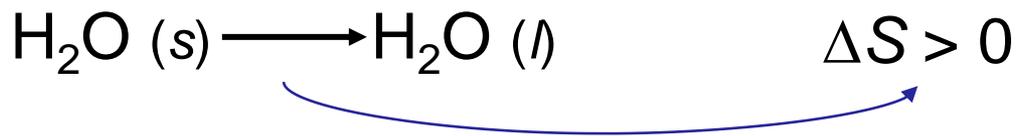
$$\Delta S = S_f - S_i$$

Se il cambiamento da iniziale a finale porta ad un aumento di casualità

$$S_f > S_i \quad \boxed{\Delta S > 0}$$

Per ogni sostanza, lo stato solido è più ordinato di quello liquido, che a sua volta è più ordinato di quello gassoso.

$$\boxed{S_{\text{solido}} < S_{\text{liquido}} \ll S_{\text{gassoso}}}$$



# Entropia

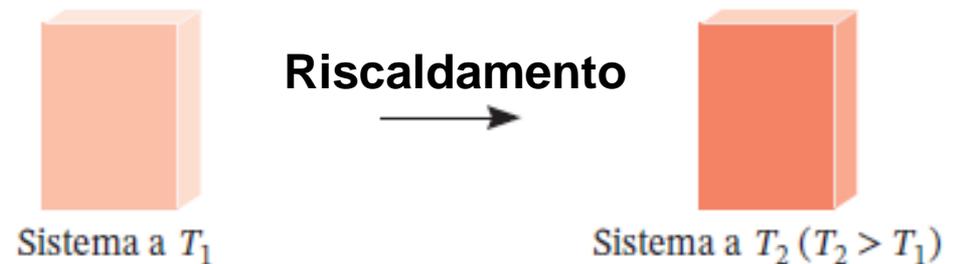
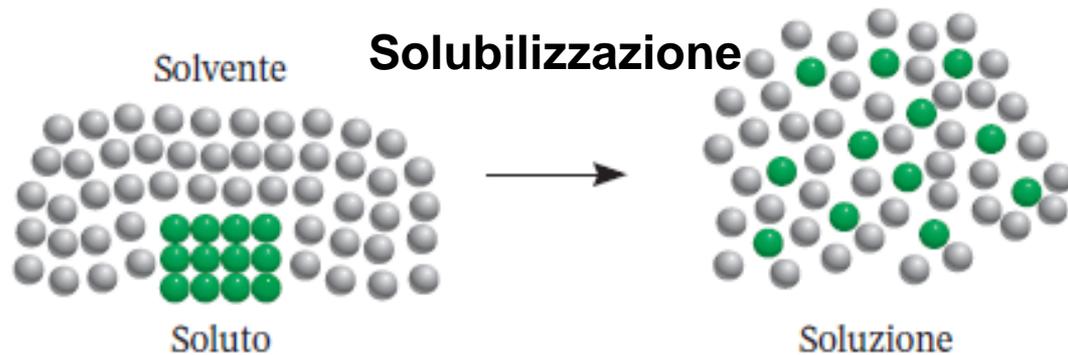
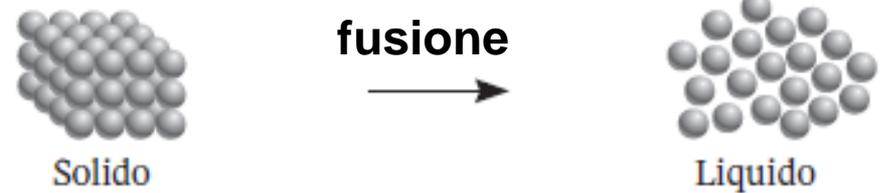
Processi che portano ad un aumento di entropia ( $\Delta S > 0$ )

La funzione di entropia è connessa direttamente con lo stato di disordine di un sistema, pertanto è una funzione diretta della T.

$$S = f(T)$$

Un aumento di T determina il favoreggiamento dello stato di disordine o mediante aumento dell'Energia cinetica (come nei gas) o mediante la variazione dello stato di aggregazione.

Questa relazione ci permette di conoscere il valore assoluto della S, a differenza della H, di cui conosciamo le  $\Delta H$ .





## Come cambia l'entropia di un sistema in ciascuno dei seguenti processi?

(a) Condensazione del vapore acqueo

Diminuisce il disordine

Diminuisce l'entropia ( $\Delta S < 0$ )

(b) Formazione di cristalli di saccarosio da una soluzione sovrasatura

Diminuisce la casualità

Diminuisce l'entropia ( $\Delta S < 0$ )

(c) Scaldare idrogeno gassoso da 60 °C a 80 °C

Aumenta la casualità

Aumenta l'entropia ( $\Delta S > 0$ )

(d) Sublimazione del ghiaccio secco

Aumenta la casualità

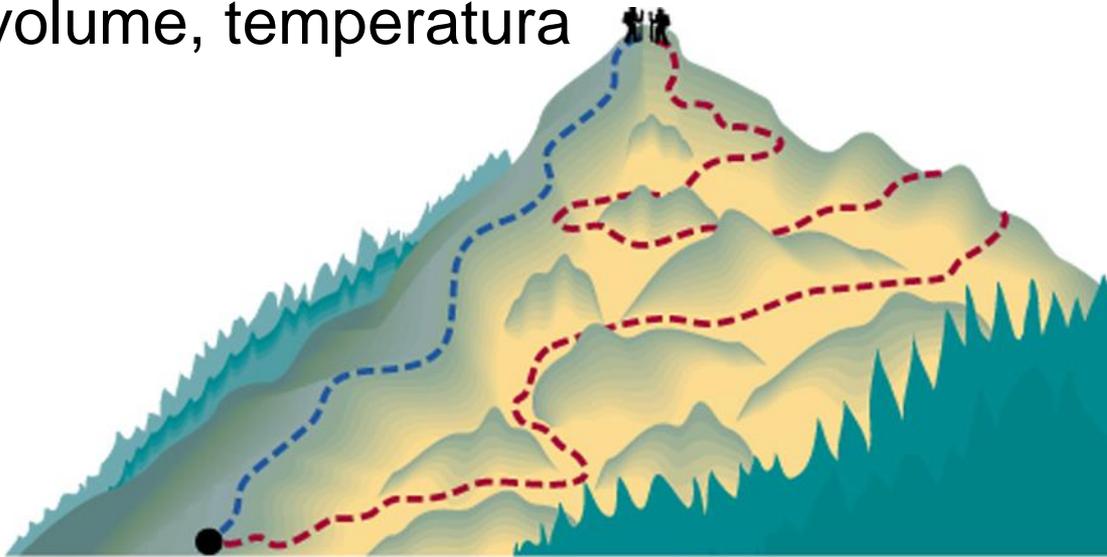
Aumenta l'entropia ( $\Delta S > 0$ )

# Entropia

$$S = f(T)$$

**Le funzioni di stato** sono proprietà che sono determinate dallo stato del sistema, indipendentemente da come si è raggiunto quello stato.

energia, entalpia, pressione, volume, temperatura



L'energia potenziale dello **scalatore 1** e dello **scalatore 2** è la stessa anche se hanno seguito due percorsi diversi.

## Entropia standard

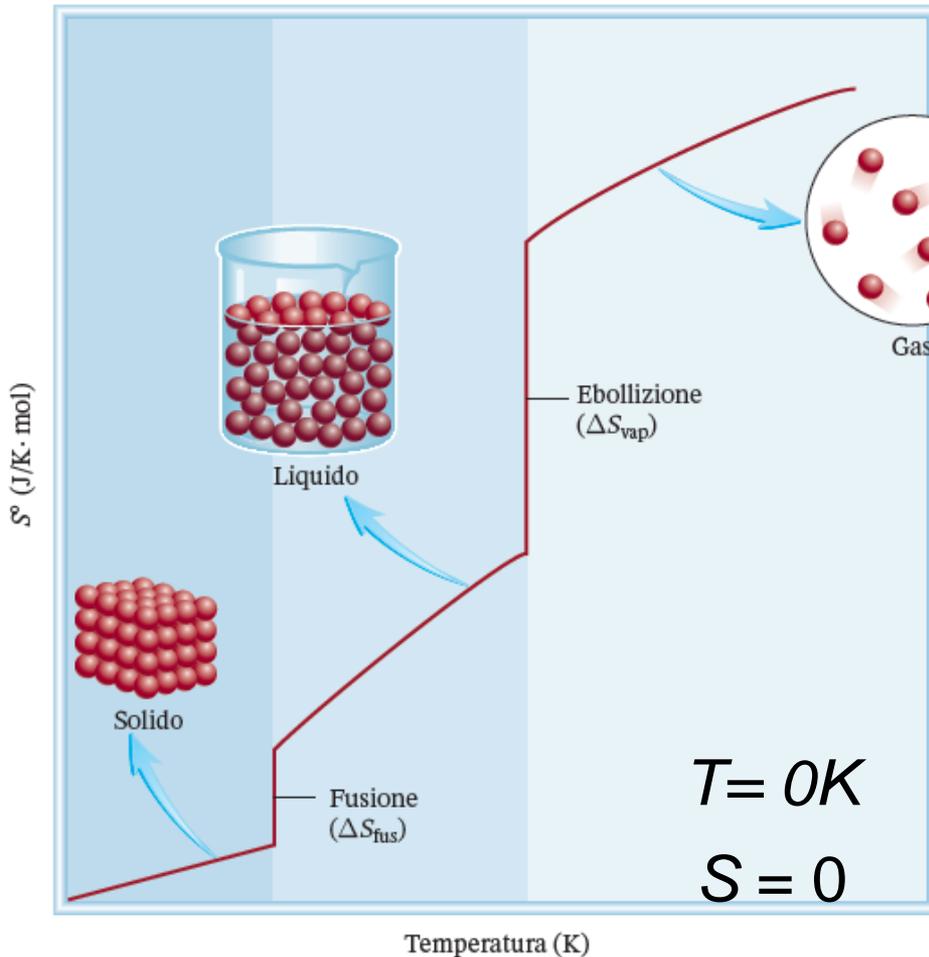
Tabella 13.1

Valori dell'entropia standard ( $S^\circ$ ) per alcune sostanze a 25 °C

Sostanza	$S^\circ$ (J/K · mol)
H <sub>2</sub> O(l)	69.9
H <sub>2</sub> O(g)	188.7
Br <sub>2</sub> (l)	152.3
Br <sub>2</sub> (g)	245.3
I <sub>2</sub> (s)	116.7
I <sub>2</sub> (g)	260.6
C (diamante)	2.4
C (grafite)	5.69
CH <sub>4</sub> (metano)	186.2
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (etano)	229.5
He(g)	126.1
Ne(g)	146.2

# Terzo principio della termodinamica

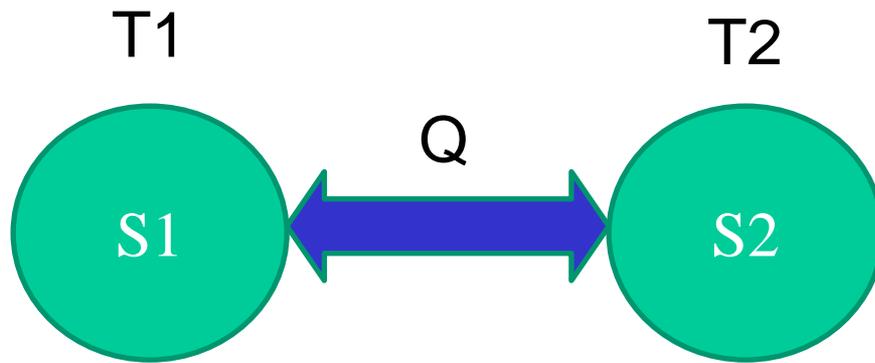
Tutti i sistemi alla più bassa temperatura raggiungibile, zero assoluto, hanno entropia pari a 0.



$$\Delta S = S_{298\text{K}} - S_{0\text{K}} = S^\circ_{\text{sostanza}}$$

È possibile assegnare ad ogni sostanza una propria entropia standard ( $S^\circ$ ), misurando la quantità di calore necessaria per scaldare la sostanza dallo zero assoluto (0K) a 298 K (temperatura ambiente). Nel caso in cui tale sostanza in questo intervallo di temperatura subisca anche un passaggio di stato, bisogna considerare anche il calore assorbito in tali trasformazioni. La variazione di entropia associata al riscaldamento risulterà essere proprio l'entropia standard della sostanza.

# Entropia



$$\Delta S = \frac{Q_{\text{reversibile}}}{T}$$

La variazione di entropia ( $\Delta S$ ) in una infinitesima trasformazione è data dal rapporto tra il calore scambiato reversibilmente ( $Q_{\text{rev}}$ ), tra il sistema e il suo intorno, e la temperatura  $T$ .

**La  $\Delta S$  subita da un sistema è tanto maggiore quanto minore è la  $T$  a cui avviene lo scambio.**

Si intende condotta in modo reversibile quando il calore, ad esempio, assorbito nella trasformazione dal sistema, viene completamente ceduto dal sistema quando si inverte il processo.

# Variazioni di entropia in un sistema ( $\Delta S_{\text{sis}}$ )

L' **entropia standard di reazione** ( $\Delta S^{\circ}_{\text{reaz}}$ ) è la variazione di entropia di una reazione condotta a 1 atm e a 25 °C.



$$\Delta S^{\circ}_{\text{reaz}} = [ cS^{\circ}(\text{C}) + dS^{\circ}(\text{D}) ] - [ aS^{\circ}(\text{A}) + bS^{\circ}(\text{B}) ]$$

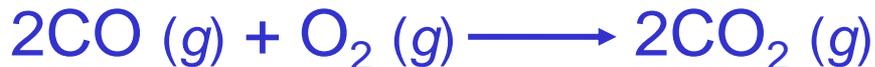
$$\Delta S^{\circ}_{\text{reaz}} = \Sigma nS^{\circ}(\text{prodotti}) - \Sigma mS^{\circ}(\text{reagenti})$$

 *m e n generici coefficienti della reazione*

## Variazioni di entropia in un sistema ( $\Delta S_{\text{sis}}$ )



Quanto è la variazione di entropia standard per la seguente reazione a 25 °C?



$$S^\circ(\text{CO}) = 197.9 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$S^\circ(\text{CO}_2) = 213.6 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$S^\circ(\text{O}_2) = 205.0 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{reaz}} = 2 \times S^\circ(\text{CO}_2) - [2 \times S^\circ(\text{CO}) + S^\circ(\text{O}_2)]$$

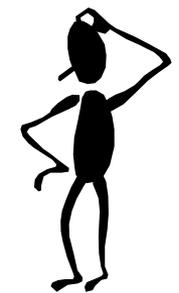
$$\Delta S^\circ_{\text{reaz}} = 427.2 - [395.8 + 205.0] = -173.6 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

Infatti diminuisce il numero totale di moli di gas

# Variazioni di entropia nel sistema ( $\Delta S_{\text{sis}}$ )

## Quando si formano (o si consumano) gas

- Se una reazione produce più molecole di gas di quante se ne consumano,  $\Delta S^\circ > 0$ .
- Se il numero totale di molecole gassose diminuisce,  $\Delta S^\circ < 0$ .
- Se non c'è una variazione netta nel numero totale di molecole gassose, allora  $\Delta S^\circ$  può essere positiva o negativa MA  $\Delta S^\circ$  sarà un numero piccolo.



Qual è il segno della variazione di entropia per la seguente reazione?  $2\text{Zn (s)} + \text{O}_2 \text{(g)} \longrightarrow 2\text{ZnO (s)}$

Il numero totale di molecole gassose diminuisce,  $\Delta S$  è negativo.

In generale questo vale anche per i solidi e liquidi

## ***Primo principio della termodinamica***

L'energia può essere convertita da una forma ad un'altra ma non può essere né creata né distrutta.

## ***Secondo principio della termodinamica***

I processi spontanei sono quelli che comportano un aumento dell'entropia totale (dell'Universo); i processi all'equilibrio hanno un'entropia totale pari a 0.



**Universo**

$$\Delta S_{\text{totale}} = \Delta S_{\text{dell'Universo}}$$

Processo spontaneo:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}} > 0$$

Processo all'equilibrio:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}} = 0$$

# Variazioni di entropia nell'ambiente ( $\Delta S_{\text{amb}}$ )

Processo spontaneo:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}} > 0$$



Processo esotermico  
T e P costanti

$$Q_{\text{ambiente}} = -\Delta H_{\text{ sistema}}$$

Il calore dell'ambiente sarà pari  
al calore ceduto dal sistema

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



$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} - \frac{\Delta H_{\text{ sistema}}}{T} > 0$$

# Variazioni di entropia nell'ambiente ( $\Delta S_{\text{amb}}$ )

$$\Delta H_{\text{ sistema}} < 0$$



(a)

Processo esotermico

$$\Delta S_{\text{amb}} > 0$$

$$\Delta H_{\text{ sistema}} > 0$$



(b)

Processo endotermico

$$\Delta S_{\text{amb}} < 0$$

Se il sistema cede calore all'ambiente, l'entropia dell'amb. aumenterà, così come se l'ambiente cede calore al sistema, ridurrà la sua entropia.

$$\Delta S_{\text{amb}} \propto -\Delta H_{\text{ sistema}}$$

# L'energia libera di Gibbs

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} - \frac{\Delta H_{\text{ sistema}}}{T} > 0$$

Se si moltiplicano entrambi i membri per la temperatura T, si ottiene:

$$T\Delta S_{\text{univ}} = T\Delta S_{\text{sis}} - \Delta H_{\text{ sistema}} > 0$$

Per comodità cambiamo il segno:

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

**Energia libera di Gibbs**   $\Delta G = -T\Delta S_{\text{univ}}$

# L'energia libera di Gibbs

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



$$G = H - TS$$

Termine entalpico

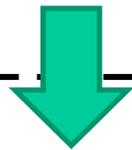
Fattore entropico



Energia (Calore)

Disordine

*Si può affermare che il verso spontaneo dei processi è quello che comporta una diminuzione di energia libera ( $\Delta G < 0$ ).*



La spontaneità di un processo non dipende solo dalla  $\Delta H$  ma anche dalla  $\Delta S$  e dalla  $T$  a cui avviene.

**G è una funzione di stato. E' l'energia disponibile per compiere lavoro.**

# L'energia libera di Gibbs

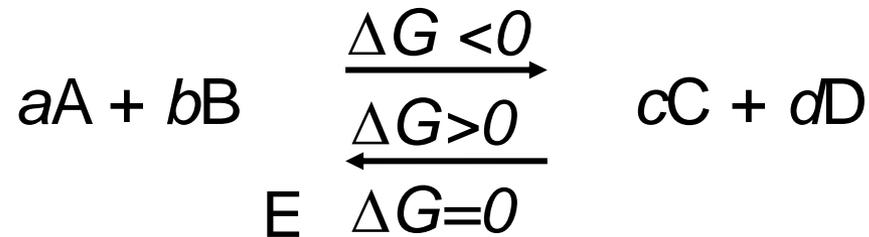
## Energia libera e lavoro massimo:

La diminuzione di energia libera ( $-\Delta G$ ) che si verifica in un processo spontaneo, corrisponde alla massima quantità di lavoro utile che può essere ottenuto dalla reazione

$$-\Delta G = w_{\max}$$

Per condurre un processo non spontaneo, l'aumento di energia libera ( $+\Delta G$ ) corrisponde alla minima quantità di lavoro che occorre consumare

# L'energia libera di Gibbs



L' **energia libera standard di reazione** ( $\Delta G^\circ_{\text{reaz}}$ ) è la variazione di energia libera di una reazione che si verifica in condizioni standard (1 atm e a 25 °C) quando i reagenti nei loro stati standard si trasformano nei prodotti nei loro stati standard.

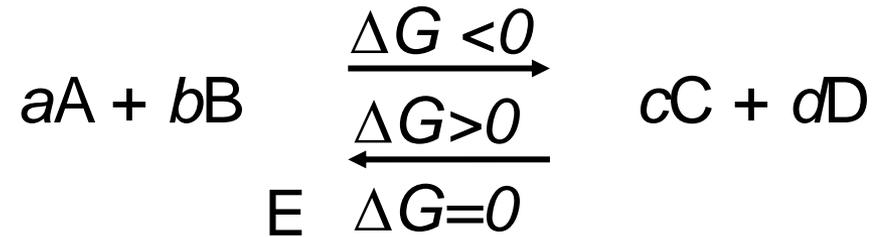
$$\Delta G^\circ_{\text{reaz}} = [c\Delta G^\circ_f(\text{C}) + d\Delta G^\circ_f(\text{D})] - [a\Delta G^\circ_f(\text{A}) + b\Delta G^\circ_f(\text{B})]$$

$$\Delta G^\circ_{\text{reaz}} = \sum n\Delta G^\circ_f(\text{prodotti}) - \sum m\Delta G^\circ_f(\text{reagenti})$$

$\Delta G^\circ_f$

È l'energia libera standard di formazione di un composto, ossia la variazione di energia libera che si verifica quando 1 mole di composto viene sintetizzata dai suoi elementi nei loro stati standard.

# L'energia libera di Gibbs



$\Delta G < 0$       Reazione spontanea verso destra

$\Delta G > 0$       Reazione spontanea verso sinistra

$\Delta G = 0$       Reazione all'equilibrio

# L'energia libera di Gibbs

Energia libera come forza guida di una reazione:

$$\boxed{\Delta G = \Delta H - T\Delta S}$$

+ +

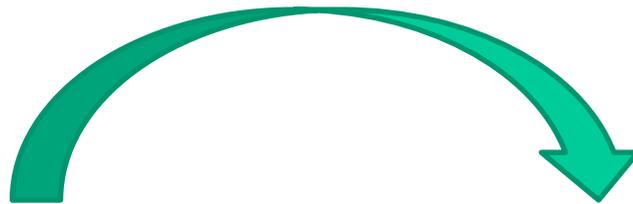
+ -

- +

- -

Sempre positivo

Sempre negativo

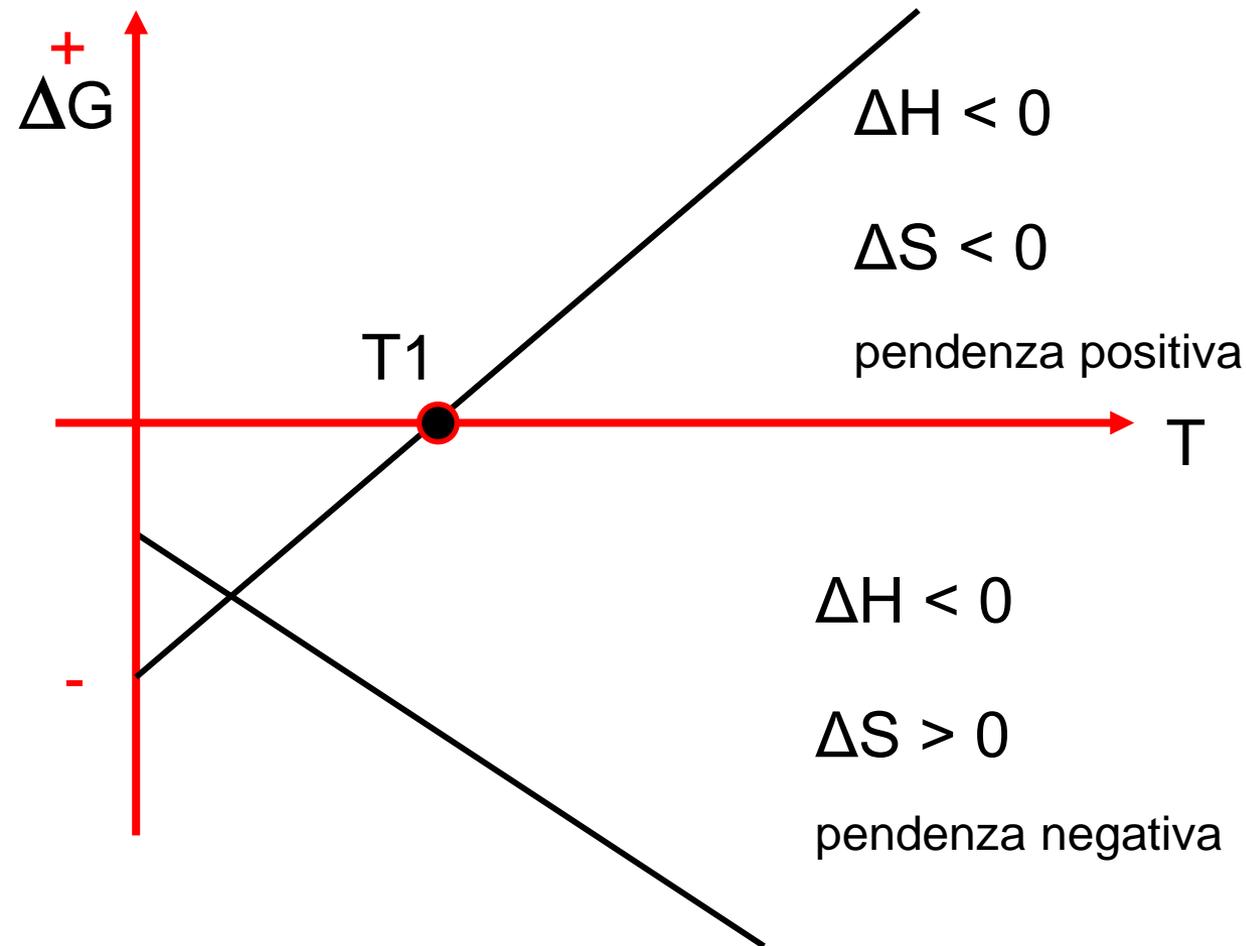


# L'energia libera di Gibbs

Energia libera come forza guida di una reazione:

$$\boxed{\Delta G = \Delta H - T\Delta S} \rightarrow Y = c - T a$$

Reazione esotermica



Spontanea solo se avviene al di sotto di  $T_1$

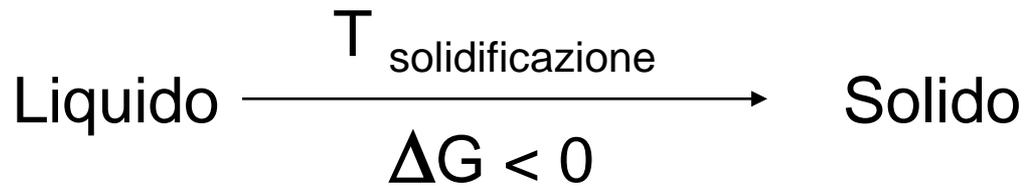
Sempre spontanea



# L'energia libera di Gibbs

## Energia libera come forza guida di una reazione:

Esempio: raffreddamento di un liquido



Reazione esotermica

$$\Delta H < 0$$

Maggiore ordine

$$\Delta S < 0$$

Solo quando viene raffreddato al di sotto della sua temperatura di fusione

A temperature superiori, è stabile la fase liquida, ovvero è spontanea la fusione ( $\Delta H > 0$ ;  $\Delta S > 0$ ).

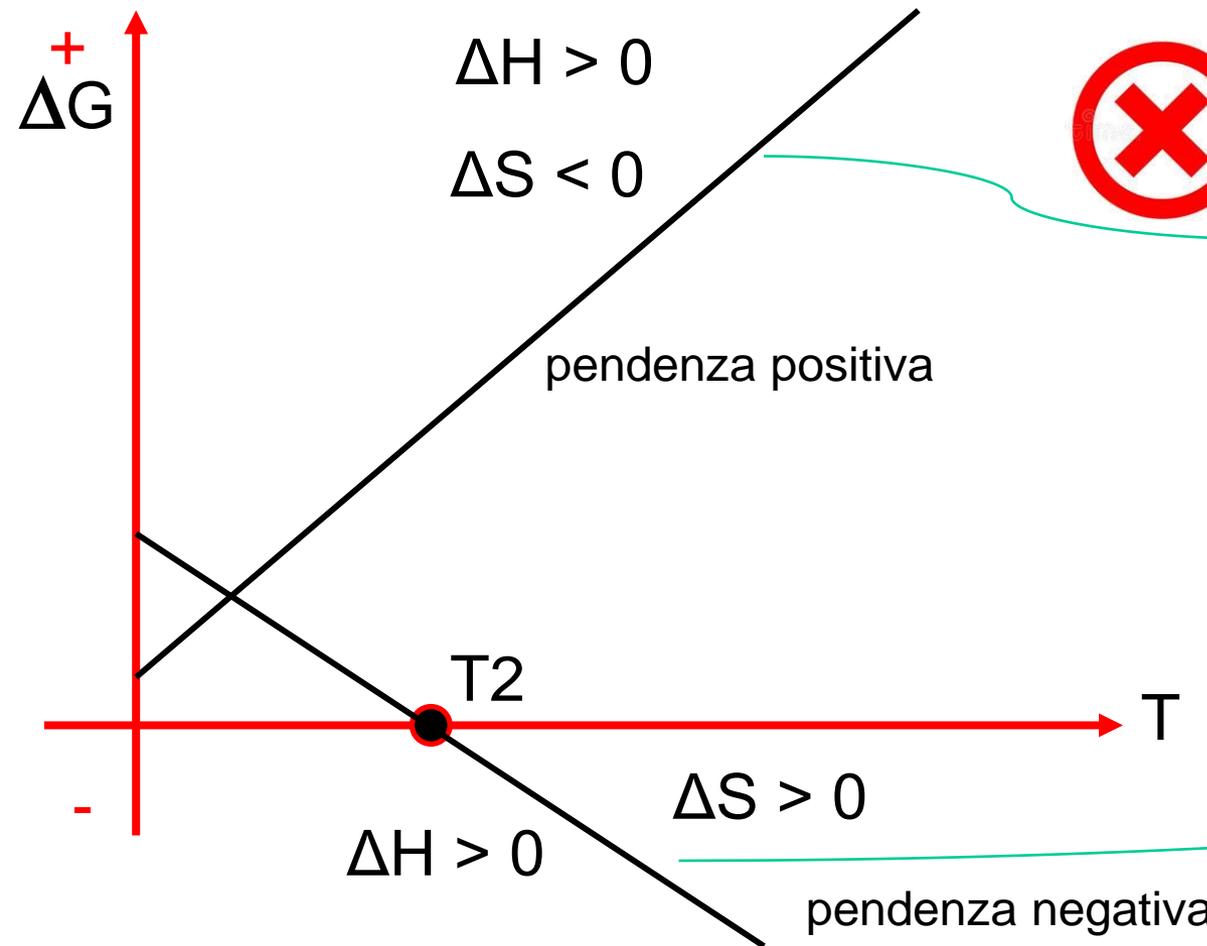


# L'energia libera di Gibbs

Energia libera come forza guida di una reazione:

$$\boxed{\Delta G = \Delta H - T\Delta S} \Rightarrow Y = c - T a$$

Reazione endotermica



**MAI:** sfavorite sia dal punto di vista entalpico che entropico

Avvengono solo a  $T$  maggiori di  $T_2$  ( $\Delta G < 0$ )

# L'energia libera di Gibbs

## Energia libera e costante di equilibrio



$\Delta G < 0$  Reazione spontanea verso destra

$\Delta G > 0$  Reazione spontanea verso sinistra

$\Delta G = 0$  Reazione all'equilibrio

Possiamo ricavare la costante di equilibrio ( $K_{eq}$ ) della reazione dai parametri termodinamici ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  e  $\Delta S$ ).

$$-\Delta G^{\circ} = R T \ln K_{eq}$$

In condizioni standard  
(25°C e 1 atm)

K	lnK	$\Delta G^{\circ}$	Commenti
>1	+	-	All'equilibrio sono favoriti i prodotti
=1	0	0	Prodotti e reagenti sono ugualmente favoriti
<1	-	+	All'equilibrio sono favoriti i reagenti