

Un problema di grande interesse è la possibilità di **prevedere** se due o più sostanze poste a contatto sono in grado di reagire.

Molte reazioni procedono in modo incompleto; è importante quindi determinare quali saranno le condizioni di equilibrio e da quali parametri (T, P, ecc.) tali condizioni dipendono, allo scopo pratico di aumentare l'efficienza del processo.

Dalle reazioni chimiche è possibile, se condotte in modo opportuno, ricavare lavoro, quindi è di primario interesse non solo prevedere se una certa reazione può avvenire ma quanto lavoro può eventualmente fornire.

Il fine è quello di individuare reazioni energeticamente convenienti

Esempio: La benzina brucia in presenza di ossigeno trasformandosi in CO_2 e H_2O dalla reazione si sviluppa energia solo sottoforma di calore.

Se la stessa reazione viene condotta in un motore



Parte dell'energia sviluppata viene trasformata in lavoro meccanico.

Termodinamica

Calore e lavoro sono modi diversi con cui l'energia si può manifestare durante una reazione chimica: **La Termodinamica studia le relazioni esistenti tra CALORE, LAVORO e ENERGIA in una qualsiasi trasformazione.**

Aspetto importante della termodinamica:

Qualunque reazione può essere studiata trascurando completamente il modo in cui essa evolve dai reagenti ai prodotti.

Limite della termodinamica:

Essa prescinde totalmente dalla velocità di reazione, parametro invece importantissimo connesso alla possibilità pratica di condurre un processo chimico.

I° principio della Termodinamica

Sancisce la conservazione dell'energia e stabilisce la relazione tra calore, lavoro e variazione di energia

Consente di impostare la termochimica su basi teoriche.

II° principio della Termodinamica

Fissa la direzione (spontaneità) e l'entità (rendimento massimo) di una reazione

Stabilisce il limite massimo di lavoro utile ottenibile da una reazione chimica

Sistema termodinamico e Ambiente

Le reazioni chimiche vengono solitamente condotte in un recipiente opportuno:

REATTORE

Sistema termodinamico:

è la parte di universo macroscopico su cui vengono condotte osservazioni e misure sperimentali.

Solitamente è la massa di reazione.

L' ambiente:

è la parte di universo esterna al sistema.

Normalmente il reattore con le eventuali apparecchiature connesse e lo spazio circostante.

Sistema aperto

Scambia sia energia che materia

Sistema chiuso

Scambia energia ma non materia

Sistema isolato

Non scambia né energia né materia

I sistemi possono essere:

➤ **aperti**: **scambiano** con l' ambiente sia **materia** sia **energia**

il corpo umano consuma cibo e produce energia; una pastiglia effervescente che si scioglie in acqua



➤ **chiusi**: **scambiano** con l' ambiente soltanto **energia**, ma non **materia**

una bottiglia di acqua minerale chiusa può raffreddarsi o riscaldarsi



➤ **isolati**: non hanno alcun contatto con l' ambiente esterno e **non scambiano né energia né materia**

il liquido contenuto in un thermos, che mantiene costante la sua temperatura



Variabili di stato

Sono i parametri necessari per descrivere esaurientemente un sistema termodinamico e renderlo riproducibile

Variabili termodinamiche intensive

Indipendenti dalle dimensioni del sistema

T temperatura

P pressione

Conc concentrazione

Variabili termodinamiche estensive

Dipendenti dalle dimensioni del sistema

V volume

N° mol moli

Funzioni di stato

Sono grandezze associate ad ogni particolare stato del sistema:

Energia interna Entalpia Entropia Energia Libera

Una funzione di stato gode della seguente proprietà:

quando un sistema termodinamico subisce una qualsiasi trasformazione, la variazione subita da ciascuna singola funzione di stato dipende solo ed esclusivamente dallo stato iniziale e dallo stato finale del sistema

$$\Delta F = (F_2 - F_1)$$

Tipi di trasformazioni

Trasformazioni reversibili

Il sistema si trasforma attraverso un' infinita successione di stati di equilibrio.
(si tratta di un processo ideale che richiede un tempo infinito)

Qualsiasi altra trasformazione viene definita irreversibile

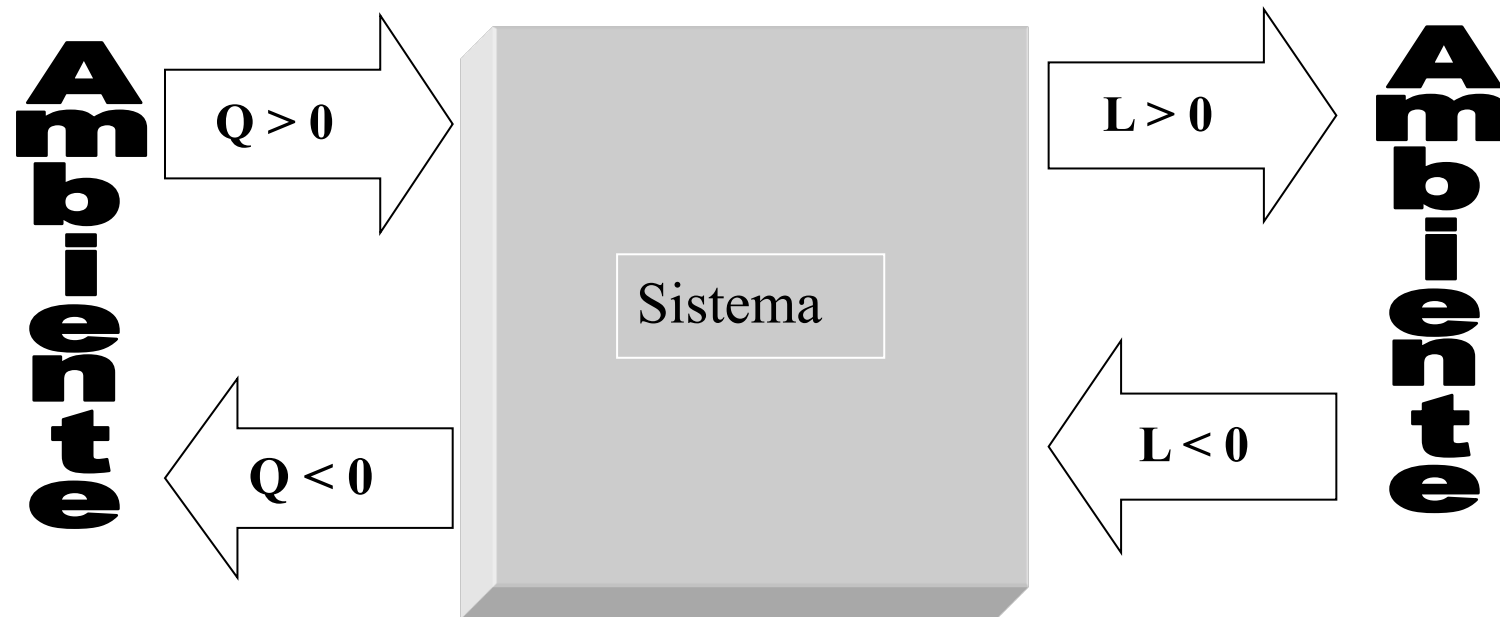
Trasformazione isoterma *La temperatura viene mantenuta costante*

Trasformazione isobara *La pressione del sistema viene mantenuta costante*

Trasformazione isocora *Il volume del sistema viene mantenuto costante*

Trasformazione adiabatica *Il sistema viene mantenuto isolato*

Convenzione sui segni



Equivalenze tra le unità di misura:

	Joule (J)	Caloria (cal)	Litro*atm
Joule (J)		0.239	$9.87 \cdot 10^{-3}$
Caloria (cal)	4.184		$4.13 \cdot 10^{-2}$
Litro*atm	101.3	24.2	

I° principio della Termodinamica

Sancisce la conservazione dell'energia e con la convenzione sui segni che abbiamo fatto viene scritto:

$$\Delta U = U_f - U_i = Q - L$$

Risultano importanti le seguenti considerazioni:

- 1) ΔU è una funzione di stato
- 2) Se il sistema è isolato $Q = 0$ ed $L = 0$ l'energia del sistema rimane costante
- 3) Q ed L generalmente non sono funzioni di stato ma possono diventarlo in condizioni opportune
- 4) Benché non siano noti i valori assoluti di U_i e U_f è possibile calcolare e determinare sperimentalmente la variazione ΔU

Misura sperimentale del calore scambiato

$$\Delta T = T_f - T_i$$

$$\Delta T = f (Q, C_{sp}, M)$$

Q = Quantità di calore scambiata

C_{sp} = Calore specifico (quantità di calore necessaria per elevare di 1 °C o 1 K la temperatura di 1 grammo di sostanza a pressione costante)

$$C_{sp} = \frac{cal}{g * ^\circ C} \qquad C_{sp} = \frac{J}{g * ^\circ C}$$

M = massa del corpo

$$Q = M \cdot C_{sp} \cdot \Delta T$$

Sostanza	Calore specifico (cal·g ⁻¹ ·°C ⁻¹)
H ₂ O	1
Al	0.23
CO ₂	0,20
Ag	0.057
Aria	0.24
C	0,121
He	1.25
Fe	0.115
H ₂	3.58
Hg	0.033
Au e Pb	0.031
O ₂	0.22
Cu	0.093
Vapor d' acqua	0.48
Vetro	0.20
Zn	0.094

Figura 1 - Espansione isoterma di un gas ($P_2 < P_1$).

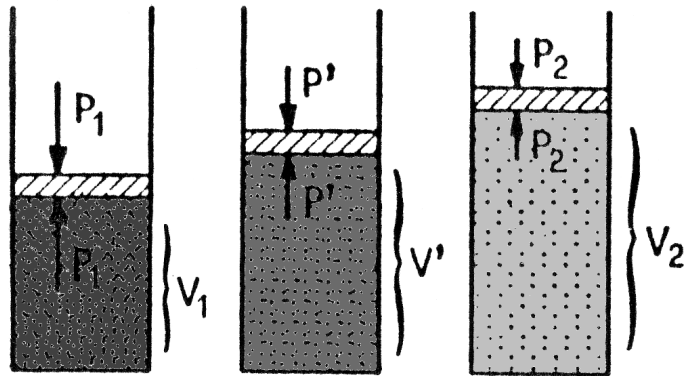
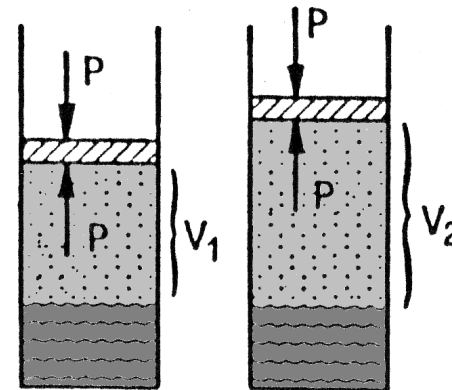


Figura 2 - Espansione isoterma e isobara di un vapore saturo



1° caso: espansione isoterma reversibile del gas ideale contro una pressione esterna variabile.

$$L_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV = \int_{V_1}^{V_2} P_i dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Ed anche per la legge di Boile:
$$L_{rev} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

2° caso: espansione isoterma reversibile a pressione costante.

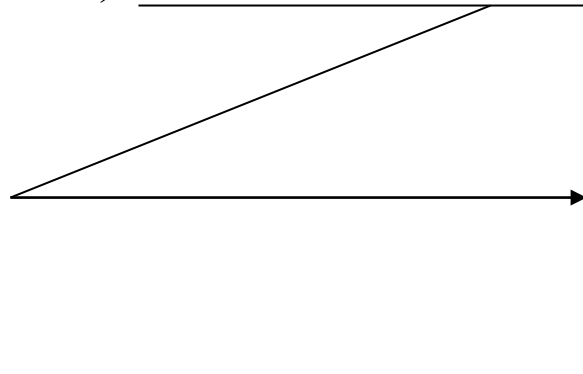
$$L_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV = P_e (V_2 - V_1) = P_e \Delta V$$

Termochimica

La termochimica si occupa del calore associato alle reazioni chimiche.

Sperimentalmente si verifica che il calore svolto o assorbito in una reazione dipende da:

- 1) Stato iniziale e finale del sistema quindi dai reagenti e dai prodotti.
- 2) Dal loro stato di aggregazione.
- 3) Dalla loro massa (o moli).
- 4) Dal modo con cui viene condotta la reazione.



T e V costante (in un reattore a V costante)

T e P costante (in un reattore a P costante)

Evento che si ha nella realtà pratica.

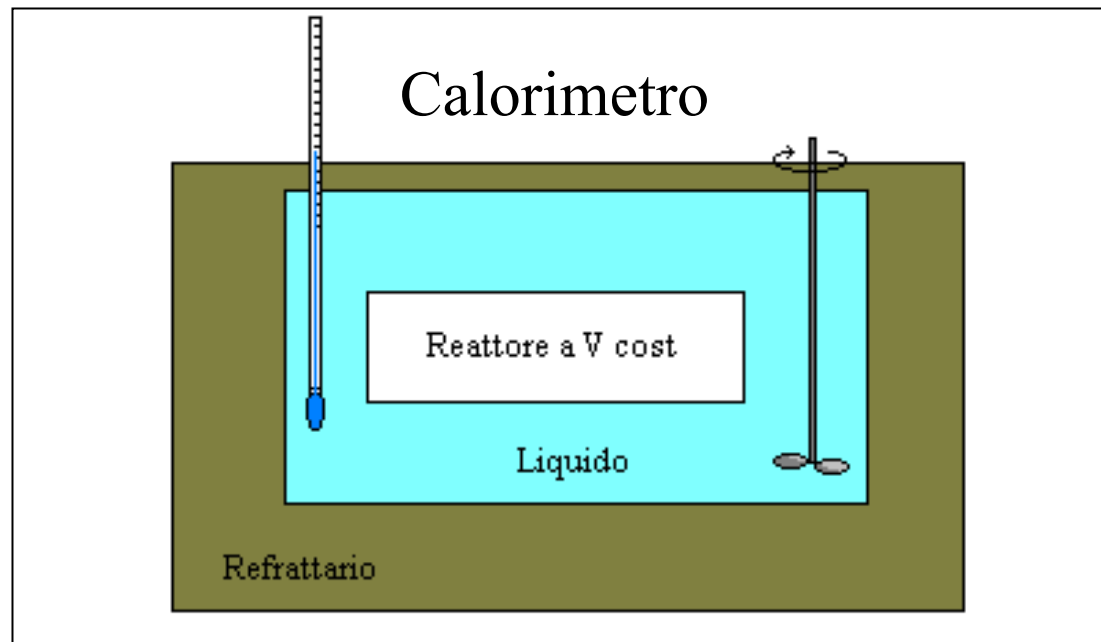
I° Principio della termodinamica $\Delta U = Q - P\Delta V$

Reazione condotta a V e T costanti

Se durante una reazione chimica il volume è mantenuto costante si ha $\Delta V = 0$, quindi $L = 0$.

$$\Delta U = (U_2 - U_1) = Q_V$$

Il calore di reazione misurato a volume costante (Q_V) è una funzione di stato e corrisponde alla variazione d'energia interna ΔU del sistema.



Reazione condotta a P e T costanti

$$\Delta U = Q_p - P\Delta V \longrightarrow Q_p = \Delta U + P\Delta V$$

La somma ($\Delta U + P\Delta V$) corrisponde alla variazione di una nuova funzione di stato del sistema chiamata ENTALPIA e indicata con H

$$(H_2 - H_1) = \Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

$$\Delta H = (H_2 - H_1) = Q_p$$

Il calore di reazione misurato a pressione costante (Q_p) è una nuova funzione di stato e corrisponde alla variazione d'entalpia ΔH del sistema

Tale calore tiene conto del lavoro d'espansione e compressione scambiato dal sistema con l'ambiente durante la reazione.

Reazione tra ΔU e ΔH

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

La differenza tra il ΔH e il ΔU è dato dal termine $P\Delta V$

Per le reazioni in cui sono coinvolte specie chimiche gassose per la legge dei gas

$$P\Delta V = \Delta n RT$$

$$\Delta n = (n_{\text{gas prodotti}} - n_{\text{gas reagenti}})$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT$$

Osservazioni

$$(1) \quad \Delta U = Q_V \quad \Delta H = Q_P$$

$$\Delta H - \Delta U = Q_P - Q_V = P\Delta V = L$$

(2) Per reazioni in cui $\Delta n = 0$ si ha $\Delta V = 0$ quindi

$$\Delta H = \Delta U$$

(3) Usando le convenzioni dei segni stabilite si ha:

$$\begin{array}{l} Q_V = \Delta U = (U_2 - U_1) < 0 \\ Q_P = \Delta H = (H_2 - H_1) < 0 \end{array} \quad \left| \rightarrow \right. \quad \text{Reazioni esotermiche}$$

$$\begin{array}{l} Q_V = \Delta U = (U_2 - U_1) > 0 \\ Q_P = \Delta H = (H_2 - H_1) > 0 \end{array} \quad \left| \rightarrow \right. \quad \text{Reazioni endotermiche}$$

CALORE DI REAZIONE

Nel riportare il calore che accompagna una trasformazione chimica è indispensabile precisare:

- a) **L'unità di misura con cui è espresso;**
- b) **Il numero di moli di tutte le sostanze che prendono parte alla reazione**
- c) **Lo stato di aggregazione di ogni sostanza: gassoso (g), liquido (l) e solido (s)**
in quest'ultimo caso, se la sostanza possiede più forme cristalline, indicare quale viene considerata [es. $C(s, \text{grafite})$ $C(s, \text{diamante})$].
- d) **La temperatura T e la pressione P a cui la reazione è condotta.**

CONDIZIONI STANDARD

Per uniformare i dati calorimetrici è necessario stabilire per ciascuna specie chimica uno stato convenzionale di riferimento detto STATO STANDARD.

a) Per un solido o per un liquido è la sostanza pura ad 1 atm

Per i solidi che hanno più forme cristalline lo stato standard è la forma pura stabile a $P = 1 \text{ atm}$ e alla T considerata

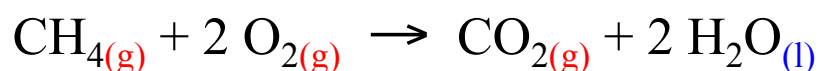
b) Per un gas è considerarlo ideale, alla pressione parziale di 1 atm

c) Per un soluto in soluzione è considerare questa ideale, a concentrazione 1 mol/litro

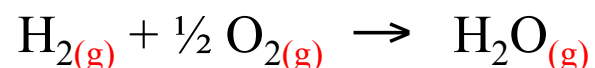
Esempi di reazioni in condizione standard

(I gas sono considerati ideali alla pressione di 1 atm,)

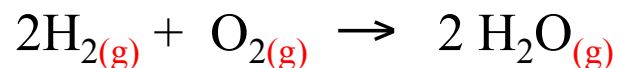
(i liquidi e i solidi sono considerati puri alla pressione di 1 atm.)



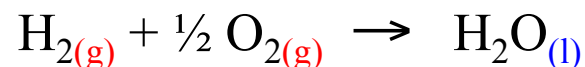
$$\Delta H^\circ = - 212.2 \text{ kcal}$$



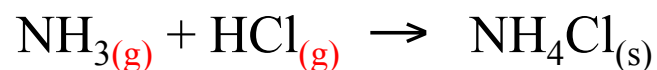
$$\Delta H^\circ = - 57.8 \text{ kcal}$$



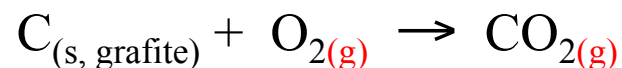
$$\Delta H^\circ = - 115.6 \text{ kcal}$$



$$\Delta H^\circ = - 68.3 \text{ kcal}$$



$$\Delta H^\circ = - 175.1 \text{ kJ}$$



$$\Delta H^\circ = - 394 \text{ kJ}$$

$$10.5 \text{ kcal}$$



ENTALPIA STANDARD DI REAZIONE $(\Delta H_{\text{reaz}}^{\circ})$

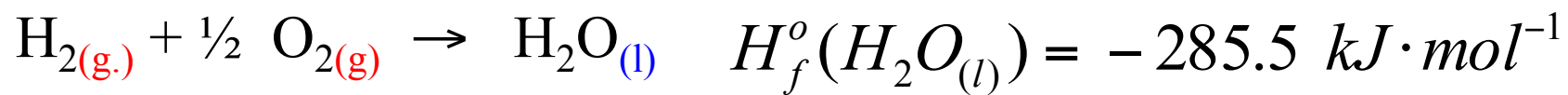
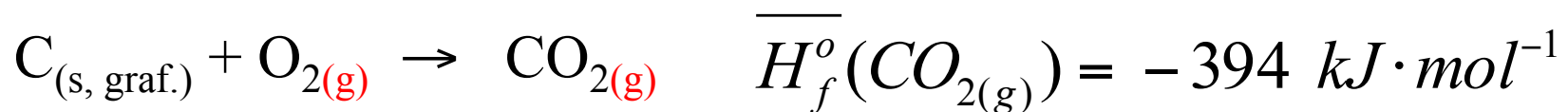
Viene definita variazione d'entalpia standard di reazione ($\Delta H_{\text{reaz}}^{\circ}$), l'effetto termico che accompagna la stessa quando sia i reagenti che i prodotti sono nel loro stato standard a T e P costanti (P= 1 atm).

ENTALPIA STANDARD DI FORMAZIONE (ΔH_f°)

La reazione di formazione di un composto è quella in cui la specie chimica considerata si forma dai costituenti elementari.

La variazione di entalpia della reazione condotta in condizione standard relativa alla formazione di 1 mol di sostanza viene detta entalpia molare di formazione standard e indicata con :

$(\overline{H}_f^{\circ})$



Considerazioni sul calore di reazione

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \longrightarrow$$

Abbiamo visto con alcuni esercizi che è un termine molto piccolo rispetto al ΔU e può essere sicuramente trascurato per le reazioni che avvengono tra fasi condensate

$$H = U + PV$$

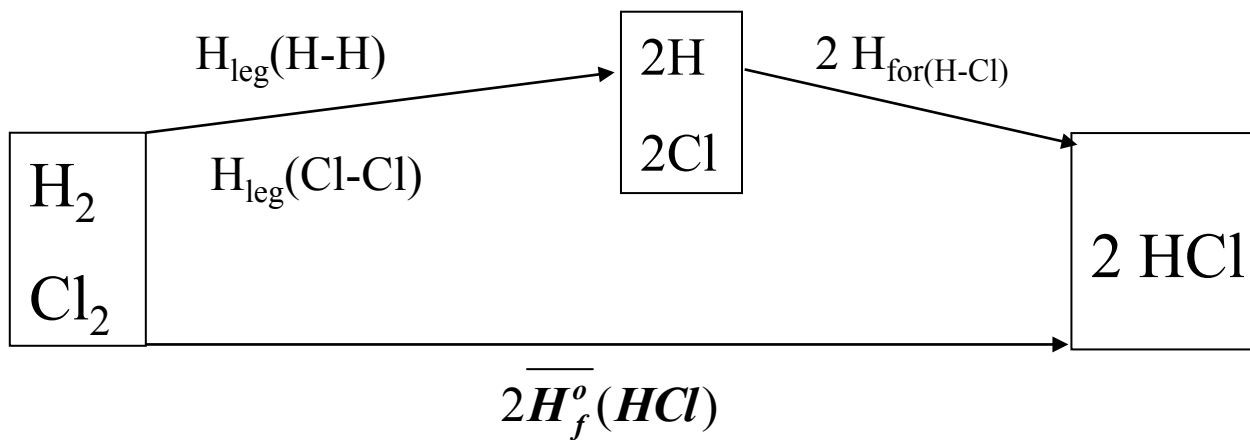
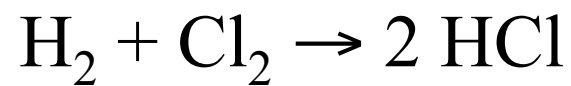
Per una mol di gas $PV = RT$

$$U \begin{cases} U_{el} = f(\sum E_{elettroniche}) \rightarrow & \text{E elettr. del' insieme delle molecole} \\ U_T = f(\sum E_{Temperatura}) \rightarrow & \text{Sommatoria dell' energia legata ai moti} \\ & \text{traslazionali, vibrazionali, rotazionali che} \\ & \text{in una trasformazione a temperatura} \\ & \text{costante danno un } \Delta U \cong 0 \end{cases}$$

$$H = U_{el} + U_T + RT \longrightarrow$$

Termini che dipendono dalla T che in una trasformazione isoterma danno un $\Delta U_T \cong 0$

$$\Delta H = \Delta U_{el}$$



$$\Delta H_{\text{reaz}}^o = \sum E_{\text{legami rotti}} - \sum E_{\text{legami formati}}$$

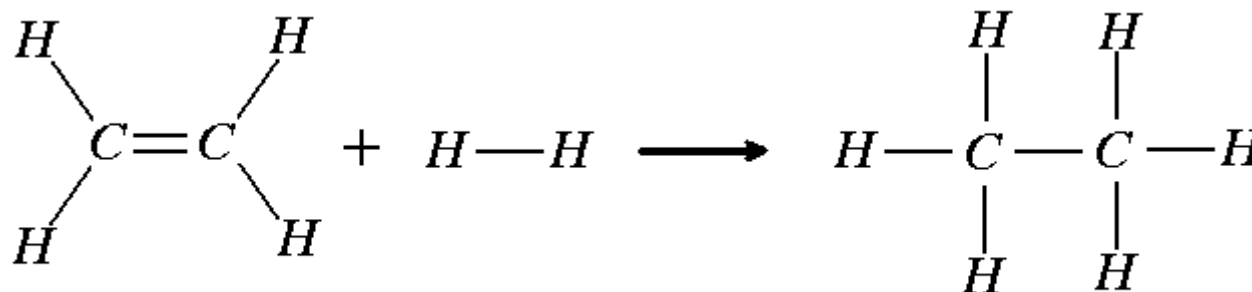
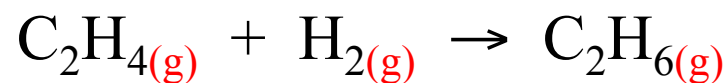
Previsione qualitativa dell' entalpia di una reazione

Per molti scopi è sufficiente conoscere il segno del ΔH di una reazione, cioè sapere se essa è esotermica o endotermica.

Per reazioni semplici in fase gassosa la previsione del segno del ΔH può essere fatta in modo qualitativo, con buona approssimazione, tenendo presente che:

- a) La rottura di un qualsiasi legame comporta assorbimento di energia
- b) La formazione di un qualsiasi legame comporta cessione di energia
- c) Un legame σ è più forte di un legame π
- d) Un legame tra atomi diversi è generalmente più forte di un legame tra atomi uguali
- e) Un aumento del numero di legami, nel passaggio da reagenti a prodotti, comporta cessione di energia.
- f) Particolarmente forti sono i legami C—O, C —H, S —O, H —O, N —H

Esempio 1



Si rompe 1
legame π

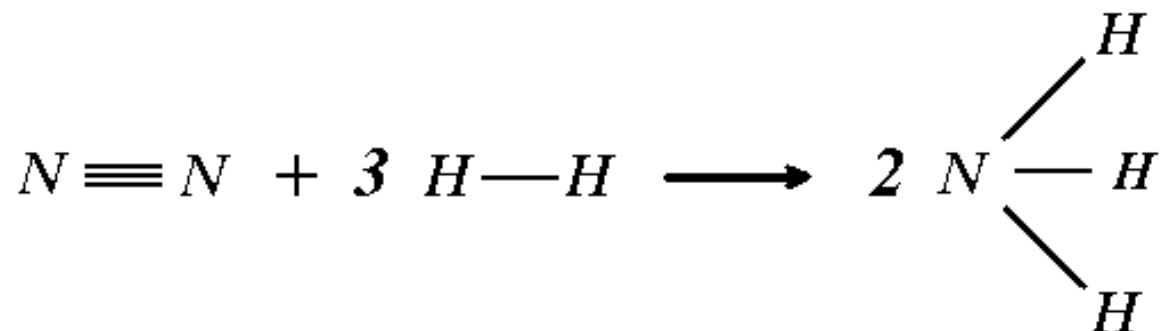
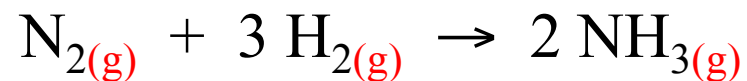
Si rompe 1
legame σ

Si formano 2
legami σ C-H

Si formano dei legami più forti, quindi un composto più stabile.

$$\Delta H < 0$$

Esempio 2



Si rompono
2 legami π e
1 legame σ

Si rompono
3 legami σ

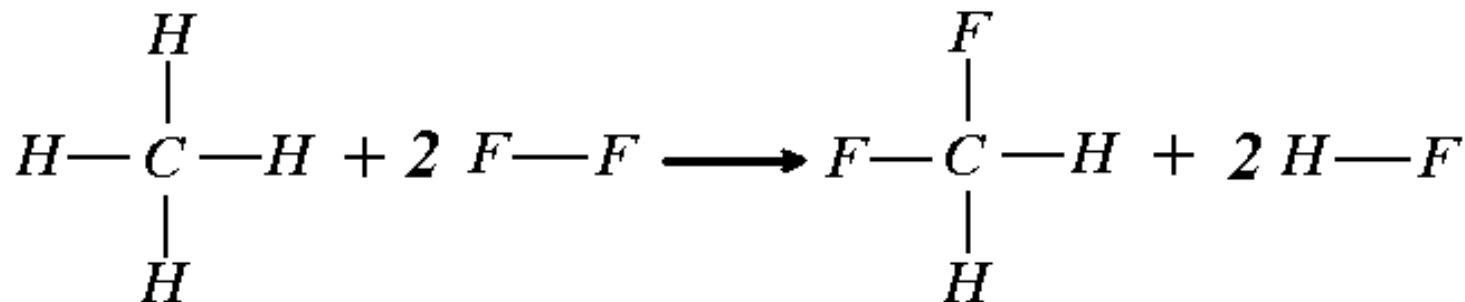
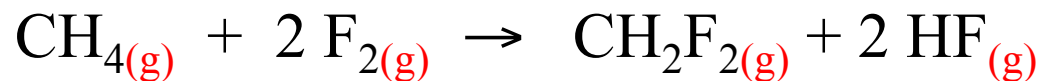
Si formano 6
legami σ N-H

Si rompono 6 legami tra atomi uguali e si formano 6 legami tra atomi diversi, inoltre due legami π vengono trasformati in σ (più forti).

Si formano dei legami più forti, quindi un composto più stabile.

$$\Delta H < 0$$

Esempio 3



Si rompono
2 legami σ
C-H

Si rompono
2 legami σ
F-F

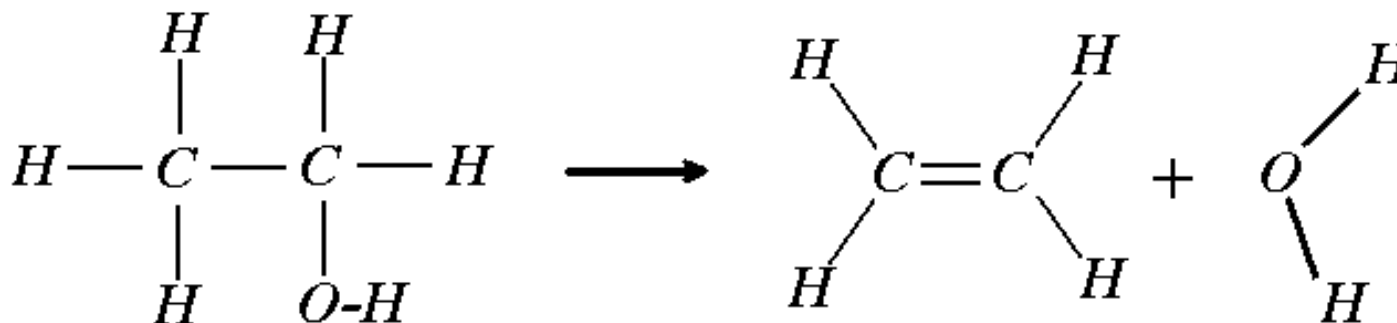
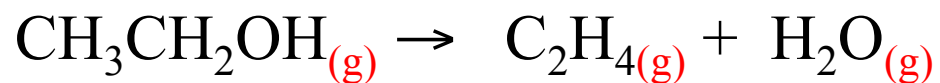
Si formano 2 legami σ C-F
e 2 legami σ H-F

I legami C-F e H-F sono molto più forti del legame C-H e F-F e questo è dovuto alla maggiore elettronegatività del fluoro

Si formano dei legami più forti, quindi un composto più stabile.

$$\Delta H < 0$$

Esempio 4



Si rompono 1 legami σ C-H
e 1 legami σ C-OH

Si formano 1 legami π C-C
e 1 legame σ O-H

Complessivamente i legami che si rompono sono più forti dei legami che si formano, quindi uno dei due composti è meno stabile.

$$\Delta H > 0$$

L' entropia e il II° principio della termodinamica

Una reazione chimica che procede senza alcun intervento esterno (sistema isolato) viene definita spontanea e irreversibile.

Analizziamo la reazione, a 25 °C e 1 atm tra etilene e acqua:



il I° principio della termodinamica ci dice solo qual è l' energia in gioco nella reazione ovvero ci dice anche qual è l' energia in gioco nella reazione inversa, ma non ci dice nulla sulla **spontaneità** della reazione.

Per molto tempo si è creduto che le reazioni chimiche potessero procedere spontaneamente solo nella direzione in cui si aveva sviluppo di calore, cioè solo le reazioni con un $\Delta H < 0$ (Principio di Berthelot)

In natura, si osservano processi spontanei e irreversibili anche per reazioni con $\Delta H > 0$

Per fare previsioni sulla spontaneità di un processo bisogna introdurre una nuova funzione di stato **I' ENTROPIA**

Consideriamo i seguenti processi e osserviamo il ΔH ad essi associato

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

Questi processi avvengono spontaneamente e irreversibilmente nella direzione indicata

Tutti i processi spontanei endotermici hanno la comune caratteristica di svolgersi nella direzione che porta a una maggiore libertà di moto delle particelle, cioè ad uno **stato di maggior disordine**

L'entropia è la misura del disordine

$$S = K \ln w$$

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

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

Si consideri un sistema costituito da due dadi da gioco.

- A) Calcolare il numero di microstati possibili per il sistema
 B) Calcolare la probabilità di esistenza del macrostato 5 e del macrostato 8. In quale stato sarà più probabile trovare il sistema dopo un lancio?
 C) Calcolare l'entropia dello stato 7 e la variazione d'entropia nel passare dallo stato 2 allo stato 7

					3 4					
				3 3	4 3	4 4				
			1 4	2 4	2 5	3 5	4 5			
		2 2	4 1	4 2	5 2	5 3	5 4	5 5		
	2 1	1 3	2 3	1 5	6 1	2 6	3 6	4 6	5 6	
1 1	1 2	3 1	3 2	5 1	1 6	6 2	6 3	6 4	6 5	6 6
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

Ris. A) Il numero totale di microstati possibili per il sistema è 36 : molti microstati sono tra loro equivalenti.

Ris. B) La probabilità di comparsa dello stato 5 è pari al numero di microstati equivalenti che hanno come somma 5 diviso il numero totale, cioè $4/36$. La probabilità dello stato 8 è dato da: $5/36$.

Lo stato più probabile è il 7 cioè $6/36$

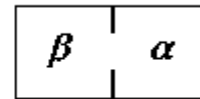
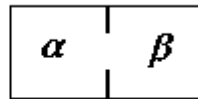
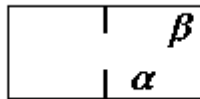
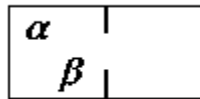
Ris. C) L'entropia dello stato 7 è $S = K * \ln W = K * 2.3 \log 6$. Per la trasformazione $2 \rightarrow 7$ si va da uno stato di probabilità $1/36$ a uno stato di probabilità $6/36$ La variazione d'entropia è positiva ed è

$$S_7 - S_2 = \Delta S = (K * 2.3 \log 6/1) > 0$$

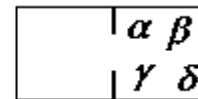
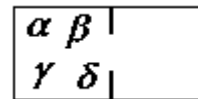
Un sistema disordinato ha una probabilità di esistenza maggiore di un sistema ordinato

Consideriamo due recipienti comunicanti in cui sono contenute alcune molecole gassose.

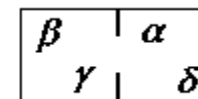
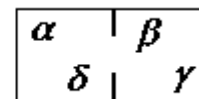
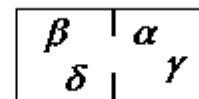
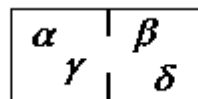
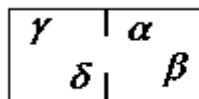
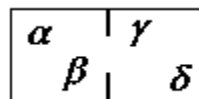
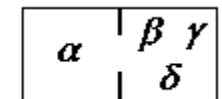
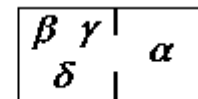
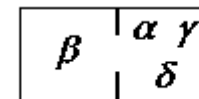
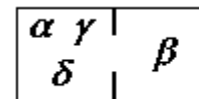
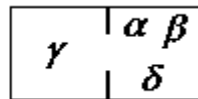
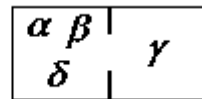
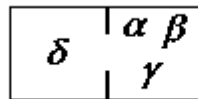
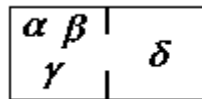
Distribuzioni possibili di due e quattro molecole nei due scomparti dei due recipienti



Il numero totale degli eventi sono 2^2



Il numero totale degli eventi sono 2^4



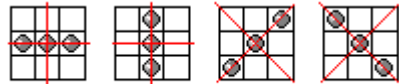
Probabilità della distribuzione $(4, 0)$ o $(0, 4)$ è di $1/16 \approx 6\%$

Probabilità della distribuzione $(3, 1)$ o $(1, 3)$ è di $4/16 = 25\%$

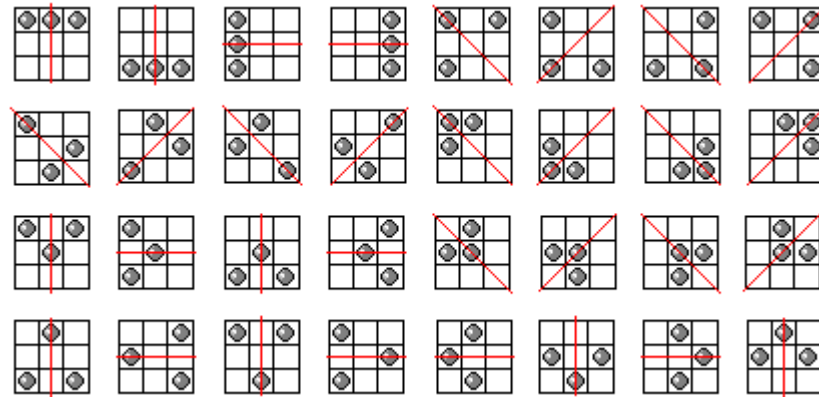
Probabilità della distribuzione $(2, 2)$ o $(2, 2)$ è di $6/16 \approx 37\%$

Distribuzioni
possibili di dieci
molecole nei due
scomparti dei due
recipienti

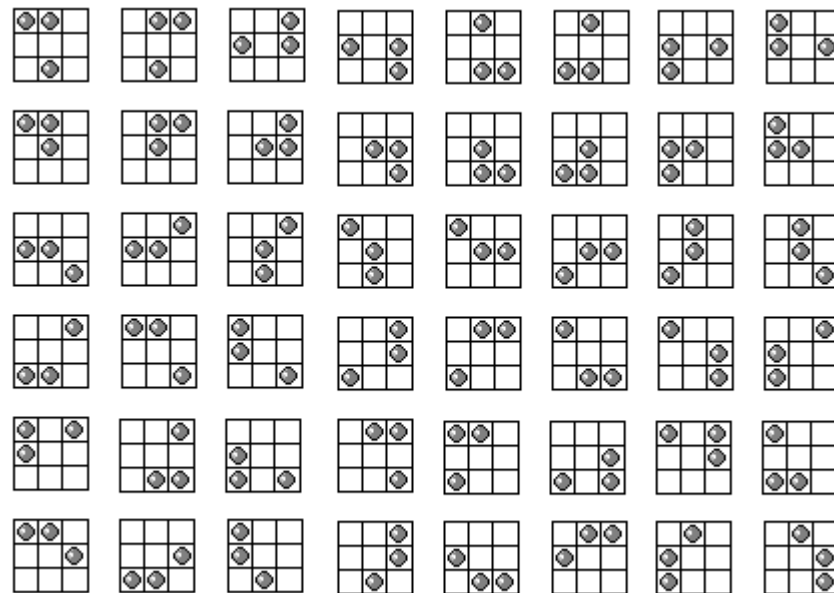
$D(10, 0)$	$\Rightarrow$	probabilità	$= \frac{1}{2^{10}} = 0.97 \cdot 10^{-3}$	$\mapsto$	0.097%
$D(9, 1)$	$\Rightarrow$	"	$= \frac{10}{2^{10}} = 0.97 \cdot 10^{-2}$	$\mapsto$	0.97%
$D(8, 2)$	$\Rightarrow$	"	$= \frac{45}{2^{10}} = 4.39 \cdot 10^{-2}$	$\mapsto$	4.39%
$D(7, 3)$	$\Rightarrow$	"	$= \frac{120}{2^{10}} = 1.17 \cdot 10^{-1}$	$\mapsto$	11.72%
$D(6, 4)$	$\Rightarrow$	"	$= \frac{210}{2^{10}} = 2.05 \cdot 10^{-1}$	$\mapsto$	20.51%
$D(5, 5)$	$\Rightarrow$	"	$= \frac{252}{2^{10}} = 2.46 \cdot 10^{-1}$	$\mapsto$	24.61%
$D(4, 6)$	$\Rightarrow$	"	$= \frac{210}{2^{10}} = 2.05 \cdot 10^{-1}$	$\mapsto$	20.51%
$D(3, 7)$	$\Rightarrow$	"	$= \frac{120}{2^{10}} = 1.17 \cdot 10^{-1}$	$\mapsto$	11.72%
$D(2, 8)$	$\Rightarrow$	"	$= \frac{45}{2^{10}} = 4.39 \cdot 10^{-2}$	$\mapsto$	4.39%
$D(1, 9)$	$\Rightarrow$	"	$= \frac{10}{2^{10}} = 0.97 \cdot 10^{-2}$	$\mapsto$	0.97%
$D(0, 10)$	$\Rightarrow$	"	$= \frac{1}{2^{10}} = 0.97 \cdot 10^{-3}$	$\mapsto$	0.097%



Distribuzioni ad alta simmetria (4:84)



Distribuzioni a media simmetria (32:84)



Distribuzioni asimmetriche (48:84)



Grado d'ordine e probabilità.

Alla luce di quello che abbiamo visto si può affermare che un processo è spontaneo e irreversibile nella direzione in cui l'entropia del sistema (il disordine) aumenta

ATTENZIONE - Si consideri ora la seguente reazione



A 25 °C e 1 atm la reazione è spontanea

$$\Delta S = (S_2 - S_1) < 0$$

La reazione avviene quindi spontaneamente con diminuzione di entropia (disordine) del sistema, a differenza degli esempi riportati in precedenza.

La contraddizione è solo apparente

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

Il II° Principio della Termodinamica

Una trasformazione risulta spontanea e irreversibile se l'entropia totale, cioè il disordine complessivo del **sistema** e dell' **ambiente**, AUMENTA

Tale principio può essere anche enunciato nella forma:

Una trasformazione è spontanea e irreversibile se provoca un aumento dell'entropia dell'Universo

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

La reazione procede fino a quando l'entropia totale raggiunge il massimo valore.

$$\Delta S_{\text{totale}} = 0 \quad \text{Si arriva ad una situazione di equilibrio}$$

Il II° principio non fornisce alcuna informazione circa il tempo necessario alla reazione spontanea per raggiungere lo stato di equilibrio.

Il III° Principio della Termodinamica

Tale principio afferma che alla temperatura di 0 Kelvin l'entropia di ogni sostanza allo stato di cristallo perfetto è ZERO

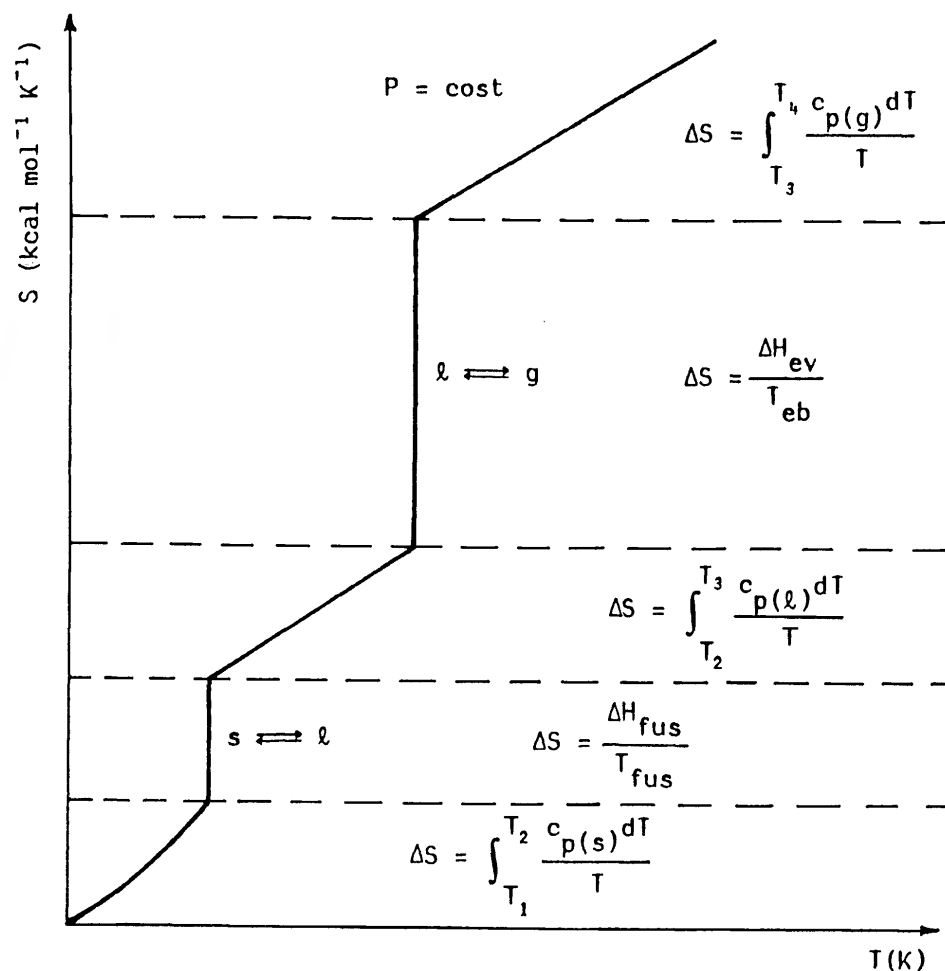
A tale temperatura cessano i moti delle particelle costituenti la sostanza che si dispongono nel più alto grado di ordine possibile:

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

$$S_{(0 \text{ K})} = 0$$

Aumentando la temperatura inizia il moto termico con conseguente aumento dell'entropia.

ΔS del sistema per una reazione chimica



$$(S_2 - S_1) = \Delta S_{sist} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

La quantità di calore scambiata è proporzionale alla quantità di sostanza che subisce la trasformazione, **l'ENTROPIA è perciò una grandezza estensiva**

$$S = \frac{\text{cal}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad \text{o} \quad \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

I valori delle entropie molari standard (S°) alla temperatura di 25°C e alla pressione di 1 atm sono tabulati.

Reagenti $\rightarrow$ Prodotti

$$\Delta S_{\text{reazione}} = \sum v_P \cdot S_{\text{Prodotti}}^\circ - \sum v_R \cdot S_{\text{Reagenti}}^\circ$$

Previsione qualitativa della variazione d' entropia di un sistema

Conoscere se nel corso di un processo un sistema aumenta o diminuisce la sua entropia è talvolta sufficiente per molti scopi. Si ha un aumento di entropia:

- a) quando liquidi puri si mescolano;
- b) generalmente quando un solido viene disciolto in un liquido;
- c) quando un solido viene fuso o un liquido evaporato;
- d) quando una soluzione viene diluita;
- e) quando, durante una reazione, reagenti solidi o liquidi formano prodotti gassosi;
- f) quando il numero di moli di specie gassose aumenta nel corso di una reazione;
- g) quando si aumenta la temperatura di una sostanza;
- h) quando un gas ideale viene lasciato espandere;

ΔS dell' ambiente

$$\Delta S_{ambiente} = \frac{Q_{rev}}{T}$$

Il calore che l' ambiente scambia con un sistema termodinamico è in relazione con il calore prodotto o assorbito dal sistema termodinamico.

Per una reazione chimica è il $\Delta H_{reaz.}$

$$Q_{Rev(ambiente)} = - \Delta H_{reazione}$$

$$\Delta S_{ambiente} = \frac{-\Delta H_{reaz.}}{T}$$

Energia libera di Gibbs

Entropia $S = k \ln w$

k è la costante di Boltzmann $1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

w è il numero di microstati differenti che contribuiscono ad uno stesso macrostato

Un processo è spontaneo e irreversibile nella direzione in cui l'entropia totale (il disordine) aumenta.

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

Per una reazione: Reagenti $\longrightarrow$ Prodotti

$$\Delta S_{\text{reazione}} = \sum v_P \cdot S_{\text{Prodotti}}^o - \sum v_R \cdot S_{\text{Reagenti}}^o$$
$$\Delta S_{\text{ambiente}} = \frac{-\Delta H_{\text{reaz.}}}{T}$$
$$\Delta S_{\text{totale}} = \Delta S_{\text{reazione}} - \frac{\Delta H_{\text{reazione}}}{T} > 0$$

$$-T\Delta S_{\text{totale}} = \Delta H_{\text{reazione}} - T\Delta S_{\text{reazione}} < 0$$

$-T\Delta S$ è la variazione di una nuova funzione di stato che chiameremo ENERGIA LIBERA DI GIBBS e si indica con ΔG

$$\Delta G = \Delta H_{\text{reazione}} - T\Delta S_{\text{reazione}} < 0$$

Una reazione è spontanea quando la variazione di energia libera è minore di zero

Ribadiamo ancora

Per una reazione:

Reagenti $\longrightarrow$ Prodotti

$$\Delta H_{\text{reazione}} = \sum v_P \cdot \overline{H}_f^o(\text{Prodotti}) - \sum v_R \cdot \overline{H}_f^o(\text{Reagenti})$$

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

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

Se definiamo: $\overline{\Delta G}_f^o = \overline{G}_f^o$

$$\overline{G}_f^o = \overline{H}_f^o - T \overline{S}_f^o$$

$$\overline{G}_{f(\text{costituenti elementari})}^o = \text{zero}$$

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

$$G = H - TS$$

$$\text{essendo } H = U + PV$$

$$G = U + PV - TS$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Per il I° principio della termodinamica $U = Q - L$

Per il II° principio della termodinamica $dQ = TdS$

$$dU = dQ - dL$$

$$dU = TdS - PdV \text{ quindi} \\ dU - TdS + PdV = 0$$

Consideriamo 1 mol di gas
a T costante

$$dG = VdP - SdT$$

$$dG = VdP$$

$$\text{Se il gas è ideale } PV = RT$$

$$dG = \frac{RT}{P} dP$$

$$\int_{\text{Cond. Standard}}^{\text{Cond. Operative}} dG = \int_{P^\circ}^P \frac{RT}{P} dP \longrightarrow \bar{G}_{\text{operative}} - \bar{G}_{\text{standard}}^\circ = RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

$$\bar{G}_{\text{operative}} = \bar{G}_{\text{standard}}^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$$

CONDIZIONI STANDARD

Per uniformare i dati calorimetrici è necessario stabilire per ciascuna specie chimica uno stato convenzionale di riferimento detto STATO STANDARD.

a) Per un solido o per un liquido è la sostanza pura ad 1 atm

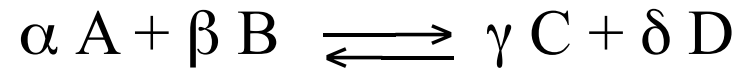
Per i solidi che hanno più forme cristalline lo stato standard è la forma pura stabile a $P = 1 \text{ atm}$ e alla T considerata

b) Per un gas è considerarlo ideale, alla pressione parziale di 1 atm

c) Per un soluto in soluzione è considerare quest' ultima ideale, a concentrazione 1 mol/litro

Reagenti $\longrightarrow$ Prodotti

T = Costante



$$\bar{G}_{\text{operative}} = \bar{G}_{\text{standard}}^0 + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

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

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \left(\gamma \bar{G}_C^0 + RT \ln P_C^\gamma + \delta \bar{G}_D^0 + RT \ln P_D^\delta \right) - \left(\alpha \bar{G}_A^0 + RT \ln P_A^\alpha + \beta \bar{G}_B^0 + RT \ln P_B^\beta \right)$$

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \underbrace{\left[\left(\gamma \bar{G}_C^0 + \delta \bar{G}_D^0 \right) - \left(\alpha \bar{G}_A^0 + \beta \bar{G}_B^0 \right) \right]}_{\Delta G_{\text{reazione}}^0} + RT \ln \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta}$$

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \Delta G_{\text{reazione}}^0 + RT \ln \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta}$$

All' equilibrio $\Delta G = 0$

$$\Delta G_{\text{reazione}}^0 = - RT \ln \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta}$$

a T = Costante

$$\frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta} = K$$

Costante di equilibrio della reazione

Previsione della spontaneità di una reazione al variare della temperatura

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	$< 0 \quad > 0 \quad < 0$ a tutte le T	Spontanea
Esotermica - Ordinante	$< 0 \quad < 0 \quad < 0$ a bassa T > 0 ad alta T	Spontanea Non Spontanea
Endotermica - Disordinante	$> 0 \quad > 0 \quad > 0$ a bassa T < 0 ad alta T	Non Spontanea Spontanea
Endotermica - Ordinante	$> 0 \quad < 0 \quad > 0$ a tutte le T	Non Spontanea

$$|\Delta H| > |T \Delta S|$$

$$|\Delta H| < |T \Delta S|$$

$$|\Delta H| > |T \Delta S|$$

$$|\Delta H| < |T \Delta S|$$

Energia Libera e Lavoro Massimo

La quantità massima di lavoro ottenibile da un sistema che evolve spontaneamente dallo stato iniziale allo stato finale è ricavabile, quando la trasformazione viene condotta attraverso un'infinita successione di stati d'equilibrio (trasformazione reversibile) come segue:

Dal I° principio della termodinamica per una trasformazione reversibile si ha:

$$\Delta U = Q_{\text{rev}} - L_{\text{rev}}$$

Poiché $\Delta H = \Delta U + P \Delta V$ si ha:

$$\Delta H - P \Delta V = Q_{\text{rev}} - L_{\text{rev}}$$

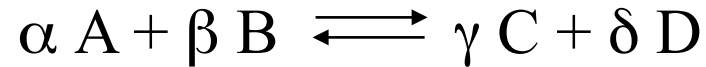
Dal II° principio della termodinamica $Q_{\text{rev}} = T \Delta S$

$$\Delta H - T \Delta S = -L_{\text{rev}} + P \Delta V$$

$$-\Delta G = L_{\text{utile massimo}}$$

Considerazioni

Reazioni in fase gassosa in cui la miscela ha comportamento IDEALE



$$K_P = \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta}$$

Essendo $P_i = P_{\text{tot}} \cdot x_i$

$$K_P = \frac{x_C^\gamma \cdot x_D^\delta}{x_A^\alpha \cdot x_B^\beta} \cdot P_{\text{tot}}^\sigma$$

In cui $\sigma = (\gamma + \delta) - (\alpha + \beta)$

Altra considerazione è:

$$K_P = \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta}$$

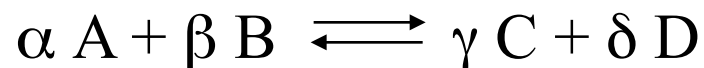
$$P_i V = n_i RT$$

$$P_i = n_i / V RT$$

$$P_i = C_i RT$$

$$K_P = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta} \cdot (RT)^\sigma$$

$$K_P = K_C (RT)^\sigma$$



Considerando la reazione che procede verso l'equilibrio

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \Delta G_{\text{reazione}}^{\circ} + RT \ln \frac{[C]^{\gamma} \cdot [D]^{\delta}}{[A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}}$$

Le concentrazioni delle specie chimiche che compaiono nel quoziente di reazione variano con il procedere della reazione verso l'equilibrio.

Quoziente di reazione

All'equilibrio $\Delta G_{\text{reaz.}} = 0$ quindi $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$

$$\Delta G_{\text{reaz.}} = -RT \ln K + RT \ln Q$$

All'equilibrio $Q = K$ e $\Delta G = 0$

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K}$$

Se $Q < K$ La reazione procede spontaneamente da Sinistra $\longrightarrow$ Destra

Aumentando i prodotti della reazione, Q aumenta fino a diventare uguale a K

Se $Q > K$ La reazione procede spontaneamente da Destra $\longrightarrow$ Sinistra

Aumentando i reagenti della reazione, Q diminuisce fino a diventare uguale a K

Dipendenza della costante di equilibrio K dalla temperatura

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K$$

Abbiamo anche che:

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

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Per piccole variazioni di temperatura in cui si può ammettere ΔH° e ΔS° cost.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Equaz. Di Van t' Hoff

La costante K aumenta o diminuisce con l' aumentare della T a seconda che ΔH° sia maggiore o minore di 0

Per reazioni ENDOTERMICHE ($\Delta H^\circ > 0$) la reazione è favorita da un aumento di T

Per reazioni ESOTERMICHE ($\Delta H^\circ < 0$) la reazione è sfavorita da un aumento di T

$$\int_{K_1}^{K_2} d \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT \longrightarrow \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$