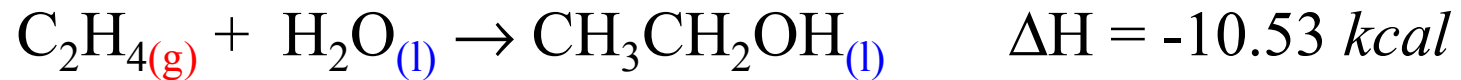


L'entropia e il II° principio della termodinamica

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 **l'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 $T > 0 \text{ }^\circ\text{C}$ $\Delta H > 0$
- e) La decomposizione di $\text{CaCO}_{3(s)}$ a $T > 800 \text{ }^\circ\text{C}$ $\Delta H > 0$

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	
<hr/>											
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.

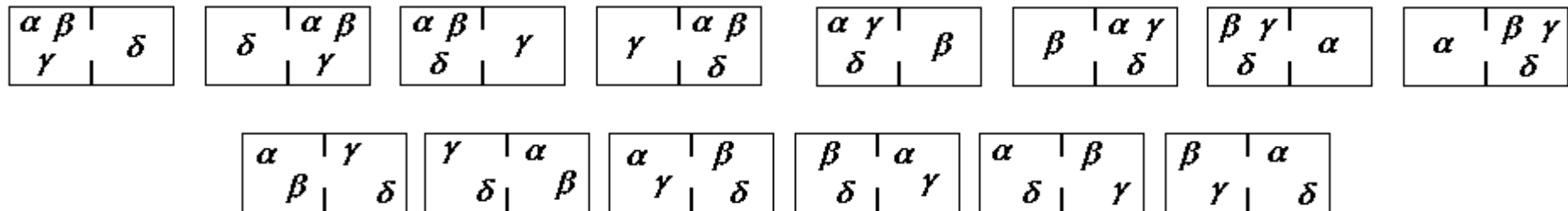
Distribuzioni possibili di due e quattro molecole nei due scomparti dei due recipienti



Il numero totale degli eventi sono 2^2



Il numero totale degli eventi sono 2^4



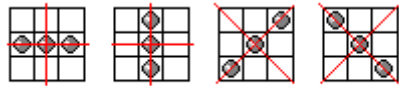
Probabilità della distribuzione $(4, 0)$ o $(0, 4)$ è di $1/16 \approx 6\%$

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

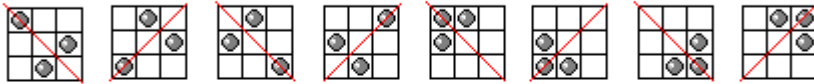
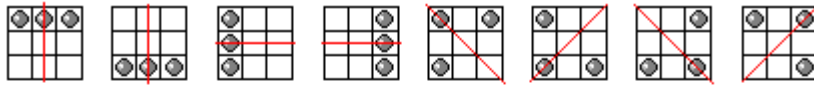
Probabilità della distribuzione $(2, 2)$ o $(2, 2)$ è di $6/16 \approx 37\%$

Distribuzioni
possibili di dieci
molecole nei due
scomparti dei due
recipienti

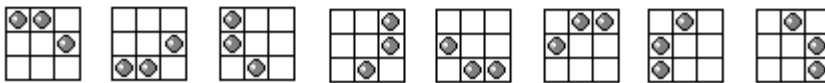
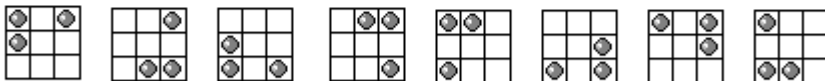
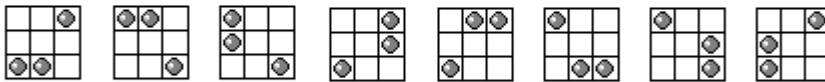
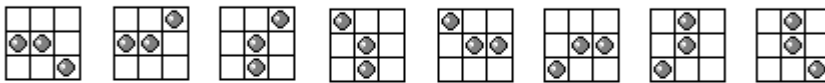
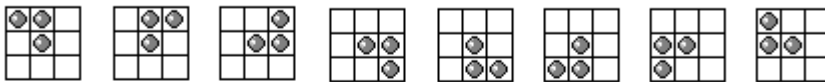
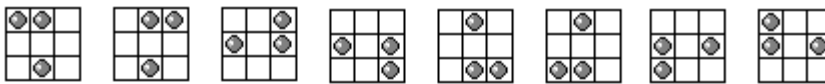
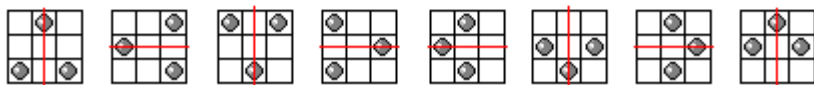
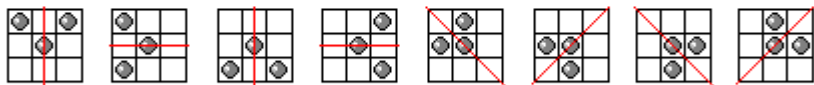
$D(10, 0)$	\Rightarrow	probabilità	$= \frac{1}{2^{10}} = 0.97 \cdot 10^{-3}$	\mapsto	0.097%
$D(9, 1)$	\Rightarrow	"	$= \frac{10}{2^{10}} = 0.97 \cdot 10^{-2}$	\mapsto	0.97%
$D(8, 2)$	\Rightarrow	"	$= \frac{45}{2^{10}} = 4.39 \cdot 10^{-2}$	\mapsto	4.39%
$D(7, 3)$	\Rightarrow	"	$= \frac{120}{2^{10}} = 1.17 \cdot 10^{-1}$	\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

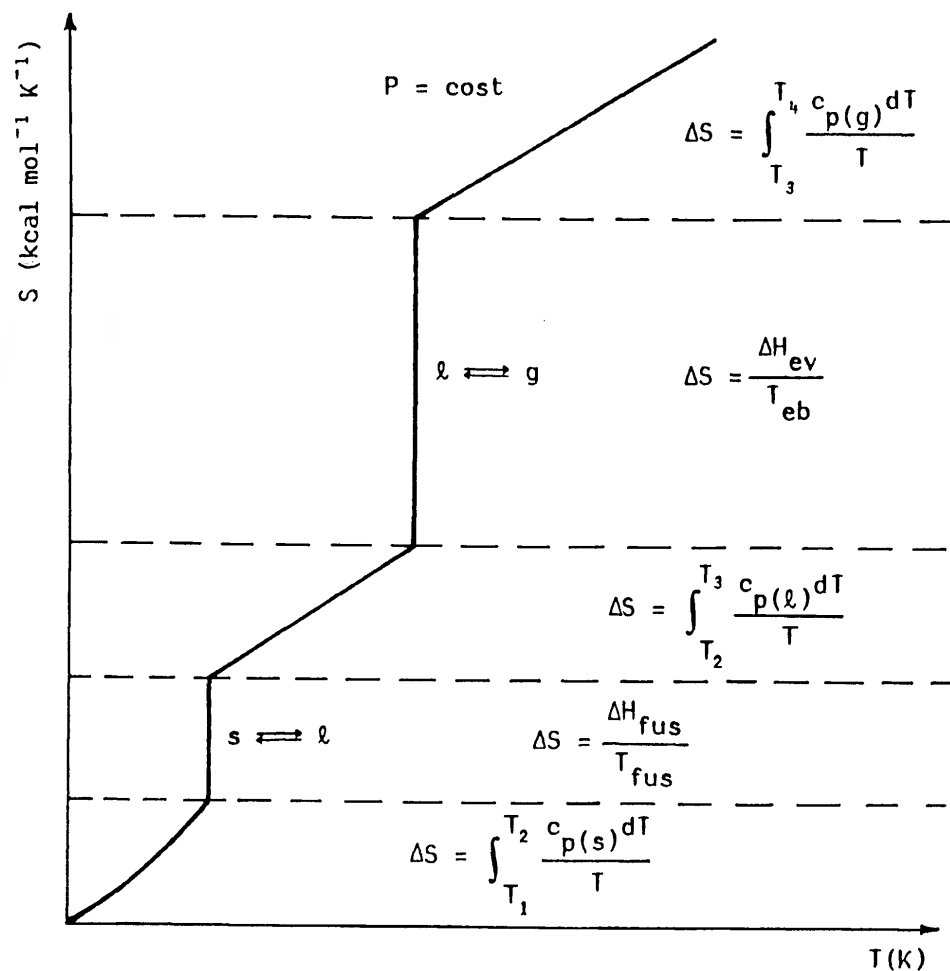
A tale temperatura cessano i moti delle particelle costituenti la sostanza che si dispongono nel più alto grado di ordine possibile:

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

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

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

ΔS del sistema per una reazione chimica



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

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

$$\Delta S_{\text{reazione}} = \sum v_{\text{P}} \cdot S_{\text{Prodotti}}^\circ - \sum v_{\text{R}} \cdot S_{\text{Reagenti}}^\circ$$

Tab. — Entropie molari standard di alcune specie chimiche
 (S° è dato in *calorie* · *gradi*⁻¹ · *moli*⁻¹)

Specie chimica	S°	Specie chimica	S°	Specie chimica	S°
H ₂ O (g)	45,11	N ₂ (g)	45,77	C (diamante)	0,58
H ₂ O (l)	16,72	N ₂ O (g)	52,58	C (grafite)	1,36
Cl ₂ (g)	53,29	NO (g)	50,34	CO (g)	47,30
HCl (g)	44,62	NO ₂ (g)	57,47	CO ₂ (g)	51,06
HCl (aq)	13,17	N ₂ O ₄ (g)	72,73	CO ₂ (aq)	29,0
HF (g)	41,47	NH ₃ (g)	46,01	CH ₄ (g)	44,50
HBr (g)	47,44	NH ₃ (aq)	26,3	CCl ₄ (g)	73,95
HBr (aq)	19,29	NH ₄ ⁺ (aq)	26,27	CS ₂ (g)	56,84
Ag ⁺ (aq)	17,67	CaCO ₃ (c)	22,1	CS ₂ (l)	36,10
AgCl (c)	22,97	Ca(NO ₃) ₂ (aq)	56,8	C ₆ H ₆ (l)	54,85
Ag ₂ SO ₄ (c)	47,8	CaSO ₄ (c)	25,5	C ₆ H ₆ (g)	64,34
O ₂ (g)	49,00	Pb ²⁺ (aq)	5,1	S (rombico)	7,62
H ₂ (g)	31,21	Pb (c)	15,51	SO ₂ (g)	59,40
I ₂ (c)	27,9	PbO ₂ (c)	18,3	SO ₃ (g)	61,24
				H ₂ S (aq)	29,2

(g) = gassoso; (l) = liquido; (aq) = soluzione acquosa diluitissima; (c) = cristallino

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 $\Delta H_{reaz.}$

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

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

Esercizio 1

Due corpi **A** e **B**, rispettivamente alla temperatura di 100 e 50 °C, vengono messi a contatto. Si osserva che la temperatura del corpo più caldo diminuisce mentre quella del corpo più freddo aumenta. Perché?

Se la temperatura del corpo **A** diminuisce e quella del corpo **B** aumenta, significa che vi è un trasferimento spontaneo di calore da **A** a **B**

$$A \xrightarrow{q} B$$

Indicando con **dq** una quantità piccolissima di calore che si trasferisce da **A** a **B** ed essendo questo calore una quantità infinitesima possiamo dire che per il trasferimento di **dq** la temperatura dei due corpi praticamente non varia.

La variazione di entropia che subiscono i due corpi per il passaggio della quantità **dq** è:

$$\Delta S_A = \frac{-dq}{373} \quad \text{variazione di entropia del corpo A}$$

$$\Delta S_B = \frac{dq}{323} \quad \text{variazione di entropia del corpo B}$$

$$\Delta S_{totale} = \Delta S_A + \Delta S_B = -\frac{dq}{373} + \frac{dq}{323} \quad \text{quindi } \Delta S_{totale} > 0$$

Il trasferimento di calore dal corpo più caldo al corpo più freddo avviene nel pieno rispetto del II° principio della termodinamica

Il passaggio di calore da A a B termina quando i due corpi raggiungono la stessa temperatura (equilibrio termico); l'entropia del sistema (A + B) ha raggiunto il massimo valore.

Esercizio 2

La reazione: $\text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{CaCO}_{3(s)}$ a 25 °C e 1 atm, è **spontanea**.

In base al II° principio della termodinamica dedurre se la reazione è esotermica o endotermica.

Poiché la reazione è spontanea la variazione di entropia totale deve essere, per il II° principio, positiva:

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

Da un esame anche superficiale dello stato iniziale [$\text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$] e dello stato finale [$\text{CaCO}_{3(s)}$] si deduce che il sistema procede verso un maggior ordine, cioè verso una diminuzione d'entropia $\Delta S_{\text{sistema}} < 0$

Poiché $\Delta S_{\text{totale}} > 0$ se ne deduce che $\Delta S_{\text{ambiente}}$ deve essere positivo; durante la reazione l'entropia dell'ambiente deve aumentare.

L'ambiente può aumentare la sua entropia solo se riceve calore. Pertanto, la reazione, poiché è spontanea, deve fornire calore ed è quindi esotermica.

Esercizio 3

Si consideri la reazione in condizioni standard a 25 °C:



Determinare la variazione d'entropia dell'ambiente e in base al II° principio della termodinamica, determinare se la reazione è spontanea a 25 °C e 1 atm.

$$\Delta S_{\text{sistem}} = - 86.9 \text{ J K}^{-1} \quad H^{\circ}_{\text{f}}[\text{CO}_{2(g)}] = - 394 \text{ kJ mol}^{-1} \quad H^{\circ}_{\text{f}}[\text{CO}_{(g)}] = - 111 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{reaz.}} = H^{\circ}_{\text{f}}[\text{CO}_{2(g)}] - (H^{\circ}_{\text{f}}[\text{CO}_{(g)}] + \frac{1}{2} H^{\circ}_{\text{f}}[\text{O}_{2(g)}]) = - 283 \text{ kJ} \quad \text{La reazione è esotermica}$$

$$\Delta S_{\text{ambiente}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{-\Delta H_{\text{reaz.}}}{T} = \frac{283 \text{ kJ}}{298 \text{ K}} = 0.950 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

Per il II° principio la reazione è spontanea se: $\Delta S_{\text{totale}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} > 0$

$$\Delta S_{\text{totale}} = - 0.0869 \text{ (kJ K}^{-1}\text{)} + 0.950 \text{ (kJ K}^{-1}\text{)} = 0.863 \text{ (kJ K}^{-1}\text{)}$$

La reazione risulta perciò spontanea a 25 °C

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

$$\Delta S_{\text{reazione}} = \sum v_{\text{P}} \cdot S_{\text{Prodotti}}^{\circ} - \sum v_{\text{R}} \cdot S_{\text{Reagenti}}^{\circ}$$
$$\Delta S_{\text{ambiente}} = \frac{-\Delta H_{\text{reaz.}}}{T}$$
$$\Delta S_{\text{totale}} = \Delta S_{\text{reazione}} - \frac{\Delta H_{\text{reazione}}}{T} > 0$$

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

$-T\Delta S$ 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

$$\Delta H_{\text{reazione}} = \sum v_{\text{P}} \cdot \overline{H}_f^{\circ}(\text{Prodotti}) - \sum v_{\text{R}} \cdot \overline{H}_f^{\circ}(\text{Reagenti})$$

$$\Delta S_{\text{reazione}} = \sum v_{\text{P}} \cdot \overline{S}^{\circ}_{\text{Prodotti}} - \sum v_{\text{R}} \cdot \overline{S}^{\circ}_{\text{Reagenti}}$$

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

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

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

$$\overline{G}_f^{\circ}(\text{costituenti elementari}) = \text{zero}$$

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \sum v_{\text{P}} \cdot \overline{G}_f^{\circ}(\text{Prodotti}) - \sum v_{\text{R}} \cdot \overline{G}_f^{\circ}(\text{Reagenti})$$

Tab. — Energia libera molare standard di formazione di alcune specie chimiche dagli elementi
 (ΔG°_f in Kcal/mol ; $p=1\text{ atm}$, $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Specie chimica	ΔG°_f	Specie chimica	ΔG°_f	Specie chimica	ΔG°_f
H_2O (g)	- 54,64	Cu^{2+} (aq)	15,53	Fe^{2+} (aq)	- 20,30
H_2O (l)	- 56,69	N_2O (g)	24,76	CO (g)	- 32,81
HCl (g)	- 22,77	NO (g)	20,72	CO_2 (g)	- 94,26
HCl (aq)	- 31,35	NO_2 (g)	12,39	CCl_4 (g)	- 15,3
HF (g)	- 64,7	N_2O_4 (g)	23,49	CS_2 (g)	- 15,55
HF (aq)	- 66,08	NH_3 (g)	- 3,98	C_6H_6 (g)	30,99
Zn^{2+} (aq)	- 35,19	NH_3 (aq)	- 6,37	SO_2 (g)	- 71,79
HBr (g)	- 12,72	NH_4Cl (aq)	- 48,73	SO_3 (g)	- 88,52
HBr (aq)	- 24,57	Ca^{2+} (aq)	-132,18	$S_2O_3^{2-}$ (aq)	-124
I^- (aq)	- 12,35	$CaCO_3$ (c)	-269,78	$S_4O_6^{2-}$ (aq)	-244,3
Ag^+ (aq)	18,43	$Ca(NO_3)_2$ (aq)	-185,00	H_2S (aq)	- 6,54
AgCl (c)	- 26,22	$CaSO_4$ (c)	-315,56	Pb^{2+} (aq)	- 5,81
Ag_2SO_4 (c)	-147,17	CH_4 (g)	- 12,14	PbO_2 (c)	- 52,34

(g) = gassoso; (l) = liquido; (aq) = soluzione acquosa diluitissima; (c) = cristallino