

Termodinamica

TERMODINAMICA: Studio delle interconversioni tra forme di energia.

TERMODINAMICA CHIMICA o TERMOCHIMICA: Ramo della termodinamica che si occupa dei bilanci energetici relativi a trasformazioni chimiche.

ENERGIA: Capacità di compiere Lavoro o di fornire Calore
(Capacità di apportare un Cambiamento Spontaneo).

$$E_{\text{tot}} = \sum E_i \quad E_i \text{ tipo } i\text{-esimo di Energia}$$

Termodinamica: Sistema, Ambiente, Universo

❑ SISTEMA TERMODINAMICO:

Porzione dell'universo oggetto di studio.

❑ AMBIENTE TERMODINAMICO:

Parte dell'universo esterna al sistema ed

eventualmente in grado di scambiare, con esso, energia e materia.

❑ UNIVERSO TERMODINAMICO:

Insieme di sistema e ambiente.

❑ SISTEMA APERTO:

Sistema in grado di scambiare energia e materia con l'ambiente circostante.



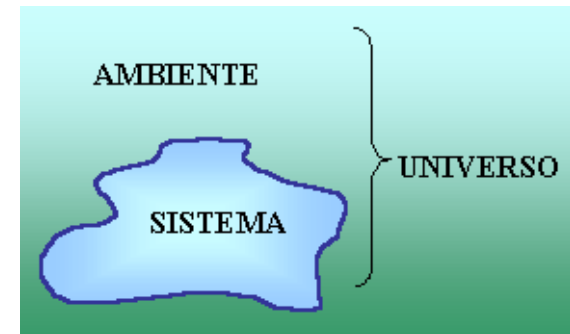
❑ SISTEMA CHIUSO:

Sistema in grado di scambiare energia, ma non materia, con l'ambiente circostante.



❑ SISTEMA ISOLATO:

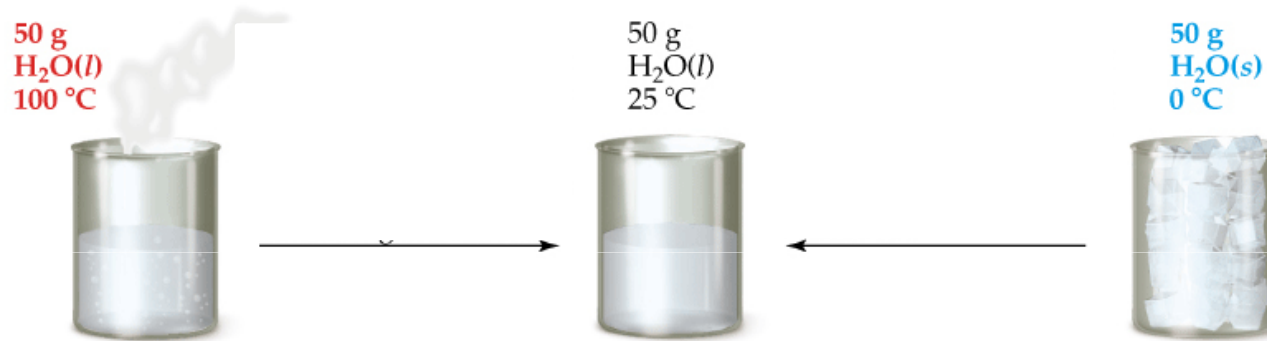
Sistema incapace di scambiare materia ed energia con l'ambiente circostante.



Termodinamica: Altre Definizioni Basilari, I

❑ VARIABILI O FUNZIONI DI STATO:

Grandezze che non dipendono dal cammino di trasformazione o dalla 'storia passata' del sistema, bensì solo dagli stati iniziale e finale dello stesso (e.g. P, V, T, ..).



❑ Variabili di stato di interesse chimico:

Pressione (P), Composizione chimica, Concentrazione ([c]), Temperatura (T).

❑ EQUAZIONE DI STATO (e.g.: $PV = nRT$)

Termodinamica: Altre Definizioni Basilari, II

❑ SISTEMA IN STATO DI EQUILIBRIO TERMODINAMICO:

Un sistema si trova in stato di equilibrio quando le sue variabili di stato hanno valori uniformi e costanti in ogni sua parte.

❑ STATO STANDARD:

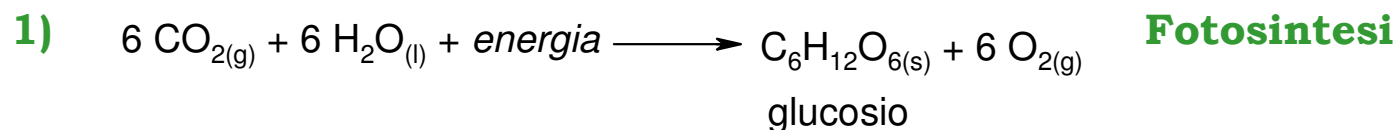
Si definisce stato standard quello di una *sostanza pura* a 1 atm e ad una data temperatura. (Se la temperatura è omessa, si intende *comunemente* $T = 298 \text{ K}$)

Ricordiamo poi $[E] = [\text{kg}][\text{m s}^{-1}]^2 = [\text{J}]$ [unità S.I.]

$[1 \text{ cal}] = [4.184 \text{ J}] =$ quantità di calore (energia) necessaria per aumentare di $1 \text{ }^\circ\text{C}$, da 14.5 a $15.5 \text{ }^\circ\text{C}$, la T di 1 g di acqua pura

Energia “vista” come Reagente o Prodotto di Reazione

Posso visualizzare l'energia di una reazione come reagente (energia assorbita dal sistema) o prodotto (energia rilasciata dal sistema) di una reazione:



Quant'è l'energia di reazione? Proviamo a confrontare con un'energia familiare...

Energia cinetica: $E_K = \frac{1}{2} mv^2$

La velocità media del moto delle ‘particelle’ dipende da

- temperatura
- tipo ‘particelle’
- numero ‘particelle’

E_K di una molecola gassosa a temperatura ambiente (r.t.) $\approx 6 \times 10^{-21}$ J

E_K di una mole di gas a r.t. $\approx 6 \times 10^{-21}$ J $\times 6.023 \times 10^{23}$ mol⁻¹ $\approx 4 \times 10^3$ J mol⁻¹ = 4 kJ

Energie tipiche di reazioni chimiche $10^4 - 10^6$ J $\gg E_K$

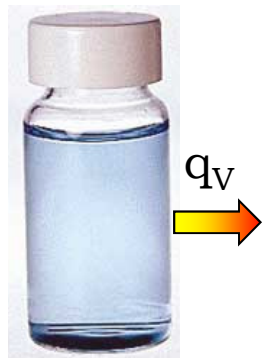
Primo Principio della Termodinamica (Helmholtz 1847, Clausius 1850)

“L’energia interna* (E_{int}) di un SISTEMA ISOLATO è costante”

- E_{int}
- = $E_{int}(T, P, V, [c_i], \dots)$
 - È una proprietà estensiva
 - È una funzione di stato

In un SISTEMA CHIUSO, A VOLUME COSTANTE

$$\Delta E_{int} = q_v$$



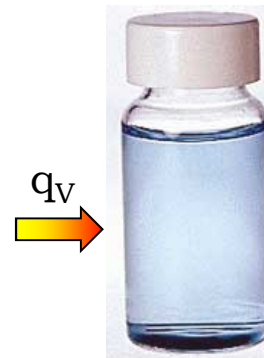
Sistema

CASO 1.

Uscita di calore

E_{int} diminuisce

$$\Delta E_{int} = q_v < 0$$



Sistema

CASO 2.

Ingresso di calore

E_{int} aumenta

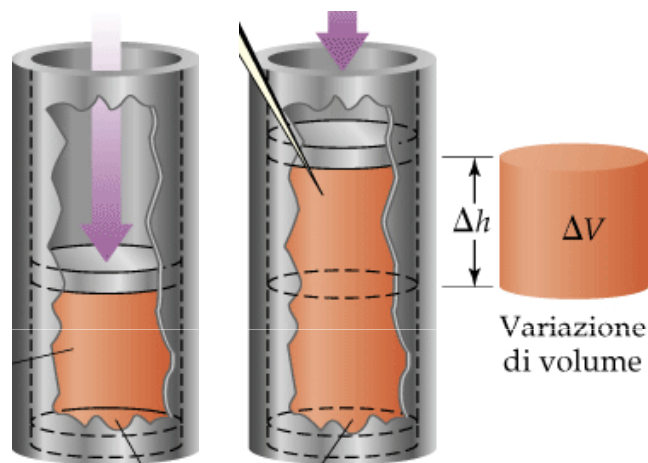
$$\Delta E_{int} = q_v > 0$$

*energia totale di un sistema isolato

In un SISTEMA CHIUSO, A PRESSIONE COSTANTE

E.g. 1: Lavoro (W) di Espansione:

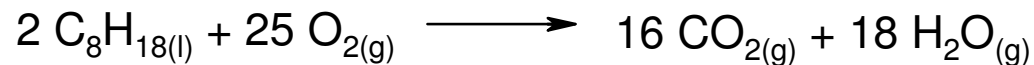
Gas contenuto in un cilindro e compresso da un pistone di area S A PRESSIONE ESTERNA (P) COSTANTE



$$W = F h = (P S) h = P\Delta V$$

E.g. 2: Reazione Chimica

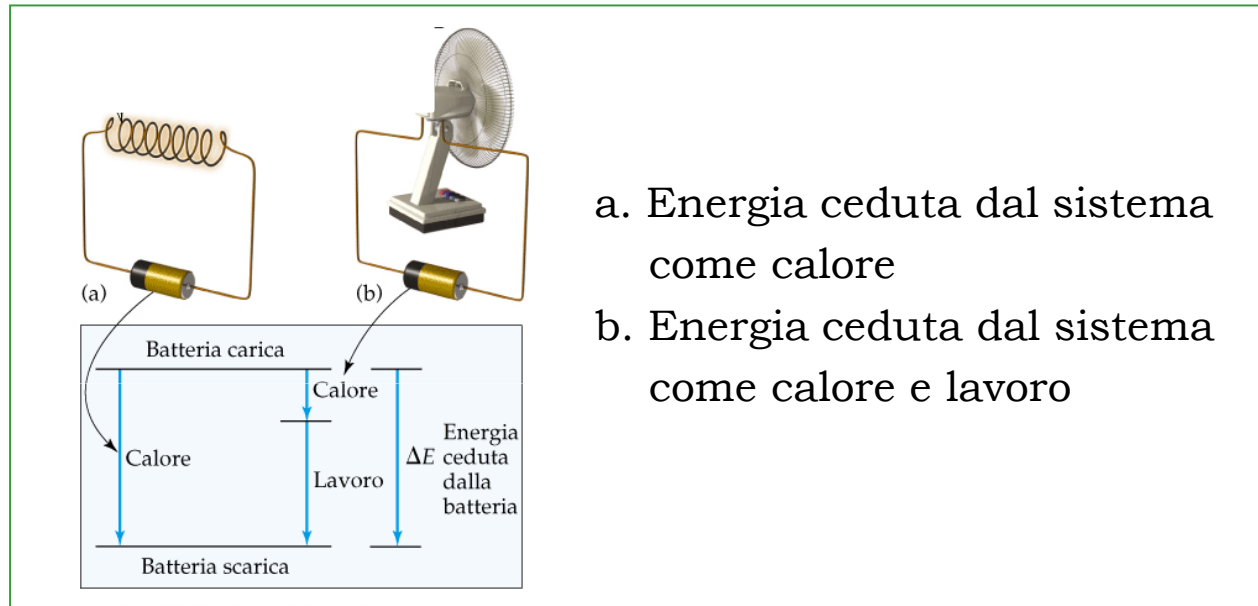
variazione dei volumi molari di reagenti e prodotti



A P ESTERNA COSTANTE, moli gas prodotti \gg moli gas reagenti

In generale, a pressione costante, ΔE_{int} dipende

- dal calore scambiato tra sistema e ambiente
- dal lavoro fatto dal sistema sull'ambiente (o viceversa).



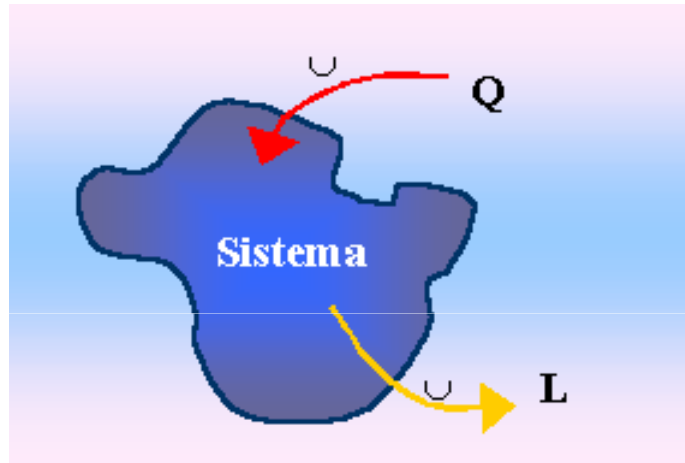
- a. Energia ceduta dal sistema come calore
- b. Energia ceduta dal sistema come calore e lavoro

Ovvero:

$$\Delta E_{\text{int}} = q - w \quad (1)$$

L'equazione (1) è una riformulazione del primo principio della termodinamica: **la quantità di energia totale dell'universo è costante.**

Esiste sempre una direzionalità nel trasferimento di calore, dovuta alla tendenza a distribuire l'energia al numero più elevato possibile di particelle.



Per convenzione:

$q < 0$ calore ceduto dal sistema all'ambiente

$q > 0$ calore ceduto dall'ambiente al sistema

$w > 0$ lavoro fatto dal sistema sull'ambiente

$w < 0$ lavoro fatto dall'ambiente sul sistema

Entalpia e Variazione di Entalpia

ENTALPIA, funzione di stato $\mathbf{H = E + PV}$

VARIAZIONE DI ENTALPIA, funzione di stato $\mathbf{\Delta H = \Delta E + P\Delta V + V\Delta P}$

A P costante $\left. \begin{array}{l} \bullet \Delta P = 0 \\ \bullet \Delta E = q - w \end{array} \right\} \Delta H = q - w + P\Delta V$

Se il lavoro è solo di espansione $w = P\Delta V$

Ne consegue:

In un SISTEMA CHIUSO, A PRESSIONE COSTANTE

$$\mathbf{\Delta H = q_P}$$



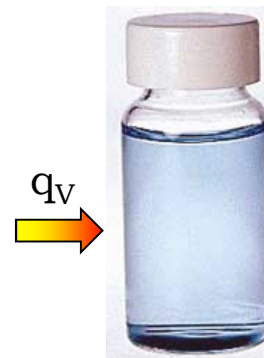
Sistema

CASO 1.

Uscita di calore

H diminuisce

$$\mathbf{\Delta H = q_P < 0}$$



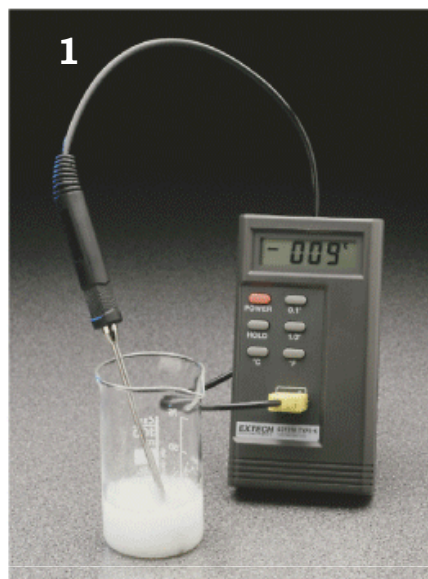
Sistema

CASO 2.

Ingresso di calore

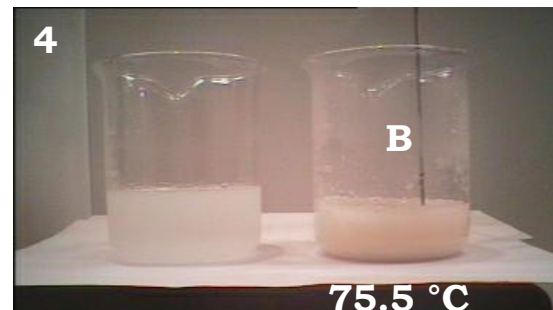
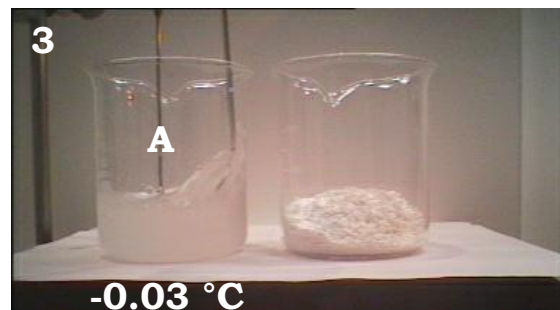
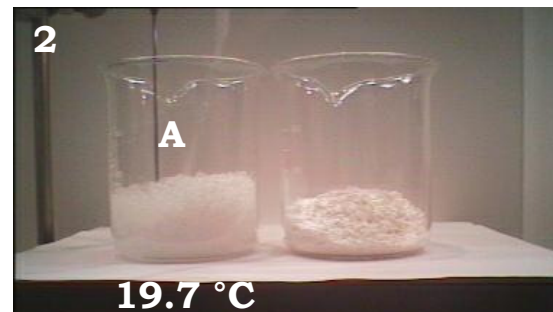
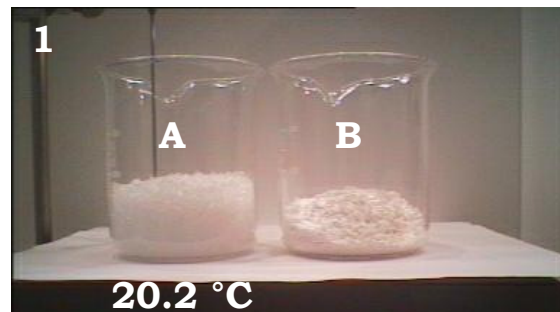
H aumenta

$$\mathbf{\Delta H = q_P > 0}$$



1) Reazione tra NH_4SCN e $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, posti a contatto in soluzione acquosa a temperatura ambiente. La temperatura del sistema si abbassa progressivamente: la reazione è ENDOtermica.

2) Reazione tra polvere di Al e Fe_2O_3 (reazione della termite). La reazione procede vigorosamente con rilascio di calore e formazione di Al_2O_3 e Fe fuso: il processo è ESOTermico.



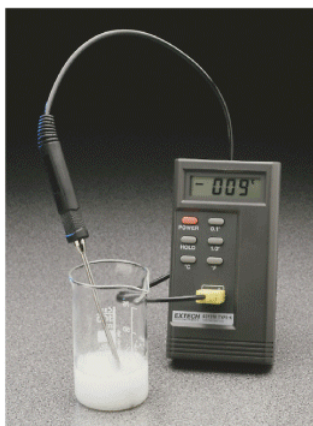
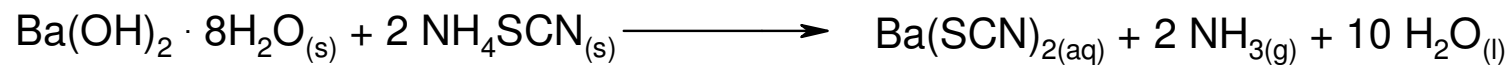
- 1) Beker A = $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; beker B = CaCl_2 anidro
- 2) Aggiunta acqua al beker A: dissoluzione ENDOtermica, decremento della T
- 3) Prosegue la dissoluzione, i.e. il decremento termico
- 4) Aggiunta acqua al beker B: dissoluzione ESOTermica, incremento della T

Critério di Spontaneità delle Reazioni Chimiche (Berthelot - Thompson 1848)

“Sono spontanee le reazioni esotermiche”

FALSO

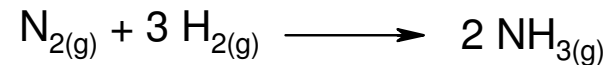
E.g.:



è spontanea MA
ha $\Delta H > 0$, *i.e.* assorbe calore

Di Quanto Differiscono Energia Interna ed Entalpia?

Si consideri la reazione di sintesi dell'ammoniaca
in condizioni normali ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 0 \text{ °C}$):



$$\Delta v = 2 - 1 - 3 = -2 \text{ mol}$$

$$\Delta V = -2 \text{ mol} \times 22,41 \text{ L mol}^{-1} = -45 \text{ L}$$

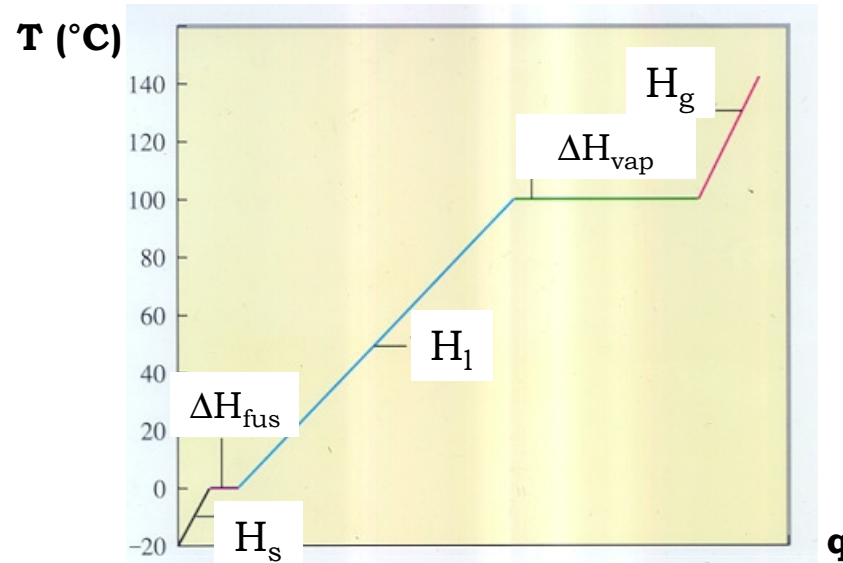
$$P\Delta V = -45 \text{ L atm} \times 101 \text{ J (L atm)}^{-1} = -4,5 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = -45,5 \text{ kJ} = \Delta E + P\Delta V = -41 - 4,5 \text{ kJ}$$

Generalizzando,

a P atmosferica, $P\Delta V$ è tipicamente $\approx 1-5\%$ di ΔE

Entalpie delle Transizioni di Stato



Curva di riscaldamento dell'acqua

Si definiscono:

H_s = Entalpia dello stato solido

H_l = Entalpia dello stato liquido

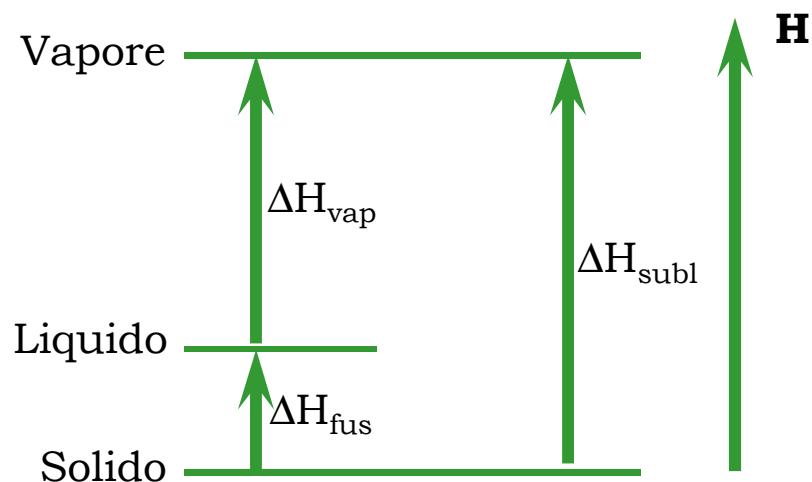
H_g = Entalpia dello stato vapore

ΔH_{fus} = Entalpia di fusione $\Delta H_{solidif}$ = Entalpia di solidificazione

ΔH_{vap} = Entalpia di evaporazione ΔH_{cond} = Entalpia di condensazione

ΔH_{subl} = Entalpia di sublimazione $\Delta H_{deposiz}$ = Entalpia di deposizione

E.g.:



Per H₂O (kJ mol⁻¹)

ΔH_{fus}	$= H_l - H_s$	$= +6,0$
$\Delta H_{\text{solidif}}$	$= H_s - H_l = -\Delta H_{\text{fus}}$	$= -6,0$
ΔH_{vap}	$= H_g - H_l$	$= +40,7$
ΔH_{cond}	$= H_l - H_g = -\Delta H_{\text{vap}}$	$= -40,7$
ΔH_{subl}	$= H_g - H_s = H_g - H_l + H_l - H_s = \Delta H_{\text{vap}} + \Delta H_{\text{fus}}$	$= +46,7$
$\Delta H_{\text{deposiz}}$	$= H_s - H_g = H_s - H_l + H_l - H_g = -\Delta H_{\text{fus}} - \Delta H_{\text{vap}}$	$= -46,7$

Entalpia e variazioni di entalpia sono funzioni di stato, ovvero

$$\Delta H = H_{\text{finale}} - H_{\text{iniziale}}$$

$$\Delta H_{\text{trasformazione inversa}} = - \Delta H_{\text{trasformazione diretta}}$$

Entalpie delle Trasformazioni Chimiche

Si consideri la generica reazione $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

Si definisce ENTALPIA DI REAZIONE, ΔH_{Reaz} , la differenza tra le entalpie dei prodotti e quelle dei reagenti, ciascuna moltiplicata per il suo coefficiente stechiometrico:

$$\Delta H_{\text{Reaz}} = \sum_i c_i H_i(\text{Prodotti}) - \sum_i c_i H_i(\text{Reagenti}) = cH(C) + dH(D) - aH(A) - bH(B)$$

$$\Delta H_{\text{Reaz inversa}} = - \Delta H_{\text{Reaz diretta}}$$

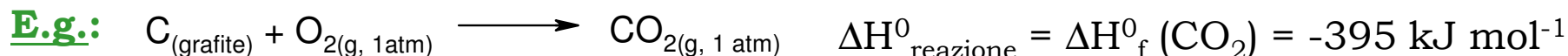
Si definisce ENTALPIA STANDARD DI REAZIONE, $\Delta H^\circ_{\text{Reaz}}$, l'entalpia di reazione qualora reagenti e prodotti si trovino nei loro stati standard:

$$\Delta H^\circ_{\text{Reaz}} = \sum_i c_i H^\circ_i(\text{Prodotti}) - \sum_i c_i H^\circ_i(\text{Reagenti}) = cH^\circ(C) + dH^\circ(D) - aH^\circ(A) - bH^\circ(B)$$

Si definisce ENTALPIA STANDARD DI FORMAZIONE, ΔH°_f , l'entalpia della *reazione di sintesi* di un composto a partire dagli elementi nella loro forma stabile a 1 atm e a una data temperatura.

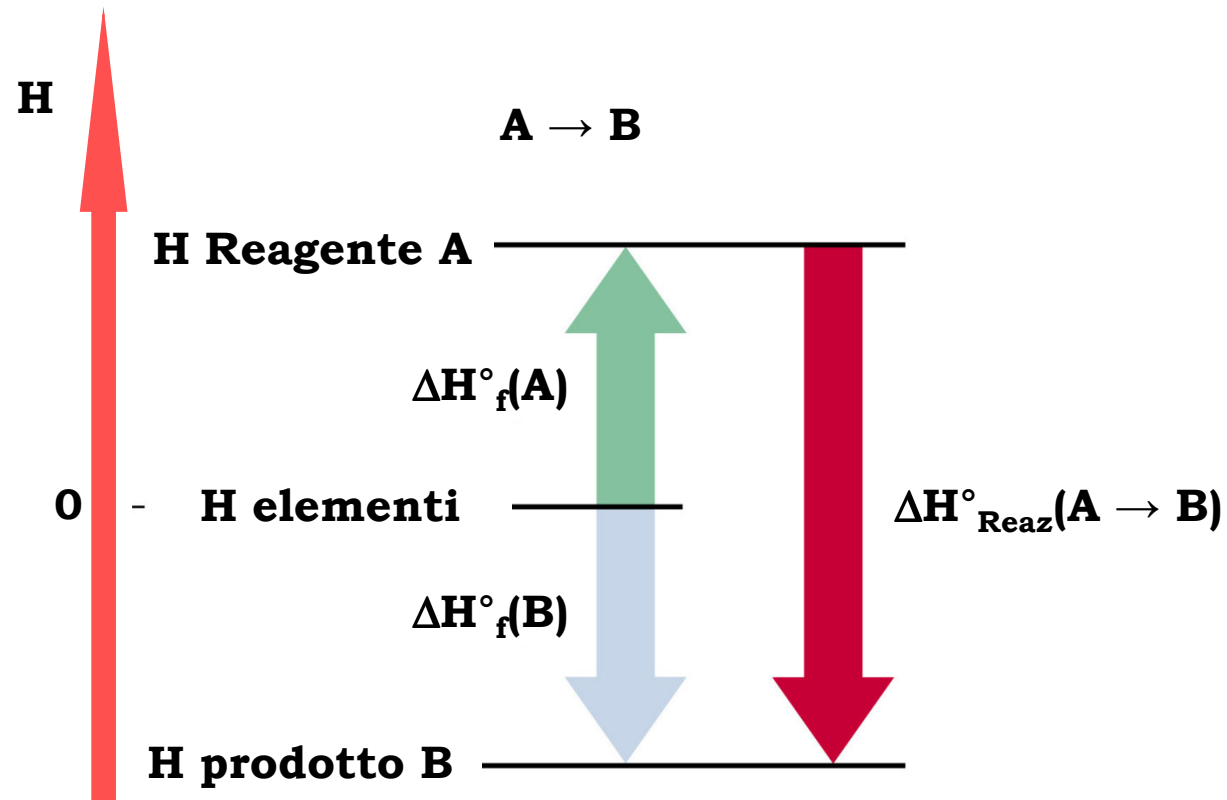
$$\Delta H^\circ_f (\text{elemento allo stato standard}) = 0$$

$$\text{Per convenzione } H^\circ(\text{elemento}) = 0$$

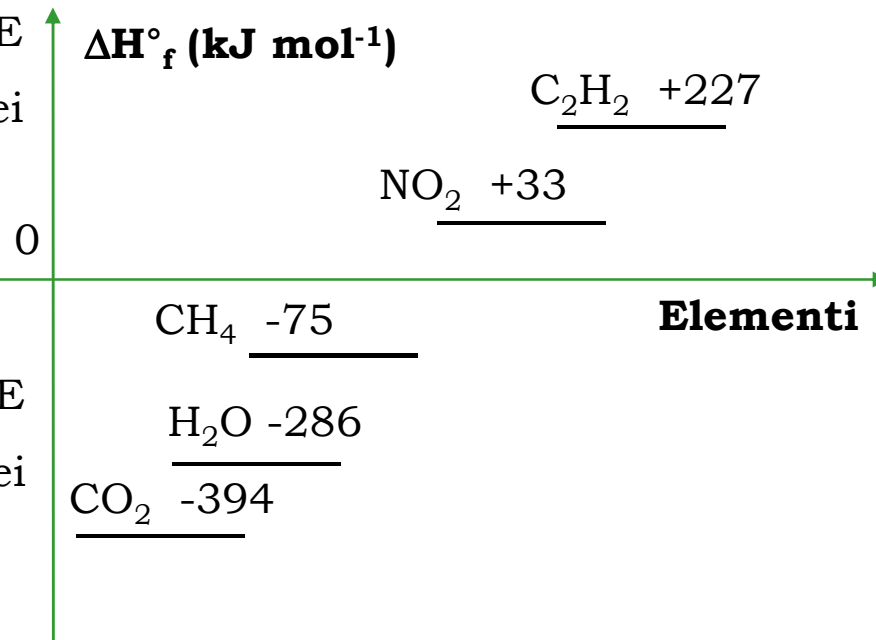


Inoltre, per la generica reazione $aA + bB \longrightarrow cC + dD$ l'entalpia di reazione standard ($\Delta H^\circ_{\text{Reaz}}$) è la differenza tra le entalpie standard di formazione (ΔH°_f) dei prodotti e le entalpie standard di formazione dei reagenti, ciascuna moltiplicata per l'opportuno coefficiente stechiometrico:

$$\Delta H^\circ_{\text{Reaz}} = \sum_i c_i \Delta H^\circ_f(\text{prodotto } i) - \sum_i c_i \Delta H^\circ_f(\text{reagente } i)$$



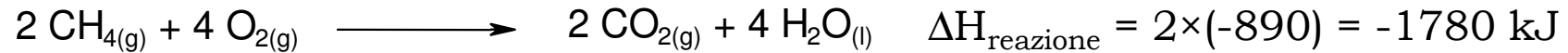
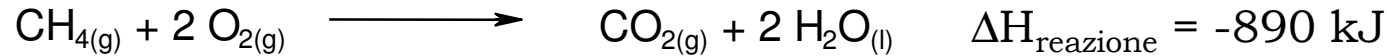
Si definiscono TERMODINAMICAMENTE
INSTABILI rispetto agli elementi quei
composti che hanno $\Delta H^\circ_f > 0$



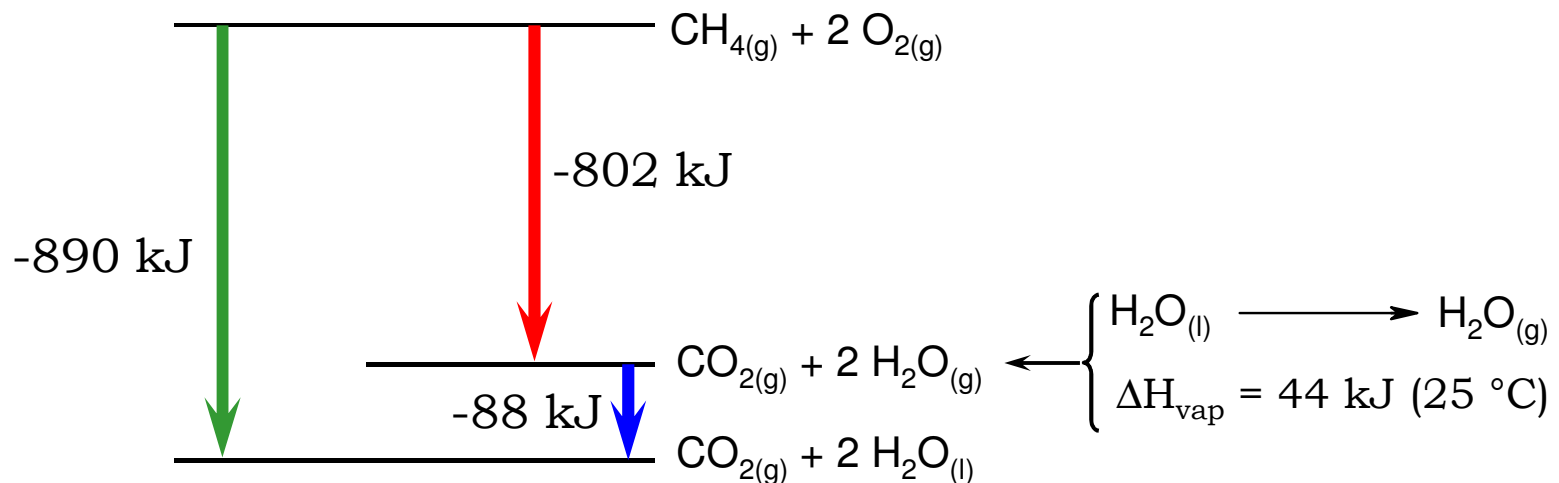
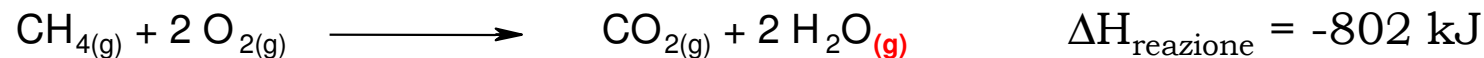
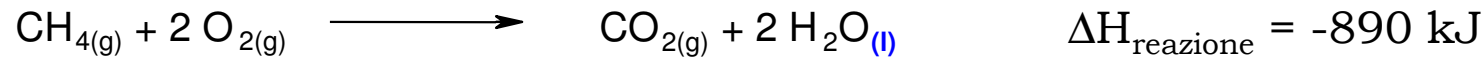
Si definiscono TERMODINAMICAMENTE
STABILI rispetto agli elementi quei
composti che hanno $\Delta H^\circ_f < 0$

Entalpie di Reazione: Alcune Considerazioni

1: Data una reazione a cui è associata ΔH_{Reaz} , n volte la reazione ha $\Delta H = n \Delta H_{\text{Reaz}}$



2: L'entalpia di reazione dipende dallo stato fisico di reagenti e prodotti



Legge di Hess

“L'entalpia di una reazione che può essere scomposta in più reazioni parziali è pari alla somma delle entalpie delle singole reazioni parziali”

E.g.:

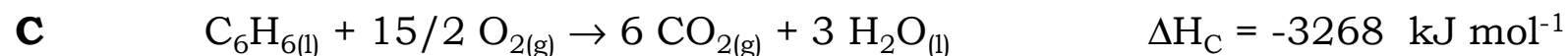
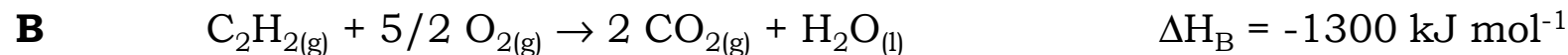


$$\Delta H^0(\text{a}) = \Delta H^0(\text{b}) + \Delta H^0(\text{c})$$

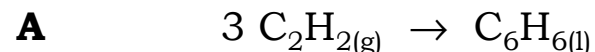
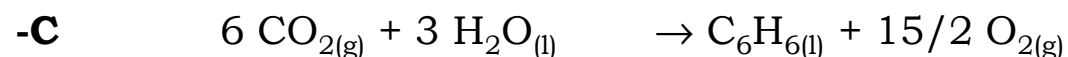
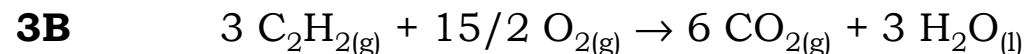
Applicazioni della Legge di Hess: Entalpie di Combustione

Legge di Hess e conoscenza delle entalpie delle reazioni di combustione (*i.e.* reazioni di un composto con ossigeno, con trasformazione di C, N e H ivi contenuti in $\text{CO}_{2(\text{g})}$, $\text{N}_{2(\text{g})}$ e $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$, rispettivamente) permettono di stimare, *e.g.*, la stabilità di un composto o l'entalpia, non misurabile, di una reazione.

Lo si voglia verificare stimando la trasformazione dell'acetilene in benzene



Reazione A = 3B - C

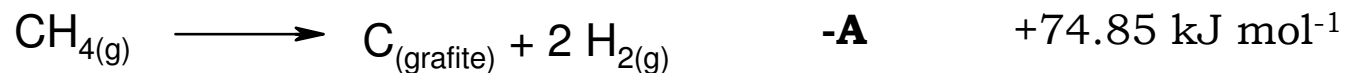
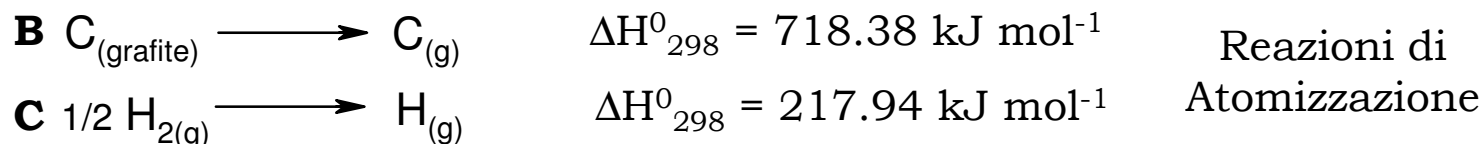
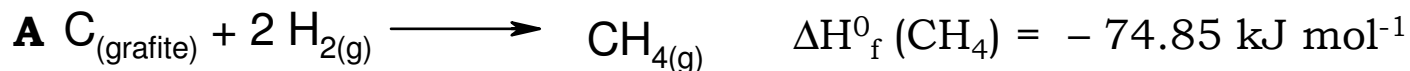


$$\Delta H_{\text{A}} = 3 \Delta H_{\text{B}} - \Delta H_{\text{C}} = 3 (-1300) - (-3268) = -3900 + 3268 \text{ kJ mol}^{-1}$$

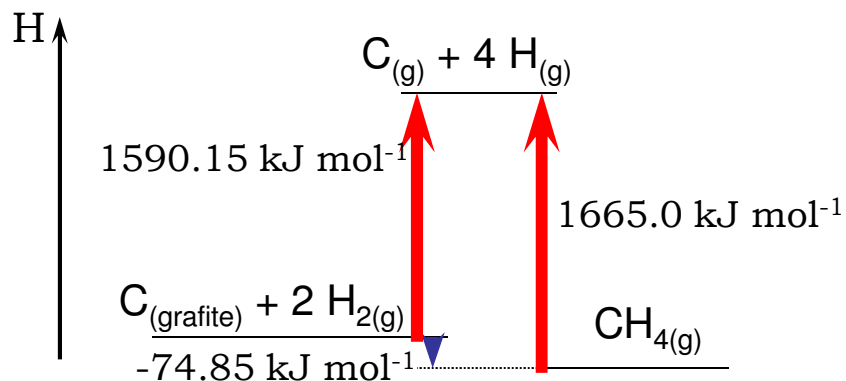
$$\Delta H_{\text{A}} = -532 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Applicazioni della Legge di Hess: Entalpie ed Energie di Legame

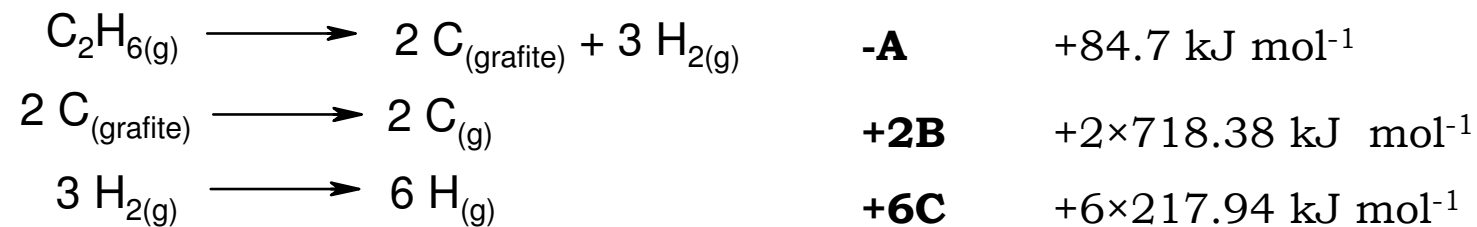
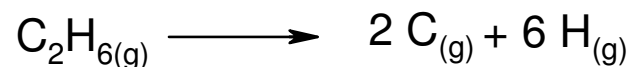
Energie del legame C-H: metano, 4 legami C-H equivalenti $\text{CH}_{4(g)} \longrightarrow \text{C}_{(g)} + 4 \text{H}_{(g)}$



Energia media del legame C-H = $1665/4 = 416 \text{ kJ mol}^{-1}$



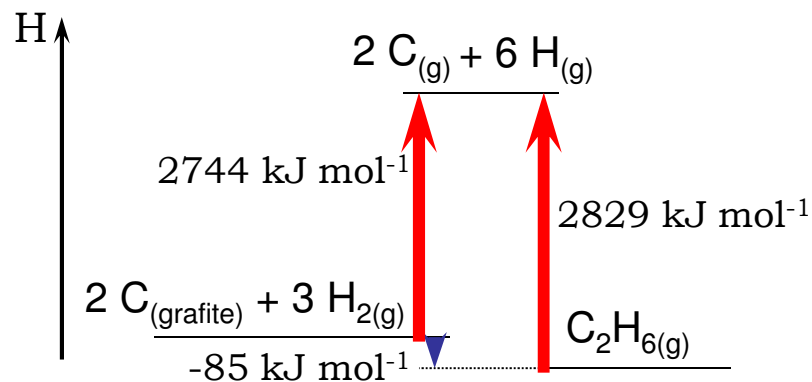
Energie del legame C-C: etano, 1 legame C-C e 6 legami C-H equivalenti



1 legame C-C + 6 legami C-H = 2829 kJ mol⁻¹

1 legame C-C = 2829 - 6 × (416) = 333 kJ mol⁻¹

Energia del legame C-C = 333 kJ mol⁻¹



Entalpia: Alcuni Punti Fermi

- ❑ Quando, a pressione costante, il calore viene trasferito dal sistema verso l'ambiente la trasformazione è esotermica.
- ❑ Quando, a pressione costante, il calore viene trasferito dall'ambiente al sistema, la trasformazione è endotermica.
- ❑ Per trasformazioni (*e.g.* transizioni di fase, reazioni..) opposte il valore di variazione di entalpia è numericamente identico, ma ha segno opposto.
- ❑ La variazione di entalpia è una grandezza estensiva, ovvero è proporzionale alla quantità di materia che si trasforma.
- ❑ La variazione di entalpia è sempre associata a un'equazione di reazione bilanciata che definisce la trasformazione in esame: i coefficienti dell'equazione sono legati alla quantità, in moli, di materia trasformatasi, *i.e.* alla variazione di entalpia.

Trasformazioni Spontanee

a) DIFFUSIONE DELLA MATERIA: espansione irreversibile di un gas

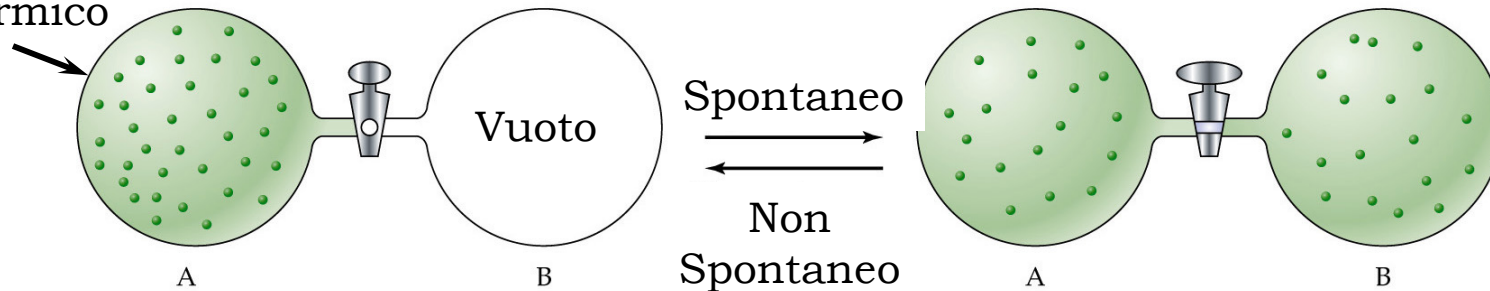
$$\Delta T = 0;$$

$$q = 0;$$

$$w = 0;$$

$$\Delta E = 0$$

Isolamento
Termico



□ 1 particella E inizialmente nel pallone A; a rubinetto aperto, la particella trascorrerà mediamente metà del proprio tempo in ogni pallone, *i.e.* avrà probabilità pari a $(1/2)^1$ di trovarsi nel pallone A.

□ 1 particella E e 1 particella F inizialmente nel pallone A; a rubinetto aperto, esistono 4 situazioni equiprobabili: *i)* entrambe le particelle si trovano nel pallone A; *ii)* entrambe le particelle si trovano nel pallone B; *iii)* E si trova nel pallone A e F nel pallone B; *iv)* E si trova nel pallone B e F nel pallone A. La probabilità che entrambe si trovino nel pallone A è pari a $(1/2)^2$.

□ n particelle inizialmente nel pallone A; a rubinetto aperto, la probabilità che si trovino tutte nel pallone A è pari a $(1/2)^n$.

b) DIFFUSIONE DELL'ENERGIA:

Passaggio di calore (spontaneo) da un corpo caldo ad uno freddo.

- ❑ Due particelle A e B, tali che A possieda 2 unità di energia. Dopo un urto elastico, possono verificarsi, equiprobabili, 3 situazioni: *i)* A possiede 2 unità di energia; *ii)* B possiede 2 unità di energia; *iii)* A e B possiedono 1 unità di energia ciascuna.
- ❑ Quattro particelle A, B, C, e D, tali che A e B posseggano 1 unità di energia ciascuna. Dopo un urto elastico tra loro, possono verificarsi 10 situazioni equiprobabili, di cui solo 3 [*i)*, *ii)* e *iii)* del caso precedente] hanno energia soltanto su A e B.
- ❑ Più elevato il numero di particelle che urtano, minore la probabilità che, dopo l'urto, l'energia resti confinata sulle particelle che la possedevano inizialmente.

SISTEMI DI NON EQUILIBRIO  SISTEMI DI EQUILIBRIO

Mediante

- ❖ Aumento del disordine delle particelle
- ❖ Aumento della distribuzione dell'energia tra le particelle

Secondo Principio della Termodinamica (Thompson, Clausius, Boltzmann)

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA:

“Esiste una funzione di stato chiamata Entropia (S) tale che:

- in un processo **irreversibile**, l'Entropia dell'Universo **umenta**
- in un processo **reversibile**, l'Entropia dell'Universo rimane **costante**”

Ovvero:

$$\Delta S_{\text{Universo}} \geq 0$$

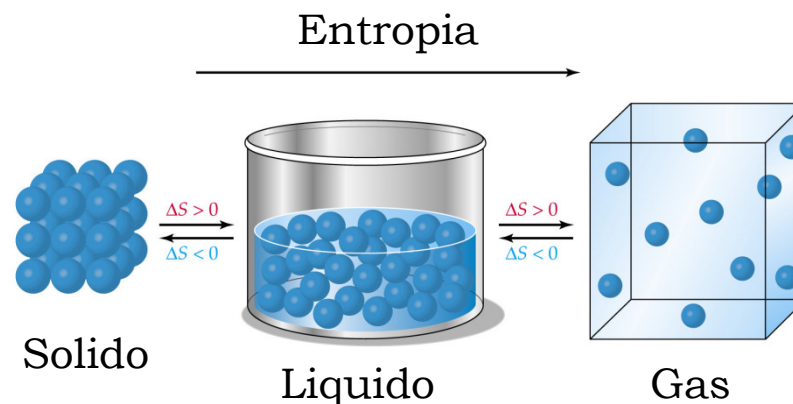
COROLLARIO AL SECONDO PRINCIPIO:

“**In un sistema isolato, $\Delta S_{\text{totale}} \geq 0$** ”

Ne consegue:

1. Nessun processo che diminuisce l'entropia di un sistema può avvenire senza aiuto esterno.
2. Se forniamo sufficiente energia, possiamo far avvenire una reazione anche se l'entropia *del sistema (non dell'universo)* decresce.

ENTROPIA \approx possibilità di distribuire la stessa energia in microstati equivalenti,
spesso associata intuitivamente al DISORDINE



1) $S(\text{solido}) < S(\text{liquido}) < S(\text{gas})$

	Na_(s)	Br_{2(l)}	I_{2(s)}	H₂O_(l)	CH₃OH_(l)	} $\Delta S^\circ \approx 100$ u.e.
u.e.	51.0	152.3	117.0	69.9	127.0	
In fase gas	153.6	245.4	260.6	188.7	236.0	

2) $S(\text{solido, liquido}) < S(\text{soluzione})$

	CH₃OH_(l)	HCOOH_(l)	NaCl_(s)
u.e.	127.0	129	72.4
In acqua	132.0	164	115.4

3) $S(\text{gas}) > S(\text{gas in soluzione})$

	CH₃OH_(g)	HCOOH_(g)	HCl_(g)
u.e.	236.0	251	186.7
In acqua	132.3	164	55.2

Variazioni di Entropia nell'Ambiente, I

1



Sistema

- **Processo Esotermico**

Uscita di Calore dal Sistema

$$\Delta H_{\text{Sistema}} = q_P < 0$$

- **S_{Ambiente} Aumenta**

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

2



Sistema

- **Processo Endotermico**

Ingresso di Calore nel Sistema

$$\Delta H_{\text{Sistema}} = q_P > 0$$

- **S_{Ambiente} Diminuisce**

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

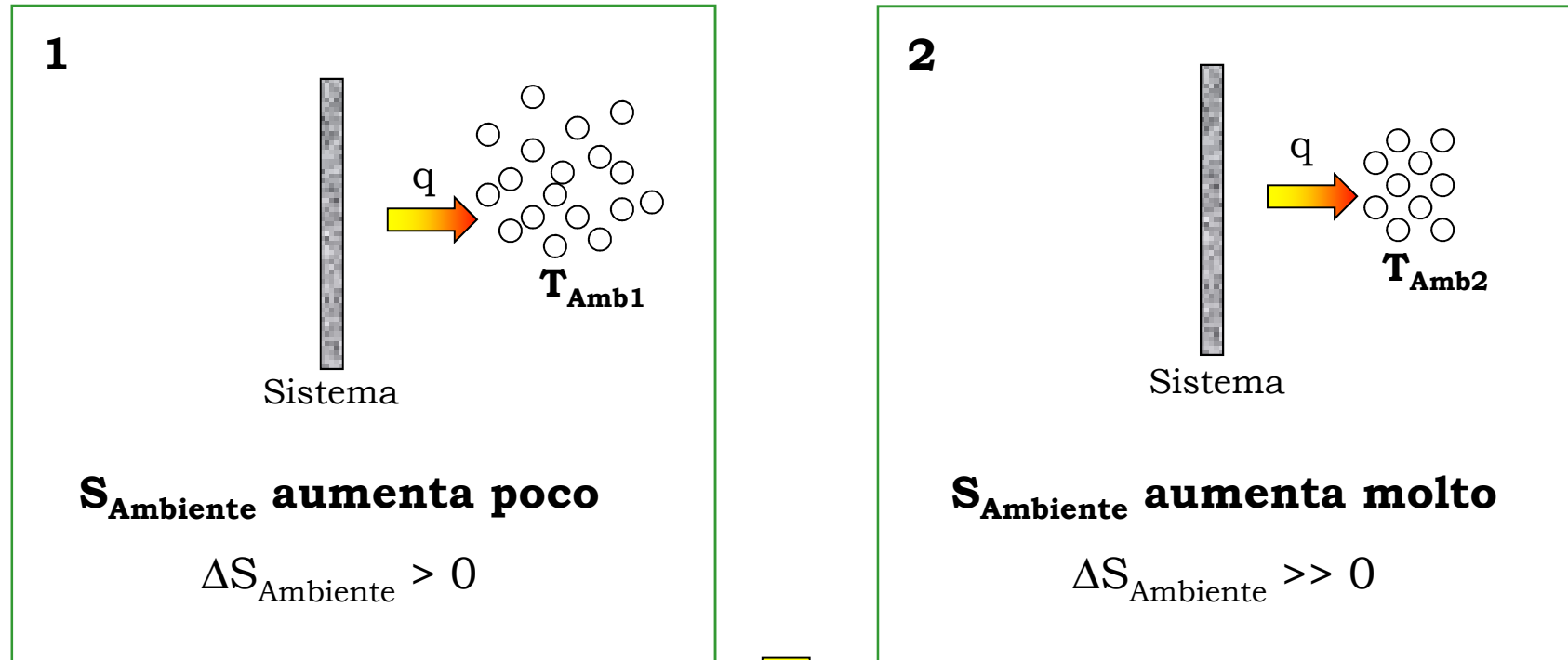
Intuitivamente



$$\Delta S_{\text{Ambiente}} \propto -\Delta H_{\text{Sistema}}$$

Variazioni di Entropia nell'Ambiente, I

Consideriamo due situazioni tali che $T_{\text{Amb1}} > T_{\text{Amb2}}$



Intuitivamente



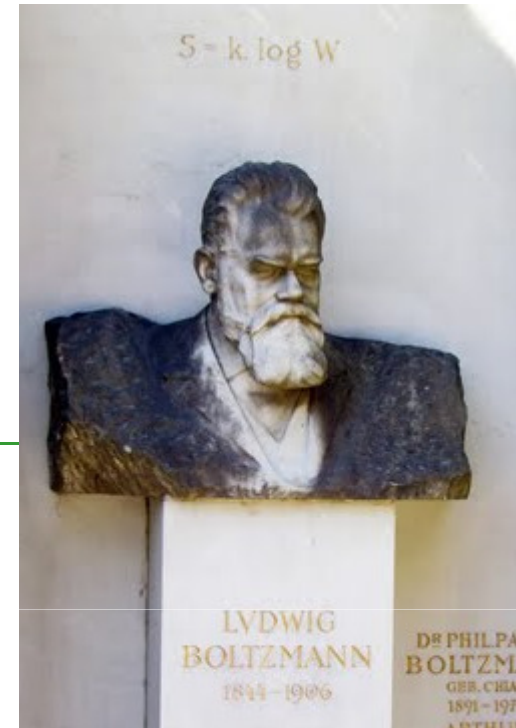
$$\Delta S_{\text{Ambiente}} \propto 1/T_{\text{Ambiente}}$$

1) In TERMINI CLASSICI, $\Delta S = \int \mathbf{dq}_{\text{rev}}/T$

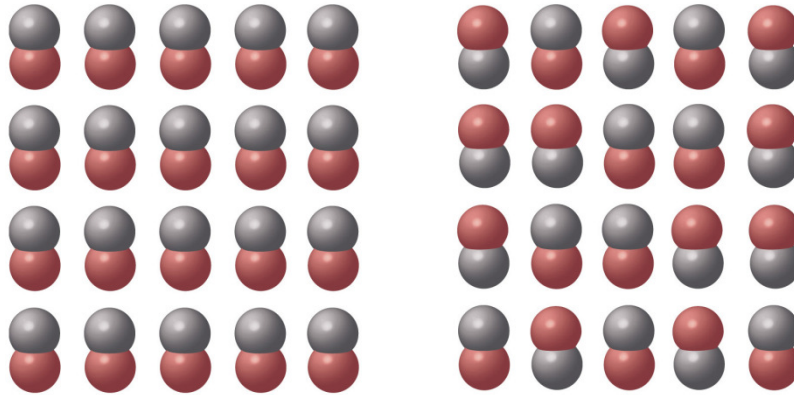
2) In TERMINI STATISTICI, $S = k \ln(\omega)$

con $k = R/N_{\text{AV}} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

ω = numero di modi diversi, ma isoenergetici,
in cui si può realizzare l'ordine a livello microscopico



E.g.:



(a)

(b)

Ipotetico cristallo contenente 20 molecole di CO. In (a), le molecole sono disposte in modo ordinato “testa-coda”. In (b), sono distribuite in uno dei 220 modi in cui è possibile ottenere la struttura disordinata.

Terzo Principio della Termodinamica

TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA:

“L’entropia di un solido cristallino perfetto, allo zero assoluto, è zero”

$$\text{Ovvero: } \lim_{(T \rightarrow 0)} \mathbf{S} = \mathbf{0}$$

Se $\lim_{(T \rightarrow 0)} (k \ln \omega) = k \lim_{(T \rightarrow 0)} (\ln \omega)$ allora $\omega \rightarrow 1$

$\omega = 1$: lo stato fondamentale è sempre *non degenero*

COROLLARIO AL TERZO PRINCIPIO:

“L’entropia molare standard a 298 K (S°_{298}) è diversa da 0 anche per gli elementi (per i quali $H^\circ_{298} = 0$)”

ENTROPIA MOLARE STANDARD, S°_T :

Si definisce entropia molare standard di una sostanza l’entropia di una mole di tale sostanza, pura, alla pressione di 1 atm e a una data temperatura [1 u.e. = 1 J K⁻¹ = 4,184 cal K⁻¹]

Trasformazioni Spontanee nei Sistemi non Isolati

1. Per definizione $\Delta S_{\text{Universo}} = (\Delta S_{\text{Sistema}} + \Delta S_{\text{Ambiente}}) \geq 0$

2. A temperatura e pressione costanti, si ha, dalla definizione di entalpia:

$$q_P = \Delta H_{\text{Sistema}} = -\Delta H_{\text{Ambiente}}$$

3. Inoltre, per quanto visto prima:

$$\Delta S_{\text{Ambiente}} = \Delta H_{\text{Ambiente}}/T = -\Delta H_{\text{Sistema}}/T$$

4. Da cui:

$$\Delta S_{\text{Universo}} = \Delta S_{\text{Ambiente}} + \Delta S_{\text{Sistema}} = -\Delta H_{\text{Sistema}}/T + \Delta S_{\text{Sistema}}$$

$$-T\Delta S_{\text{Universo}} = \Delta H_{\text{Sistema}} - T\Delta S_{\text{Sistema}}$$

5. Si definisce **Energia Libera di Gibbs del sistema** la grandezza

$$\mathbf{G = H - TS = E + PV - TS}$$

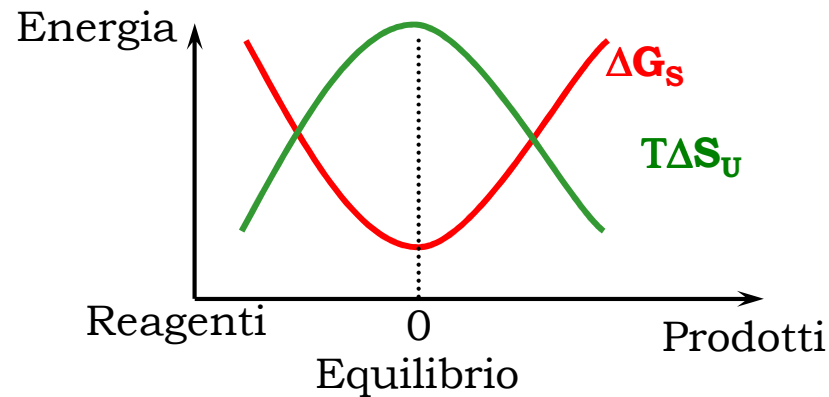
6. $\Delta G_{\text{Sistema}} = \Delta H_{\text{Sistema}} - T\Delta S_{\text{Sistema}} - S\Delta T_{\text{Sistema}}$

$$\text{Per } T = \text{cost} \quad \Delta G_{\text{Sistema}} = \Delta H_{\text{Sistema}} - T\Delta S_{\text{Sistema}} = -T\Delta S_{\text{Universo}}$$

Quindi, $\Delta S_{\text{Universo}} \geq 0$ si traduce in $\Delta G_{\text{Sistema}} \leq 0$

Quando il Sistema è una Reazione Chimica

PROCESSO SPONTANEO: $\Delta S_{\text{Universo}} > 0$ e $\Delta G_{\text{Reazione}} < 0$

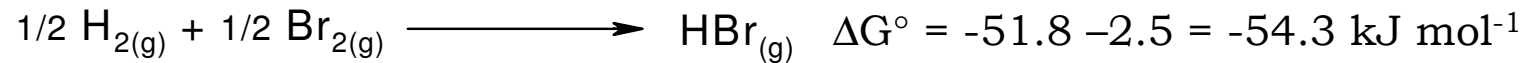


$$\Delta G_{\text{Reazione}} = \Delta H_{\text{Reazione}} - T\Delta S_{\text{Reazione}}$$

A T ambiente predomina ΔH

A T elevata predomina ΔS

1) Reazioni esotermiche disordinanti: $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$



2) Reazioni endotermiche disordinanti: $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$



3) Reazioni esotermiche ordinanti: $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$



4) Reazioni endotermiche ordinanti: $\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$



Energie Libere delle Trasformazioni Chimiche

Si consideri la generica reazione $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

Si definisce ENERGIA LIBERA DI REAZIONE, ΔG_{Reaz} , la differenza tra le energie libere dei prodotti e quelle dei reagenti, ciascuna moltiplicata per il proprio coefficiente stechiometrico:

$$\Delta G_{\text{Reaz}} = \sum_i c_i G_i(\text{Prodotti}) - \sum_i c_i G_i(\text{Reagenti}) = cG(C) + dG(D) - aG(A) - bG(B)$$

$$\Delta G_{\text{Reaz inversa}} = - \Delta G_{\text{Reaz diretta}}$$

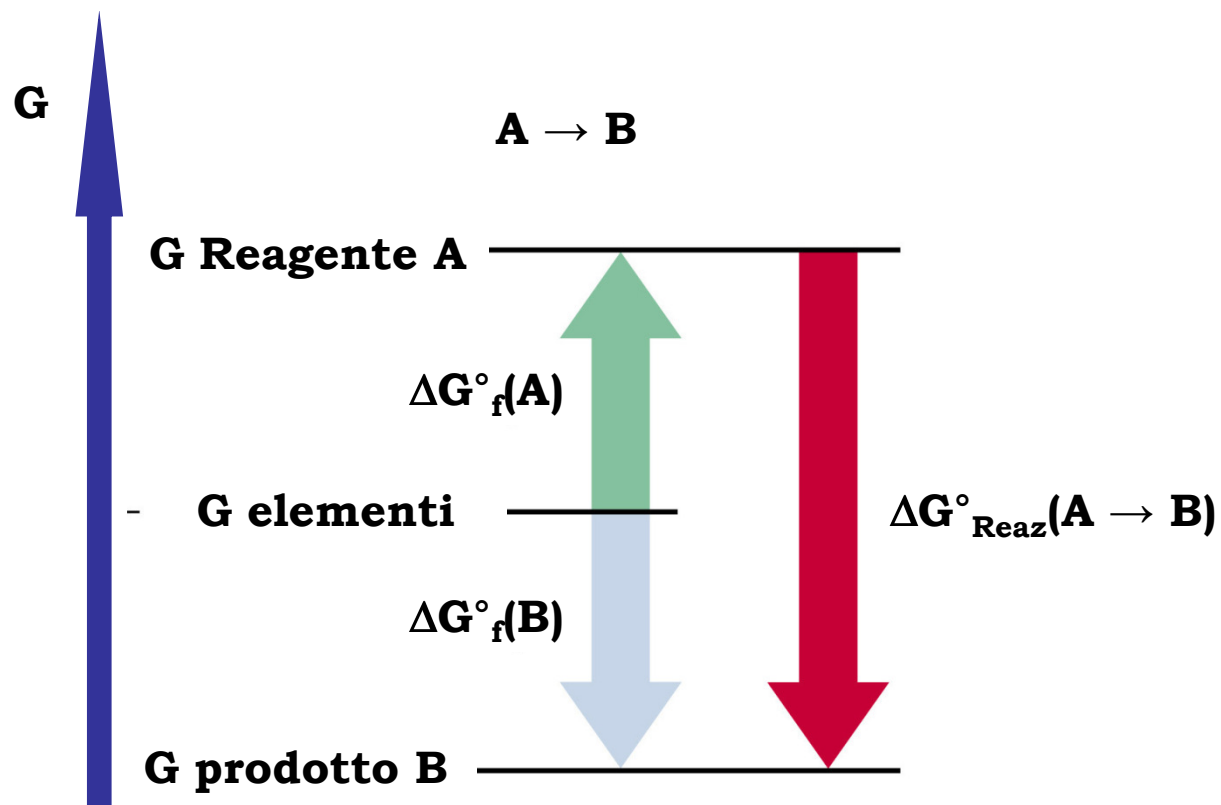
Si definisce ENERGIA LIBERA STANDARD DI REAZIONE, $\Delta G^\circ_{\text{Reaz}}$, l'energia libera di reazione qualora i reagenti si trovino nei loro stati standard e si trasformino nei prodotti, anch'essi nei loro stati standard

$$\Delta G^\circ_{\text{Reaz}} = \sum_i c_i G_i^\circ(\text{Prodotti}) - \sum_i c_i G_i^\circ(\text{Reagenti}) = dG^\circ(D) + cG^\circ(C) - aG^\circ(A) - bG^\circ(B)$$

Si definisce ENERGIA LIBERA STANDARD DI FORMAZIONE, ΔG°_f , l'energia libera standard della *reazione di sintesi* di un composto a partire dagli elementi nello loro stato stabile alla pressione di 1 atm e ad una data temperatura.

Inoltre, per la generica reazione $aA + bB \longrightarrow cC + dD$ l'energia libera standard di reazione, $\Delta G^\circ_{\text{Reaz}}$, è la differenza tra le energie libere standard di formazione (ΔG°_f) dei prodotti e le energie libere standard di formazione dei reagenti, ciascuna moltiplicata per l'opportuno coefficiente stechiometrico:

$$\Delta G^\circ_{\text{Reaz}} = \sum_i c_i \Delta G^\circ_f(\text{prodotti}) - \sum_i c_i \Delta G^\circ_f(\text{reagenti})$$



Digressione: a come Attività Chimica

La concentrazione molare di una specie C all'equilibrio in una soluzione non coincide necessariamente con quella iniziale posta in soluzione (talvolta detta concentrazione analitica o formale, [C]). Ciò è dovuto a fenomeni quali dissociazione, disproporzionamento...

Inoltre, qualunque azione, sul soluto C, da parte del solvente, di altri soluti eventualmente presenti, (o di C stesso, se in concentrazione elevata), ha la possibilità di alterare la concentrazione analitica [C]. Nasce così l'esigenza di introdurre il parametro attività chimica (a) che tenga conto di tali fenomeni.

In generale, per la specie C:

$$a_c = \gamma_c [C]$$

Ove γ_c è il coefficiente di attività. Per soluzione diluite, si ammette $\gamma_c = 1$.

Ricordiamo:

Si definisce stato standard quello di una *sostanza pura* alla pressione di 1 atm e a una data temperatura (se la temperatura è omessa, si intende *comunemente* 298 K).

Sostanza	Stato Standard	Attività
Gas, puro o in miscela	Pressione parziale del gas 1 atm	$a_i = \gamma p_i$
Solido o liquido puro	Solido o liquido puro	$a = 1$
Solvente in soluzione diluita	Solvente puro	$a \approx 1$
Soluto	Soluzione 1M del soluto	$a_j = \gamma [c_j]$

- In situazioni **non ideali** (basse T, alte P, alte c):
 $a \neq p, a \neq c$
 $a = \gamma p, a = \gamma c$
 $\gamma =$ coefficiente di attività

- In situazioni **ideali**: $\gamma = 1.0$

1. Si consideri la generica reazione $r R + s S \longrightarrow t T + u U$

A cui associare $\Delta G_{\text{Reaz}} = tG(T) + uG(U) - rG(R) - sG(S)$

2. Si può dimostrare che: $G(R) = G^\circ(R) + RT \ln a(R)$

$$G(S) = G^\circ(S) + RT \ln a(S)$$

$$G(T) = G^\circ(T) + RT \ln a(T)$$

$$G(U) = G^\circ(U) + RT \ln a(U)$$

3. Da un lucido precedente: $\Delta G^\circ_{\text{Reaz}} = tG^\circ(T) + uG^\circ(U) - rG^\circ(R) - sG^\circ(S)$

4. Si definisce **Q = Quoziente di Reazione** = $[a(T)]^t [a(U)]^u / [a(R)]^r [a(S)]^s$

Da cui **$\Delta G_{\text{Reaz}} = \Delta G^\circ_{\text{Reaz}} + RT \ln Q$**

5. All'equilibrio $\Delta S_{\text{Univ}} = 0$ e $\Delta G_{\text{Reaz}} = 0$

Da cui **$\Delta G^\circ = - RT \ln Q_{\text{eq}}$**

6. Inoltre, R costante, T costante e (a T costante) ΔG° costante

Da cui **$Q_{\text{eq}} = \text{costante} = K_{\text{eq}}$ Costante Termodinamica di Equilibrio**

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_{\text{eq}}$$

$$K_{\text{eq}} = \exp [-\Delta G^\circ / RT]$$