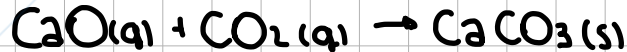


- => sistema perfettamente ordinato  $\rightarrow W=1$   
 $\rightarrow S=0 \rightarrow$  valore minimo che posso raggiungere
- $\rightarrow$  posso comunque usare l'associazione entropia/disordine per descrivere come un sistema si evolve

esempio

In condizioni standard l'ossido di calcio e l'anidride carbonica reagiscono spontaneamente per dare carbonato di calcio. La reazione è endotermica o esotermica?

risoluzione



- spontaneità'  $\Delta S_{\text{TOT}} = \Delta S_{\text{SIST}} + \Delta S_{\text{AMB}} > 0$
- si consumano molecole in fase gassosa per formare un composto solido  
 $\rightarrow$  passo dal disordine all'ordine  $\Rightarrow$  entropia del sistema diminuisce  
 $\Delta S_{\text{SIST}} < 0$
- per avere  $\Delta S_{\text{TOT}} > 0$  deve aumentare l'entropia dell'ambiente  
 $\Delta S_{\text{AMB}} > 0$   
 $\rightarrow \Delta S_{\text{AMB}}$  aumenta solo se riceve calore  
 $\rightarrow$  sistema dà calore all'ambiente  $\Rightarrow$  esotermica ( $\Delta E < 0$ )

## parte 5

### TERZO PRINCIPIO

$\rightarrow$  ne esistono diverse formulazioni

1 Nerst - Simon  $\rightarrow$  fu una delle prime

Non esiste alcun processo che permetta di ridurre completamente a zero l'entropia di un sistema in un numero finito di operazioni o passaggi.

2 Lewis e Randall

se l'entropia di ogni elemento allo stato cristallino viene assunta uguale a zero alla temperatura dello zero assoluto, ogni sostanza ha un'entropia positiva finita. Tale entropia può diventare uguale a zero allo zero assoluto e lo diventa effettivamente se la sostanza è un cristallo perfetto.

3 simbolica

L'entropia di un cristallo perfetto allo zero assoluto è nulla.

limite assoluto

- $\Rightarrow$  significato fisico  $\rightarrow$  esiste uno "zero" dell'entropia al di sotto del quale non posso scendere  
 $\rightarrow$  perciò posso valutarla anche in termini assoluti (diversamente da  $\Delta U$  e  $\Delta H$ )

- il terzo principio permette di definire un'entropia assoluta per ogni sostanza
  - ↳ nella realtà è impossibile avere  $S=0$ , perché non avrò mai  $T=0K$ . Inoltre il moto vibrazionale non si annulla neanche con  $T=0K$

come calcolo l'entropia assoluta?

- opero in condizioni di quasi equilibrio

$$dS_{TOT} = dS + dS_{AMB} = 0$$

$$dS_{AMB} = - \frac{dq_{rev}}{T} \quad dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

- Otengo  $S$  alla temperatura  $T$  dall'integral

$$S_T - S_{T=0} = \int_{T=0}^{T=T} \frac{dq_{rev}}{T}$$

- per il terzo principio pongo  $S_{T=0}=0$ , quindi

$$S_T = \int_{T=0}^{T=T} \frac{dq_{rev}}{T}$$

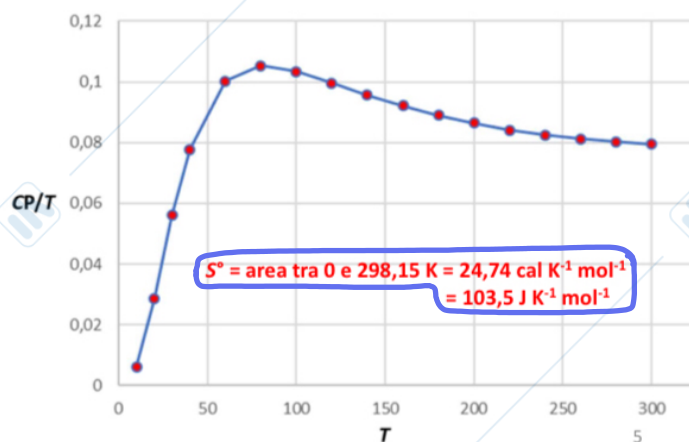
- se opero a  $P$  costante

$$S_T = \int_{T=0}^{T=T} \frac{C_p}{T} dT$$

## MISURA SPERIMENTALE S ASSOLUTA

- misuro il calore necessario da fornire a una nota quantità di sostanza per innalzare di poco la temperatura
- divido il calore per la temperatura → ottengo la capacità termica
  - ↳ divido ancora per le moli della sostanza → ottengo il calore specifico  $C_p$
- riporto sul grafico il rapporto  $C_p/T$  in funzione di  $T$

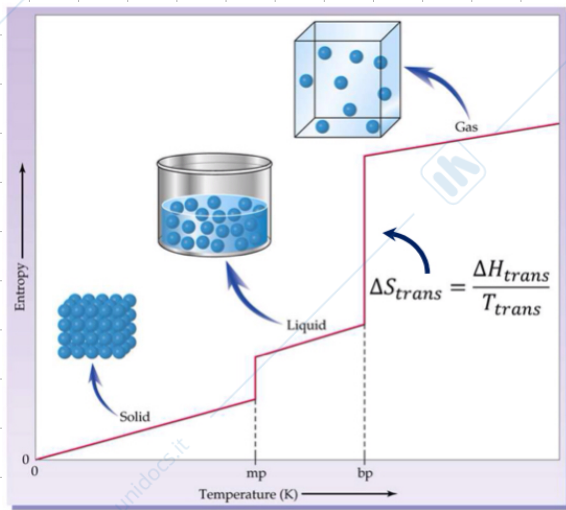
Dati sperimentali			
T(K)	q(cal)	→ $C_p(\text{cal/mol}\cdot\text{K})$	→ $C_p/T$
10	0,122	0,061	0,006
20	2,293	0,572	0,029
30	10,116	1,682	0,056
40	24,924	3,108	0,078
60	72,317	6,012	0,100
80	135,155	8,427	0,105
100	207,296	10,34	0,103
120	287,488	11,95	0,100
140	376,100	13,4	0,096
160	472,811	14,74	0,092
180	578,103	16,02	0,089
200	692,857	17,28	0,086
220	816,834	18,52	0,084
240	952,679	19,8	0,083
260	1101,916	21,14	0,081
280	1261,898	22,48	0,080
300	1433,830	23,84	0,079



entropia standard molare  $S^\circ$  → riferita a 1 mole di sostanza allo stato standard

## entropia assoluta con una transizione di fase

→ transizione di fase (T costante) = variazione di entropia del sistema  
 ↳ la curva che rappresenta  $S$  vs  $T$  ha un andamento continuo, ma ha brusche discontinuità alle  $T$  delle transizioni



dato che le transizioni di fase avvengono all'equilibrio e, generalmente, a  $P$  costante ( $\Delta H = Q_{rev}$ ), l'entropia diventa:

$$\Delta S_{TRANS} = \frac{\Delta H_{TRANS}}{T_{TRANS}}$$

## ENTROPIA delle REAZIONI CHIMICHE

data una reazione chimica, se sono note le entropie di prodotti e reagenti:

$$\Delta S^\circ = \sum_{\text{prodotti}} m S^\circ_{\text{PROD}} - \sum_{\text{reagenti}} n S^\circ_{\text{REAG}} \rightarrow m \text{ e } n \text{ sono i coefficienti stechiometrici}$$

esempio



$$S^\circ \quad 92,9 \quad \quad 38,2 \quad \quad 213,7$$

$$\Delta S^\circ = 213,7 + 38,2 - 92,2 = 159,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

entropia = indicatore della direzione delle reazioni chimiche

$$\rightarrow \Delta S_{TOT} = \Delta S_{SIST} + \Delta S_{AMB}$$

Per il secondo principio, per avere un processo spontaneo:

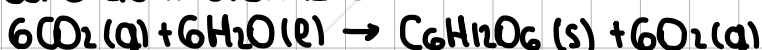
$$\Delta S_{TOT} = \Delta S_{SIST} + \Delta S_{AMB} > 0$$

↳ tramite il segno di  $\Delta S_{TOT}$  stabilisco la direzione nella quale la reazione procede spontaneamente

- $\Delta S_{SIST}$  lo ricavo dalle entropie standard di reagenti e prodotti
- $\Delta S_{AMB}$  lo ricavo generalmente dai calori di formazione a partire dagli elementi

ESEMPIO

stabilire se la reazione tra  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  per formare glucosio è spontanea in condizioni standard



- uso i calori di formazione di reagenti e prodotti per ricavare la quantità di calore messa in gioco

$$\Delta H^\circ = [-1274,45 + 6 \cdot 0] - [6 \cdot (-393,51) + 6 \cdot (-285,84)] = 2801,65 \cdot 10^3 \text{ J}$$

↳ calore che il sistema assorbe dall'ambiente

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{\Delta H}{T} = \frac{2801,65 \cdot 10^3 \text{ J}}{298,15 \text{ K}} = -9396 \text{ J K}^{-1}$$

- calcolo  $\Delta S_{\text{sist}}$  usando i valori  $^{\circ}$  tabulati

$$[212 + 6(205,02)] - [6(213,64) + 6(69,94)] = -259 \text{ J K}^{-1}$$

- calcolo  $\Delta S_{\text{TOT}}$

$$\Delta S_{\text{TOT}} = -259 + (-9396) = -9655 < 0 \Rightarrow \text{non è spontanea}$$

## CONSIDERAZIONI

→ è sbagliato pensare che un processo spontaneo porta per forza a un aumento di entropia del sistema → accade solo se il **sistema è isolato**

↳ esempio: fusione del ghiaccio → spontaneo

↳ aumento di entropia e di disordine

↳ anche il processo inverso è spontaneo

↳ il disordine però diminuisce

questo NON viola il secondo principio

NON devo considerare il sistema come isolato.

→ l'acqua gela in un ambiente freddo

↳ il sistema cede calore all'ambiente

diminuiscono entropia e disordine del sistema, ma quelli dell'ambiente aumentano

il secondo principio è quindi soddisfatto, perché  $\Delta S_{\text{TOT}} > 0$

vedi spunti di riflessione sulle slide (alla fine)

## parte 6

## ENERGIA LIBERA di GIBBS

→ individuare la direzione spontanea tramite l'entropia ha un limite

non si può prescindere dalle trasformazioni che avvengono nell'ambiente

→ nuova funzione termodinamica che permette di svincolare il destino del sistema da quello dell'ambiente

↳ energia libera di Gibbs (G)

→ come la definisco?

osservo se il processo avviene a T e P costanti

↳ energia scambiata solo sotto forma di calore, quindi

$$\Delta S_{\text{TOT}} = \Delta S_{\text{amb}} + \Delta S_{\text{sist}} = \Delta S_{\text{sist}} + \left(-\frac{\Delta H}{T}\right)$$

da cui :  $T\Delta S_{TOT} = T\Delta S - \Delta H$

- per avere una reazione spontanea:  $T\Delta S - \Delta H > 0$

è il valore max  
di energia che posso  
ricavare dal sistema a seguito  
del suo sviluppo spontaneo

è una energia  
come  $T\Delta S_{TOT}$

perciò la definisco come  
energia libera

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow$  è la variazione

$$G = H - TS$$

osservazione:

$$T\Delta S_{TOT} = T\Delta S - \Delta H = -\Delta G$$

→ dato che per il secondo principio per un processo spontaneo  $\Delta S_{TOT} > 0$

si ha che:

- procede spontaneamente nel verso scritto se  $\Delta G < 0$
- con  $\Delta G = 0$  sono in una condizione di equilibrio
- procede spontaneamente nel verso opposto se  $\Delta G > 0$

→ funzione di stato analoga per valutare la spontaneità di trasformazioni a T e U costanti

↳ Energia libera di Helmholtz (A)

$$A = U - TS$$

→ definire  $T\Delta S_{TOT} = -\Delta G$  assicura che la situazione di equilibrio corrisponda ad un minimo di energia

↳ se non ci fosse il cambio di segno nell'uguaglianza, la condizione di equilibrio sarebbe un massimo

↳ andrebbe contro al comune senso fisico

→  $\Delta G$  è la somma di un contributo entalpico e uno entropico

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

entalpia

entropia

di conseguenza una reazione è tanto più favorita quanto più

↳ è esotermica  $\Rightarrow \Delta H < 0$

↳ è positiva la variazione di entropia  $\Rightarrow \Delta S > 0$

→ il segno di  $\Delta G$  è determinato da

1 segno di  $\Delta H$  nel caso di reazioni fortemente esotermiche o endotermiche ( $\Delta H$  molto grandi)

2 segno e valore assoluto di  $T\Delta S$  nel caso di reazioni debolmente

esotermiche o endotermiche ( $\Delta H$  piccolo).

↳ queste reazioni possono comunque essere spontanee

se  $\Delta S > 0$  e  $T\Delta S > \Delta H$

↳ è importante la  $T$  a cui si opera → al suo aumentare aumenta anche il contenuto entropico

$\Delta S^\circ$	
$\Delta H^\circ < 0$ $\Delta S^\circ > 0$	$\Delta H^\circ > 0$ $\Delta S^\circ > 0$
Spontanea a ogni temperatura	Spontanea ad alta temperatura
$\Delta H^\circ$	
$\Delta H^\circ < 0$ $\Delta S^\circ < 0$	$\Delta H^\circ > 0$ $\Delta S^\circ < 0$
Spontanea a bassa temperatura	Mai spontanea
Esotermica	Endotermica

← riassunto caratteristiche descritte

→ anche di  $\Delta G$  sono definite e tabulate le variazioni in condizioni standard

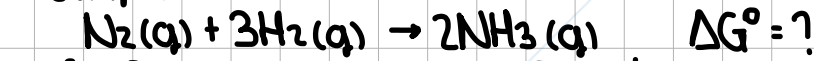
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

**RICORDA**

$$\Delta H^\circ = \sum \text{prodotti } n \Delta H^\circ_{\text{prod}} - \sum \text{reagenti } n \Delta H^\circ_{\text{reag}}$$

$$\Delta S^\circ = \sum \text{prodotti } n \Delta S^\circ_{\text{prod}} - \sum \text{reagenti } n \Delta S^\circ_{\text{reag}}$$

**esempio**



$\Delta H^\circ_f$	0	0	-45,9	KJ
$S^\circ$	191,5	130,6	193	J/K

$$\Delta H^\circ = 2 \times (-45,9) = -91,8 \text{ KJ}$$

$$\Delta S^\circ = 2 \times (193) - [191,5 + 3 \times 130,6] = -197 \text{ J/K}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -91,8 \text{ KJ} - 298\text{K} (197 \times 10^{-3} \text{ KJ/K}) = 33,1 \text{ KJ}$$

→  $\Delta G^\circ$  calcolato con  $p = 1 \text{ atm}$

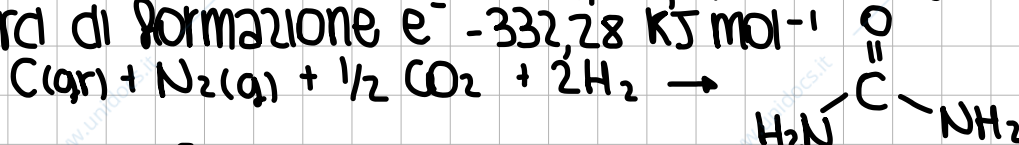
→  $\Delta G^\circ_f$  = variazione di energia libera della reazione in cui una mole di sostanza si forma a partire dagli elementi costituenti nel loro stato standard ( $p = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

• la calcolo facilmente se ho noti  $\Delta H^\circ_f$  e  $\Delta S^\circ_f$

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

**esempio**

calcolare l'energia libera di formazione dell'urea a partire dagli elementi, sapendo che l'entropia standard degli elementi (in  $\text{J K}^{-1}$ ) è:  $\text{C}(\text{gr}) = 5,69$ ,  $\text{N}_2(\text{g}) = 191,49$ ,  $\text{O}_2(\text{g}) = 205,03$ ,  $\text{H}_2(\text{g}) = 130,59$  e che quella dell'urea solida è 104,60, mentre la sua entalpia standard di formazione è  $-332,28 \text{ KJ mol}^{-1}$



$$\Delta S^\circ_f = 104,60 - [5,69 + 191,49 + 102,52 + 261,1] = -456,28 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ_f = -332,28 - [298 \times (-456,28)] = -196,92 \text{ KJ mol}^{-1}$$

- I valori di  $\Delta G_f^\circ$  per le principali sostanze sono tabulati e permettono di calcolare  $\Delta G^\circ$  di una qualsiasi reazione:

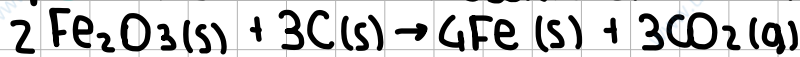
$$\Delta G^\circ = \sum_{\text{prodotti}} n \Delta G_f^\circ - \sum_{\text{reagenti}} m \Delta G_f^\circ$$

- la  $\Delta G_f^\circ$  di un elemento la ponco uguale a zero, come nel caso delle entalpie standard

## EFFETTO della TEMPERATURA

- l'energia libera dipende dalla temperatura
  - ↳  $\Delta G$  diminuisce all'aumentare della temperatura →  $T$  è un termine negativo
  - ↳ una reazione non favorita a una certa  $T$ , può diventare a  $T$  maggiori

esempio: riduzione dell'ossido di Fe(III) con carbonio



per la quale  $\Delta_r H^\circ = +467,9 \text{ kJ}$  e  $\Delta_r S^\circ = +560,3 \text{ J K}^{-1}$  è fortemente sfavorita a  $T$  ambiente, quando:

$$\Delta_r G^\circ = 467,9 - (298)(0,560) = +300,8 \text{ kJ}$$

come individuo la  $T$  al di sopra della quale diventa spontanea?

- individuo il punto di minimo della funzione  $\Delta_r G^\circ$  vs  $T$  dato dalla condizione  $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = 0$
- ricavo  $T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{468}{0,56} = 836 \text{ K}$  o  $563^\circ \text{C}$

## DIPENDENZA da P e T

- come opero se non mi trovo in condizioni standard?

a esplicito la dipendenza di  $\Delta_r G$  da  $T$  e  $P$

$$G = H - TS \rightarrow G = U + PV - TS$$

$$H = U + PV$$

b calcolo la variazione infinitesima di  $G$

$$dG = dU + d(PV) - d(TS) = dU + PdV + VdP - Tds - SdT \quad (1)$$

- se opero in condizioni reversibili:

$$dS_{\text{sist}} + dS_{\text{amb}} = dS_{\text{sist}} - dq/T = 0$$

$$dS = dq/dT \text{ e } TdS = dq$$

$$dU = dq + dw \text{ (primo principio)}$$

- se il lavoro è unicamente meccanico ( $dw = -PdV$ )

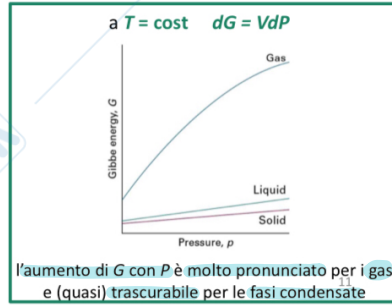
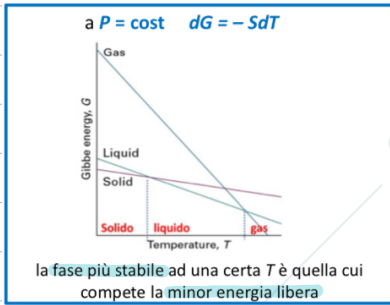
$$dU = Tds - PdV$$

- sostituisco nella (1) ⇒  $dG = Tds - PdV + PdV - Tds - SdT$

⇒ ottengo una equazione fondamentale della termodinamica

$$dG = VdP - SdT$$

- dato che  $V$  e  $S$  sono sempre positivi, deduco che  $G$  aumenta all'aumentare di  $P$  e diminuisce all'aumentare di  $T$
- poiché, data una qualsiasi sostanza si ha sempre che  $S_{gas} \gg S_{liquido} > S_{solido}$  e  $V_{gas} \gg V_{liquido} > V_{solido}$ , si verifica che



- a  $T$  costante  $dG = VdP - SdT$  si riduce a:  
 $dG = VdP$
- con una variazione di pressione da  $P_1$  a  $P_2$ :

$$\int_{P_1}^{P_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} VdP$$

- per un gas ideale  $V = nRT/P$ , quindi

$$\int_{P_1}^{P_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} \frac{nRT}{P} dP ; G_{P_2} - G_{P_1} = \Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

- ▷ se  $P_1 = 1 \text{ atm}$  (pressione standard) allora  $G_{P_1} \equiv G^\circ$  e ponendo genericamente  $G_{P_2} = G$  ottengo

$$G = G^\circ + nRT \ln P$$

- processo isobaro ( $dP = 0$ )

$$\left( \frac{dG}{dT} \right)_P = -S$$

- processo isoterma ( $dT = 0$ )

$$\left( \frac{dG}{dP} \right)_T = V$$

## parte 2

### MISCELE e SOLUZIONI

- energia libera di Gibbs → spontaneità delle reazioni  
 ↳ descrive il comportamento di miscele e soluzioni

- soluzioni costituite da due componenti → solvente + 1 soluto  
 → osservo gli effetti che l'aggiunta del soluto (B) ha sulla tensione di vapore del solvente (A)



ovvero sulla pressione che il suo vapore esercita sulla soluzione a una data  $T$  in condizioni di equilibrio