

Processi spontanei

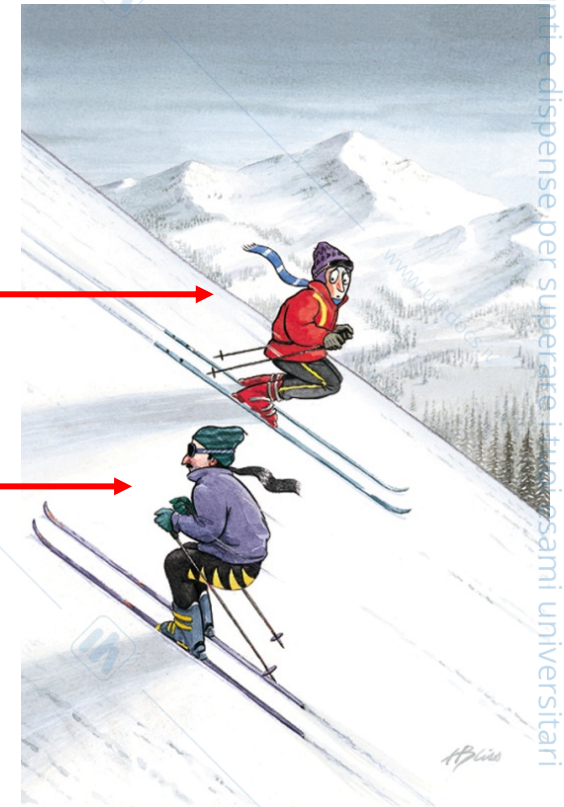
Una **reazione spontanea** avviene senza intervento esterno in opportune condizioni.

Una reazione è **non spontanea** se non avviene senza un intervento esterno in opportune condizioni.

In generale, processi che avvengono spontaneamente in una direzione non sono spontanei nella direzione opposta nelle stesse condizioni

spontaneo

non spontaneo

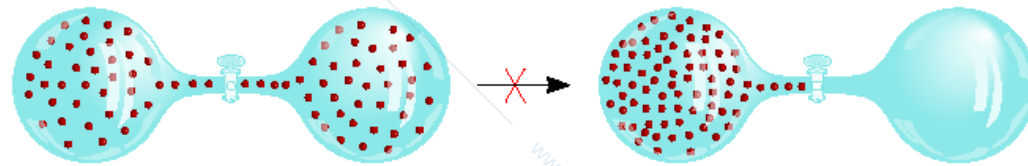


• Il calore fluisce spontaneamente da un corpo più caldo a uno più freddo, ma il passaggio inverso non avviene spontaneamente.

• L'espansione di un gas in un bulbo vuoto è un processo spontaneo



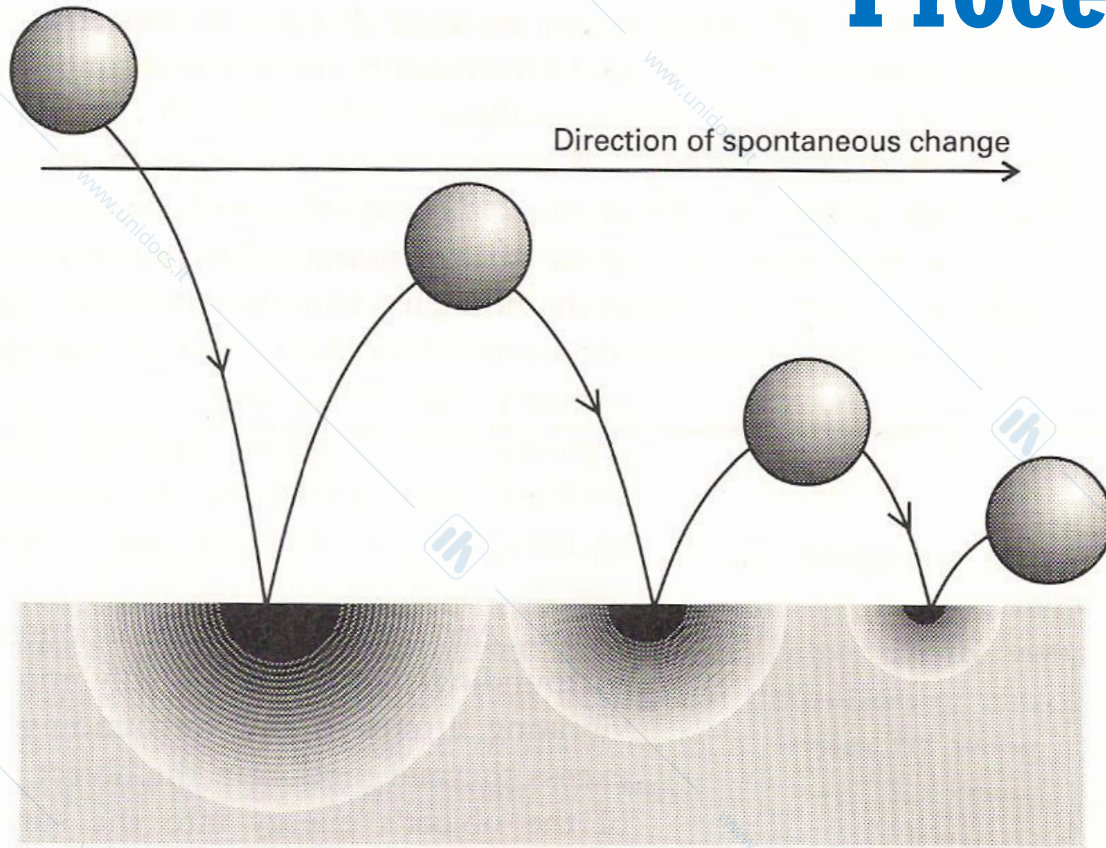
ma il processo opposto (il ritorno di tutte le molecole in un bulbo) non è spontaneo.



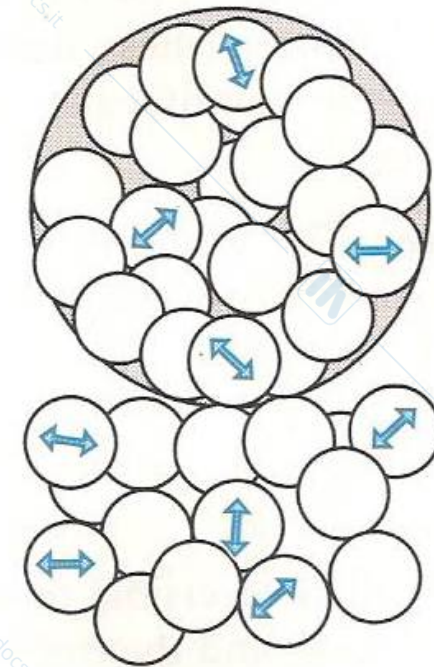
• Un pezzo di sodio reagisce violentemente con acqua per formare idrossido di sodio e idrogeno gassoso, ma l'idrogeno non reagisce con l'idrossido di sodio per formare acqua e sodio metallico.

• Il ferro a contatto con acqua e ossigeno forma la ruggine, ma la ruggine non forma spontaneamente il ferro.

Processi spontanei



Via via che rimbalza la sfera disperde la propria energia cinetica in moto termico caotico delle particelle del pavimento



(a)

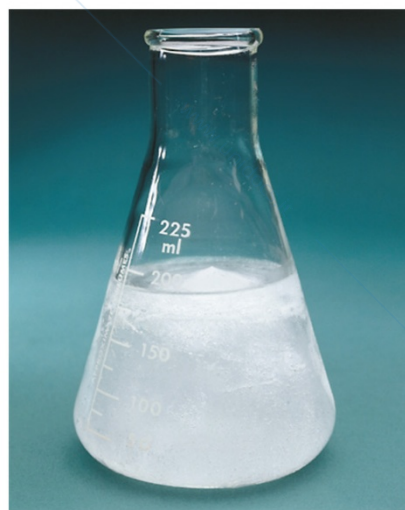


(b)

Il processo opposto richiederebbe che i moti caotici del pavimento si concentrassero in un punto e perdessero la loro caoticità e cedessero energia alla sfera

Processi spontanei

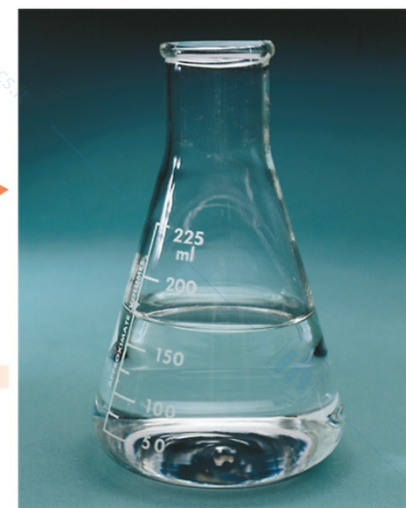
- **Processi che sono spontanei ad una temperatura possono essere nonspontanei ad altre temperature.**
- **Sopra 0°C il ghiaccio fonde spontaneamente.**
- **Sotto 0°C è spontaneo il processo opposto.**



Spontaneous for $T > 0^{\circ}\text{C}$

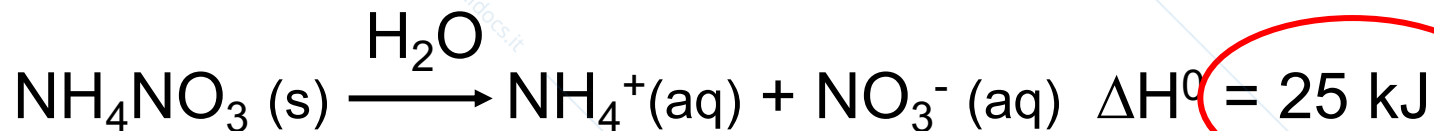
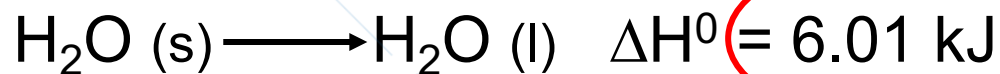
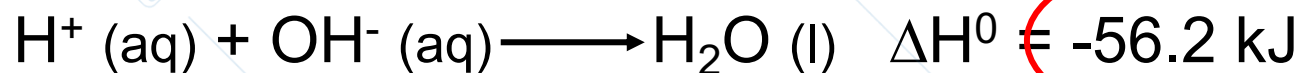
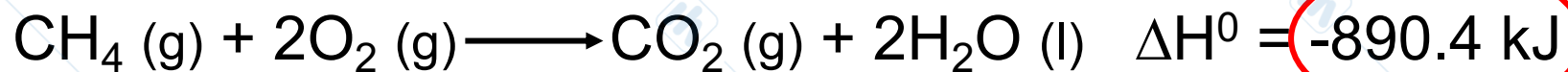


Spontaneous for $T < 0^{\circ}\text{C}$



Una diminuzione di entalpia significa che la reazione è spontanea?

Reazioni spontanee



Entropia

- **L'entropia può essere pensata come una misura della caoticità di un sistema.**
- **S è correlata ai vari gradi di libertà di moto nelle molecole.**
- **Come l'energia totale, E , e l'entalpia, H , l'entropia è una funzione di stato.**
- **Ne consegue,**

$$\Delta S = S_{\text{finale}} - S_{\text{iniziale}}$$

Entropia

- Per un processo che avviene a temperatura costante (isoterma):

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

q_{rev} = calore trasferito quando il processo avviene reversibilmente a temperatura costante.

T = temperatura in Kelvin.

II° principio della termodinamica

L'ENTROPIA DELL'UNIVERSO NON CAMBIA NEI PROCESSI REVERSIBILI E AUMENTA, INVECE NEI PROCESSI SPONTANEI.

Reversibile (ideale) o all'equilibrio:

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

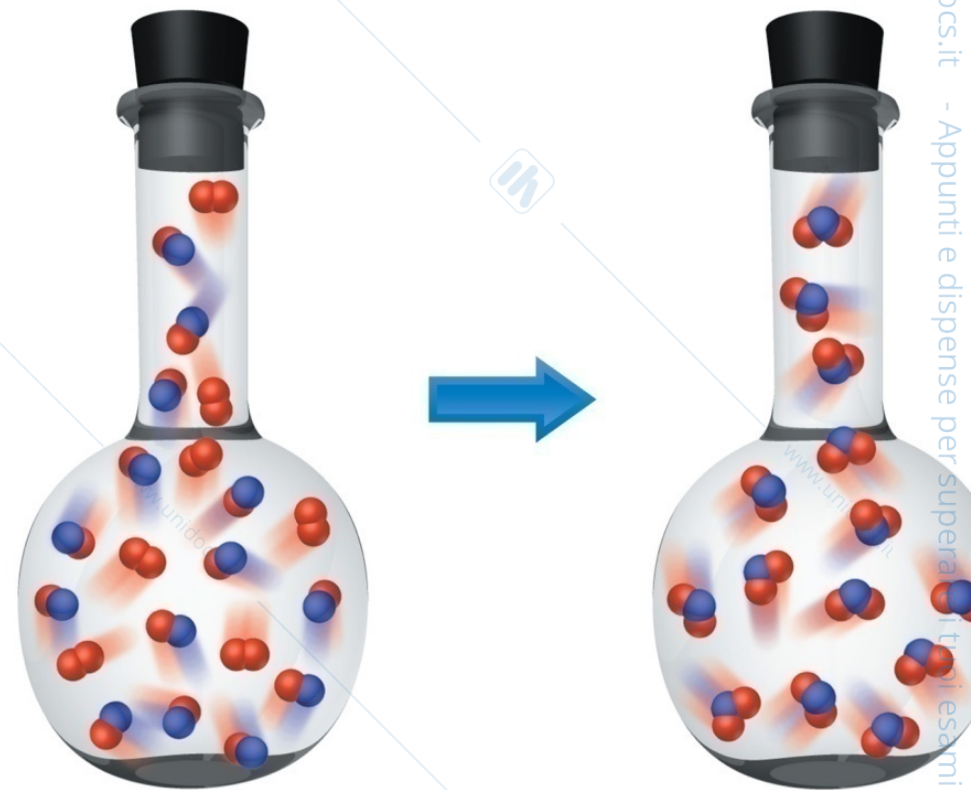
Irreversibile (reale, spontaneo):

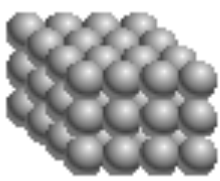
$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}} > 0$$

Se ΔS_{univ} è negativo, il processo non è spontaneo nella direzione indicata. E' invece spontaneo nella direzione opposta

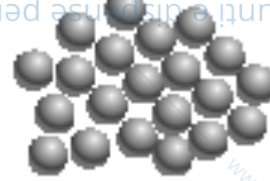
Variazioni di Entropia

- **In generale, l'entropia *aumenta* quando**
 - **Si formano gas da liquidi e solidi.**
 - **Si formano liquidi o soluzioni da solidi.**
 - **Il numero di molecole di gas aumenta.**





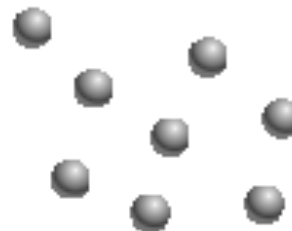
Solido



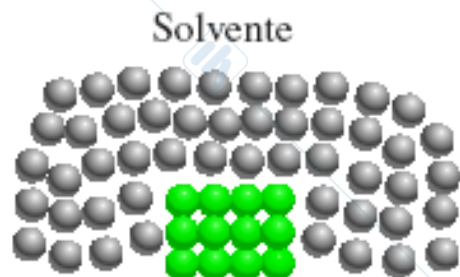
Liquido



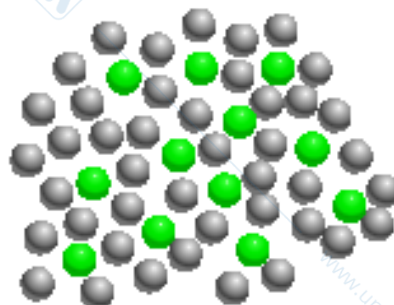
Liquido



Vapore



Soluto



Soluzione



Sistema a T_1



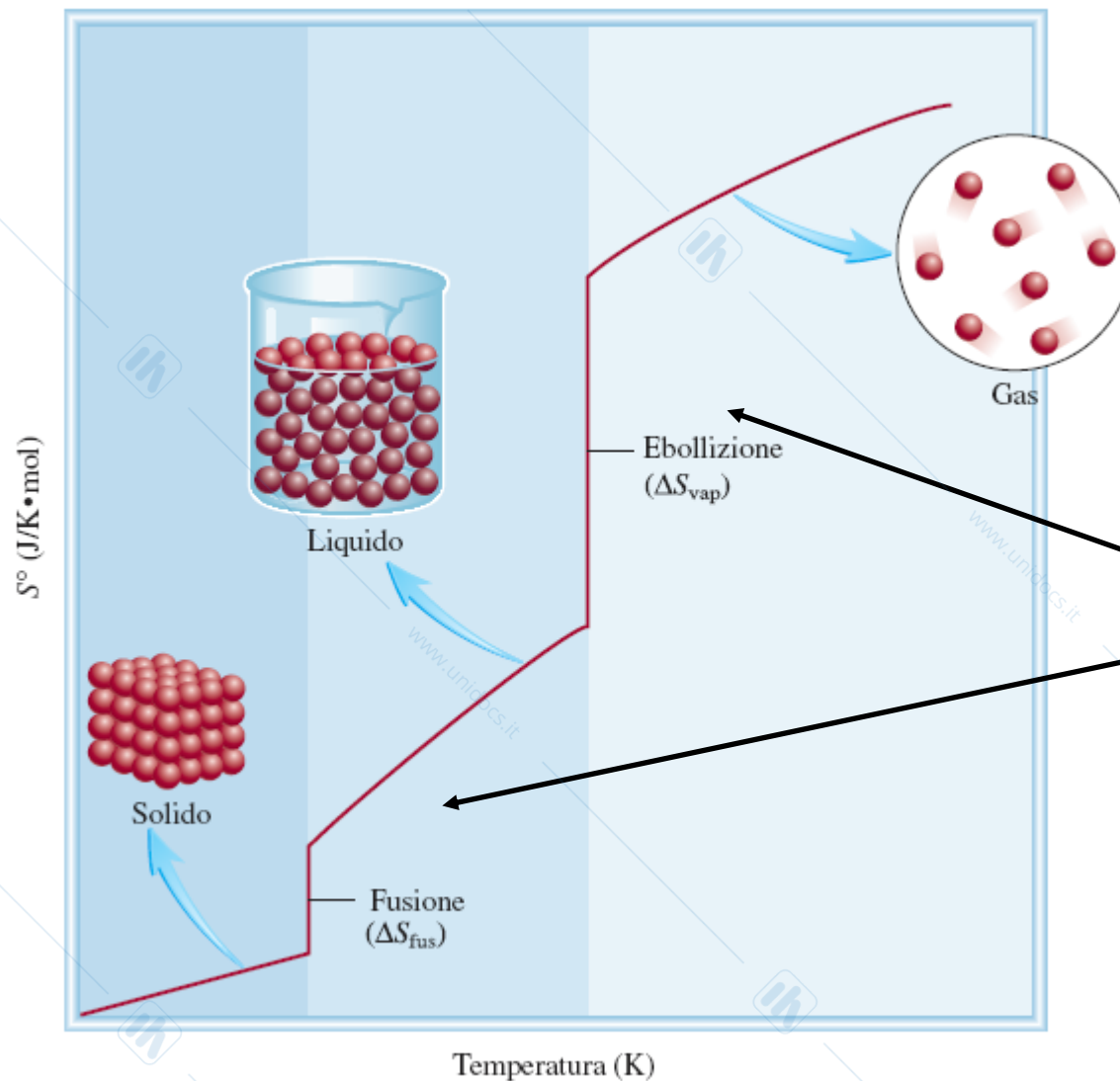
Sistema a T_2 ($T_2 > T_1$)

Processi che portano ad un aumento di entropia

$(\Delta S > 0)$

III° Principio della Termodinamica

L'entropia di una sostanza cristallina pura a 0 K è 0.



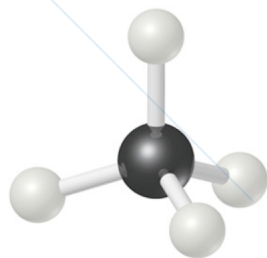
Transizioni di fase

Entropie molari standard a 298,15 K e 1 atm per alcune sostanze

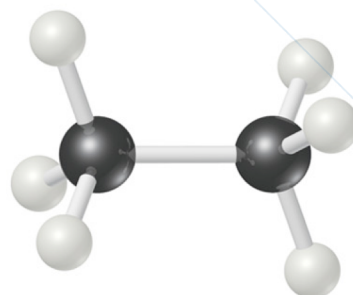
Sostanza	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	Sostanza	S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
He(g)	126,15	N ₂ O(g)	219,99
Ne(g)	146,33	O ₂ (g)	205,0
Ar(g)	154,84	O ₃ (g)	238,92
Kr(g)	164,08	SO ₂ (g)	248,22
C (grafite)	5,69	CH ₄ (g)	186,25
C (diamante)	2,4	C ₂ H ₆ (g)	229,2
CO(g)	197,66	C ₃ H ₈ (g)	270,3
CO ₂ (g)	213,6	C ₂ H ₂ (g)	200,94
HF(g)	173,78	C ₂ H ₄ (g)	219,3
HCl(g)	187,0	C ₆ H ₆ (l)	173,2
HBr(g)	198,70	CH ₃ OH(l)	126,8
HI(g)	206,3	C ₂ H ₅ OH(l)	160,7
H ₂ O(g)	188,84	CH ₃ CHO(l)	263,8
H ₂ O(l)	69,95	HCOOH(l)	129,0
NH ₃ (g)	192,77	CH ₃ COOH(l)	159,8
NO(g)	210,76	C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	212,1
N ₂ O ₄ (g)	304,38	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	360,2

Entropie Standard

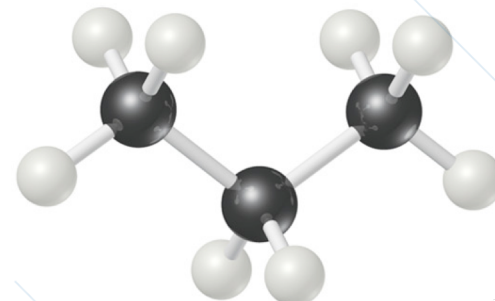
Molecole più grandi e più complesse hanno entropie maggiori.



Methane, CH₄
 $S^\circ = 186.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$



Ethane, C₂H₆
 $S^\circ = 229.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$



Propane, C₃H₈
 $S^\circ = 270.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Variazioni di Entropia

Le variazioni di entropia per una reazione possono essere calcolate nello stesso modo usato per ΔH :

$$\Delta S^0_{\text{reaz}} = \sum_i \nu_i S^0_{\text{pi}} - \sum_j \nu_j S^0_{\text{rj}}$$

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



$$S^0(\text{CO}) = 197.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad S^0(\text{O}_2) = 205.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad S^0(\text{CO}_2) = 213.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^0_{\text{reaz}} = 2 \times S^0(\text{CO}_2) - [2 \times S^0(\text{CO}) + S^0(\text{O}_2)]$$

$$\Delta S^0_{\text{reaz}} = 427.2 - [395.8 + 205.0] = -173.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Variazione di entropia nel sistema (ΔS_{reaz})

Quando si formano gas (o gas vengono consumati)

- Se una reazione avviene con aumento di numero di moli di sostanze gassose, $\Delta S^0 > 0$.
- Se il numero totale di moli di sostanze gassose diminuisce, $\Delta S^0 < 0$.
- Se non c'è variazione di numero di moli di sostanze gassose ΔS^0 può essere positiva o negativa ma sicuramente un valore piccolo.

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

Il numero di molecole gassose diminuisce, ΔS è negativo.

Spontaneità e Energia libera di Gibbs

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{система}} + \Delta S_{\text{ambiente}} \geq 0$$

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{q_{\text{amb}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \frac{q_{\text{amb}}}{T} \geq 0$$

$$q_{\text{sist}} = -q_{\text{amb}}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} - \frac{q_{\text{sist}}}{T} \geq 0$$

P costante

$$\Delta S_{\text{система}} - \frac{\Delta H_{\text{система}}}{T} \geq 0$$

$$T\Delta S_{\text{система}} - \Delta H_{\text{система}} \geq 0$$

$$T\Delta S_{\text{система}} - \Delta H_{\text{система}} \geq 0$$

$$\Delta H_{\text{система}} - T\Delta S_{\text{система}} \leq 0$$

$$G = H - TS$$

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

$$(\Delta G)_T = \Delta H - T\Delta S$$

Per i processi spontanei: $\Delta S_{\text{universo}} > 0$

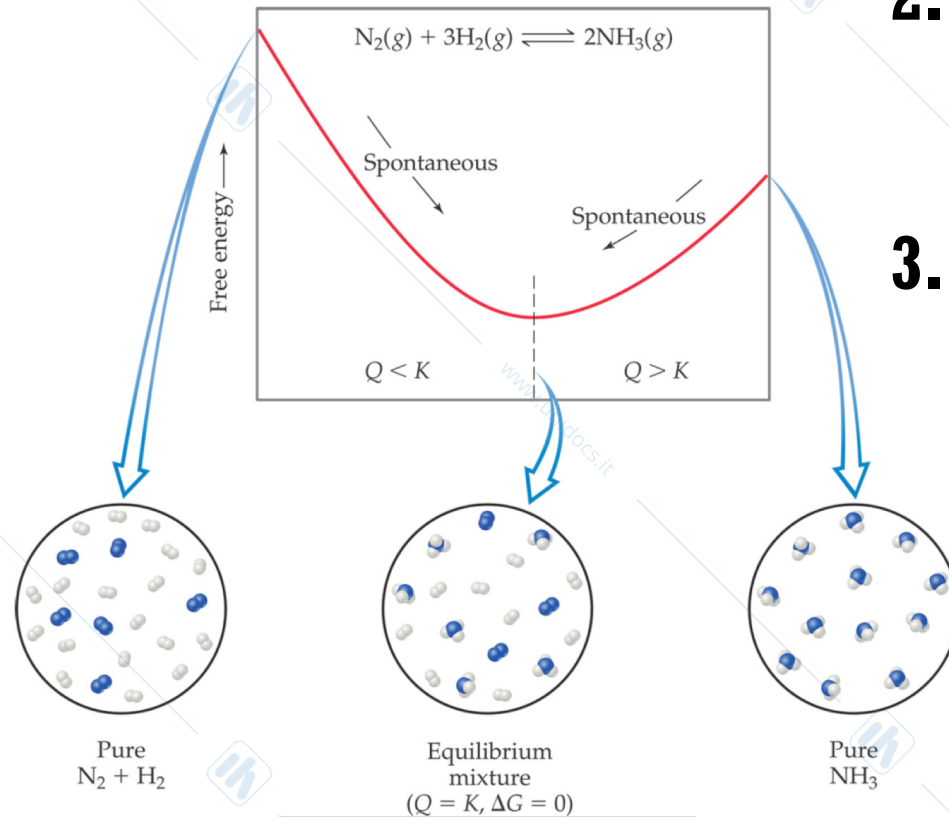
E quindi: $\Delta G < 0$

ΔG è più facile da determinare di $\Delta S_{\text{universo}}$



Si usa ΔG per decidere se un processo è spontaneo.

Energia libera di Gibbs



1. Se $\Delta G < 0$, la reazione diretta è spontanea.
2. Se $\Delta G > 0$, la reazione è spontanea nella direzione inversa.
3. Se $\Delta G = 0$, il sistema è all'equilibrio.

Variazioni di energia libera standard

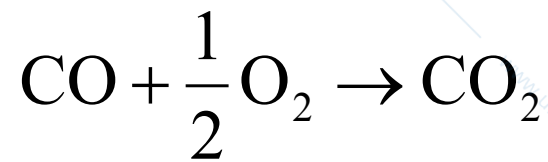
Le energie libere standard di formazione, ΔG_f° si calcolano analogamente a quanto fatto per le entalpie di formazione, ΔH_f° .

$$\Delta G_{\text{reaz}}^\circ = \sum_{\text{prodotti}} \nu_p \Delta G_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum_{\text{reagenti}} \nu_r \Delta G_f^\circ(\text{reagenti})$$

ΔG° può essere trovato in tabelle

oppure

calcolato da ΔS° e ΔH° .



$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}) = -110,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_r^\circ = -283 \text{ kJ/mol}$$

$$S^\circ(\text{CO}) = 197,7 \text{ J/K mol}$$

$$S^\circ(\text{O}_2) = 205,0 \text{ J/K mol}$$

$$S^\circ(\text{CO}_2) = 213,6 \text{ J/K mol}$$

$$\Delta S_r^\circ = \left(213,6 - \frac{205,0}{2} - 197,7 \right) \text{ J/K mol}$$

$$\Delta S_r^\circ = -206,3 \text{ J/K mol}$$

$$T\Delta S_r^\circ = -61,4 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -221,6 \text{ kJ/mol}$$

$$T\Delta S^\circ < -283 \text{ kJ/mol} \longrightarrow T = 1370 \text{ K}$$

Variazioni di Energia Libera

$$\Delta G = \Delta H_{sys}^{\circ} - T\Delta S_{system}$$

Questa equazione indica come ΔG° varia con la temperatura.

Energia Libera e Temperatura

- **L'equazione dell'energia libera contiene due termini:**
 - ΔH° — il termine entalpia
 - $T\Delta S^{\circ}$ — il termine entropia
- **La dipendenza dalla temperatura dell'energia libera deriva dal termine entropia.**

Energia Libera e Temperatura

Effetto della temperatura sulla spontaneità delle reazioni

ΔH	ΔS	$-T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Reaction Characteristics	Example
-	+	-	-	Spontaneous at all temperatures	$2 \text{O}_3(\text{g}) \longrightarrow 3 \text{O}_2(\text{g})$
+	-	+	+	Nonspontaneous at all temperatures	$3 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{O}_3(\text{g})$
-	-	+	+ or -	Spontaneous at low T ; nonspontaneous at high T	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s})$
+	+	-	+ or -	Spontaneous at high T ; nonspontaneous at low T	$\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Conoscendo il segno (+ o -) di ΔS e ΔH , si può ottenere il segno di ΔG e determinare se una reazione è spontanea.

Gibbs dimostrò che la variazione di energia libera di una qualsiasi reazione chimica (ΔG) dipende dalla variazione di energia libera standard (ΔG°) – una costante termodinamica tipica della reazione – e da un termine che esprime le concentrazioni iniziali di reagenti e prodotti:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]_i^c \cdot [D]_i^d}{[A]_i^a \cdot [B]_i^b} \quad (2)$$

Dove $[A]_i$, $[B]_i$, $[C]_i$ e $[D]_i$ sono le concentrazioni iniziali delle rispettive sostanze, R è la costante universale dei gas e T la temperatura assoluta (in kelvin).

Il ΔG indica dunque quanto una reazione sia lontana dalla posizione di equilibrio. All'equilibrio chimico, $\Delta G = 0$, il sistema non può più svolgere né acquistare energia rispetto all'ambiente. In queste condizioni, le concentrazioni iniziali di reagenti e dei prodotti corrispondono a quelle all'equilibrio, pertanto è possibile sostituire $[A]_i^a$ con $[A]^a$, $[B]_i^b$ con $[B]^b$ e così via, nell'equazione (2).

Dato che $[C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b = K_{eq}$, si consegue che all'equilibrio la relazione diventa:

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