



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO
DIPARTIMENTO DI CHIMICA

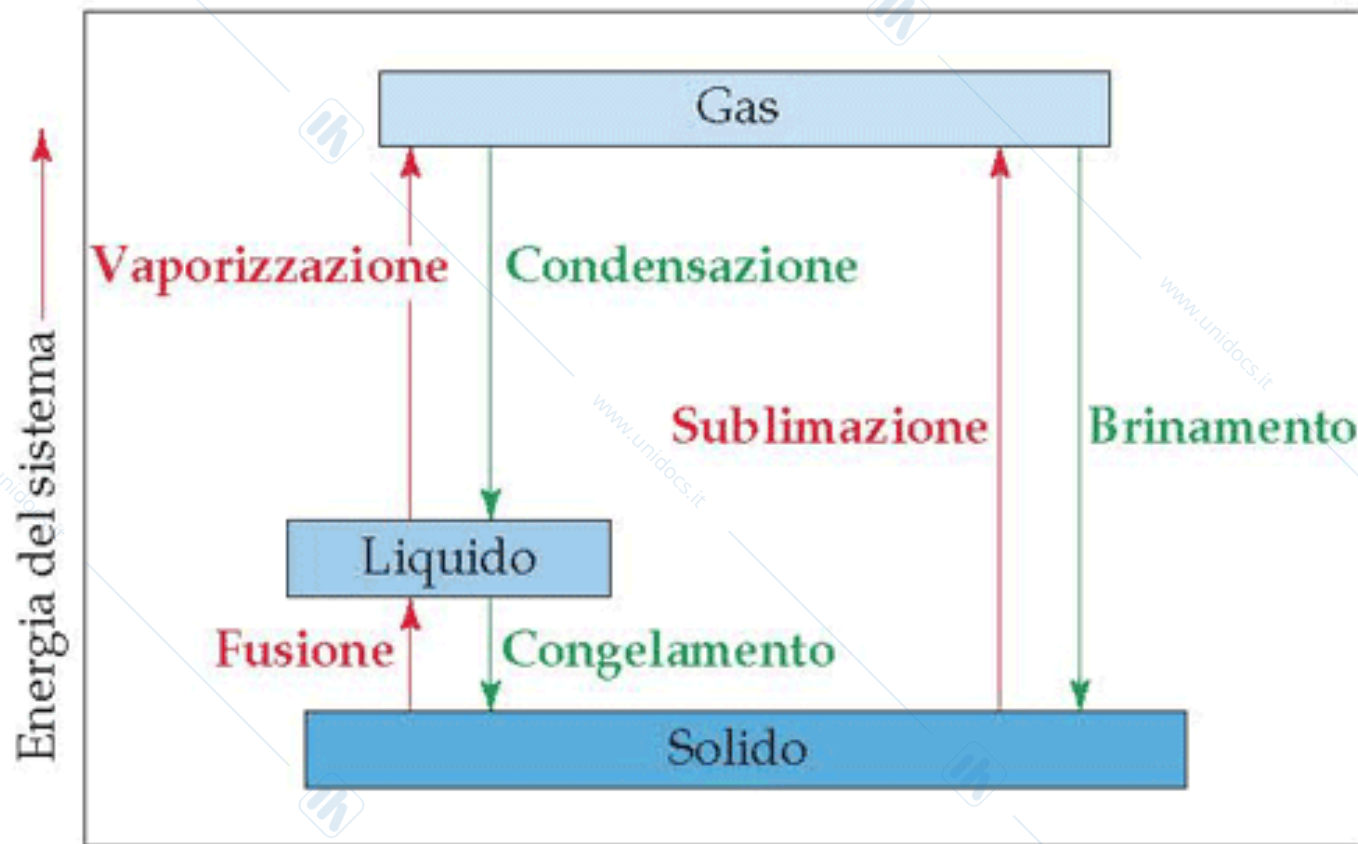
Chimica Generale - Lezione 10

16/01/2024

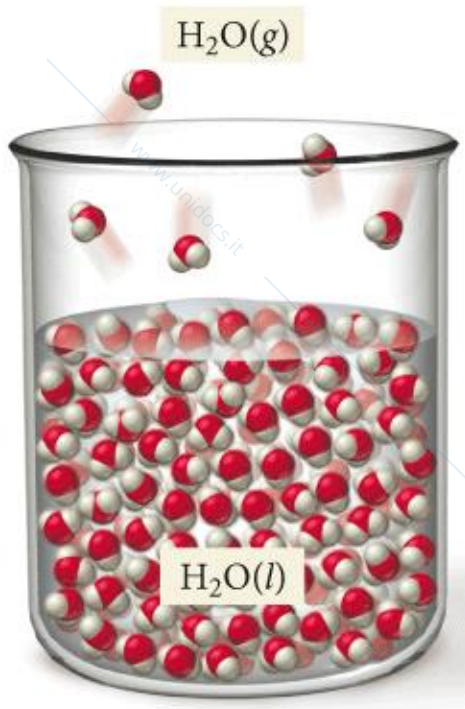
Passaggi di stato Termodinamica

Processi influenzati dalle forze intermolecolari

- **Vaporizzazione:** transizione da liquido a gas
- **Fusione:** transizione da solido a liquido
- **Sublimazione:** transizione da solido a gas



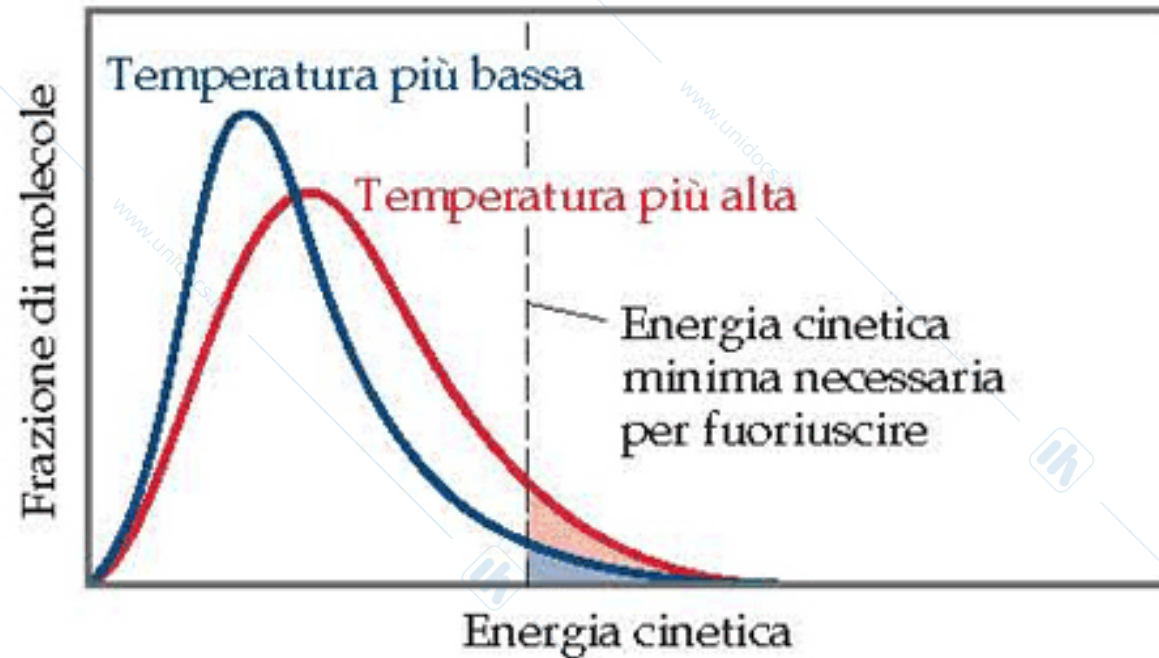
Passaggi di stato da liquido



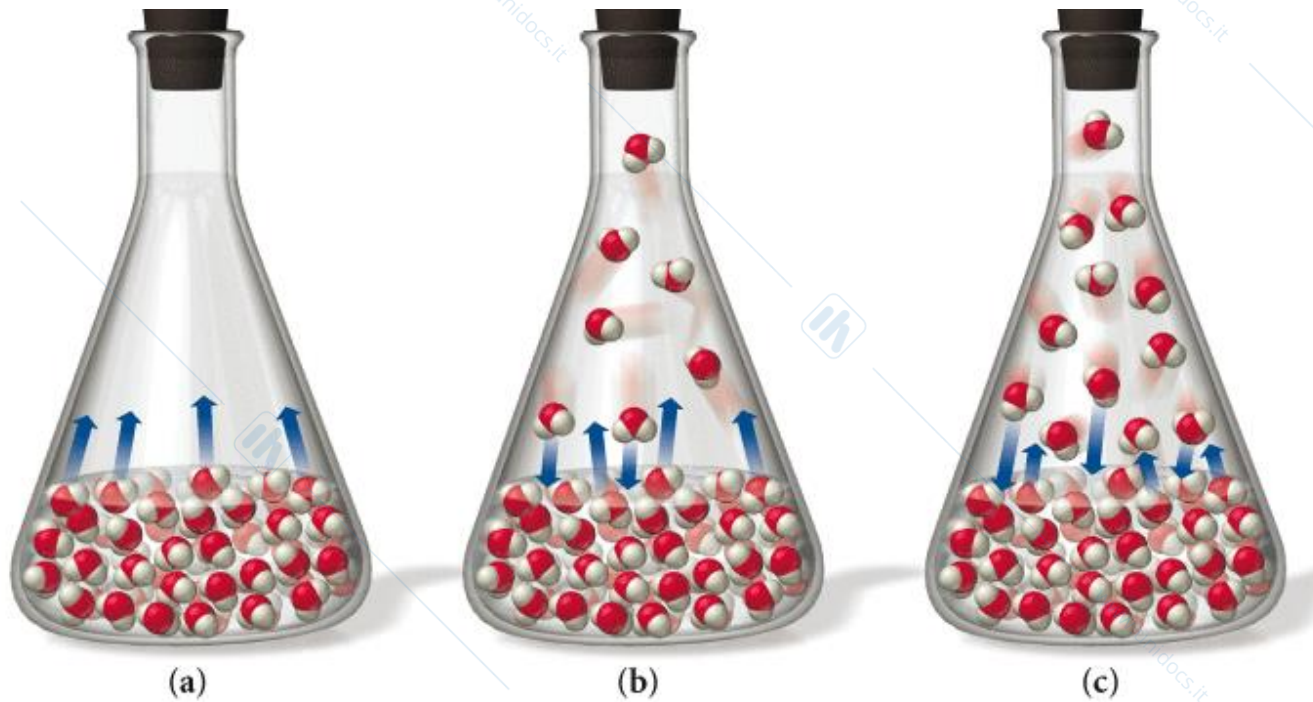
Vaporizzazione: processo in cui l'energia cinetica di alcune particelle vince le forze intermolecolari.

Il processo opposto è chiamato **condensazione.**

Alcune molecole hanno una energia sufficiente a vincere le forze attrattive con le altre molecole



Le molecole hanno una certa tendenza a passare in fase gas ma possono anche essere "ricatturate" dal liquido.



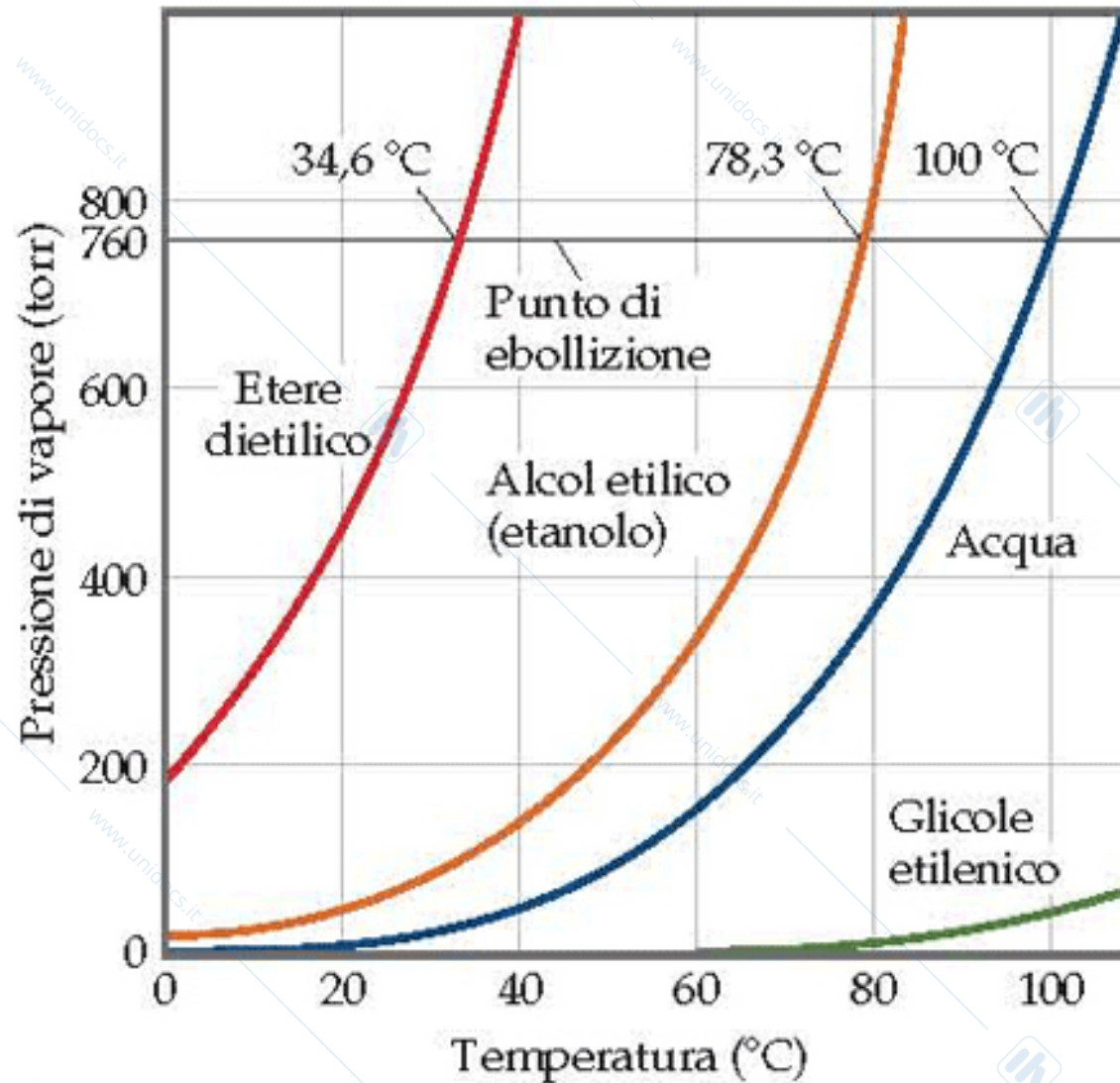
Quando le velocità di evaporazione e condensazione sono uguali (c) si parla di **equilibrio dinamico**

La **pressione di vapore** è la pressione di un gas in equilibrio dinamico con il suo liquido

La pressione di vapore dipende dalla sostanza presa in esame

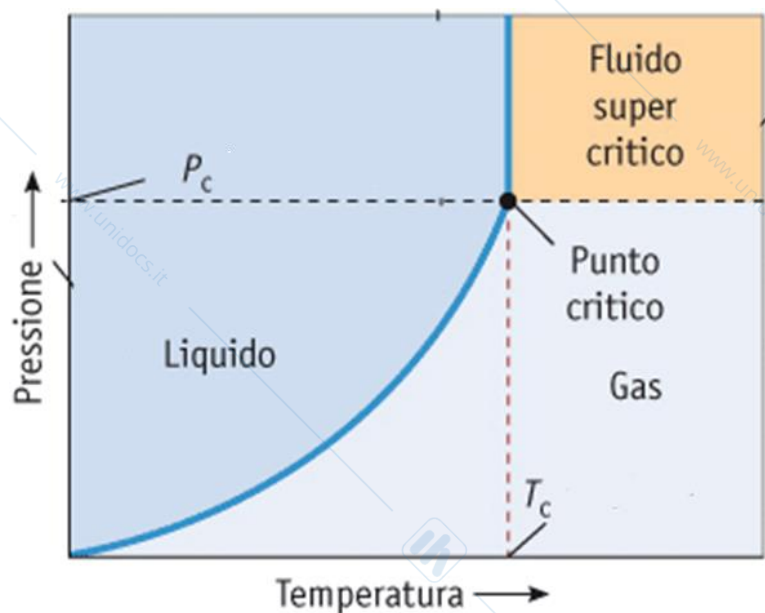
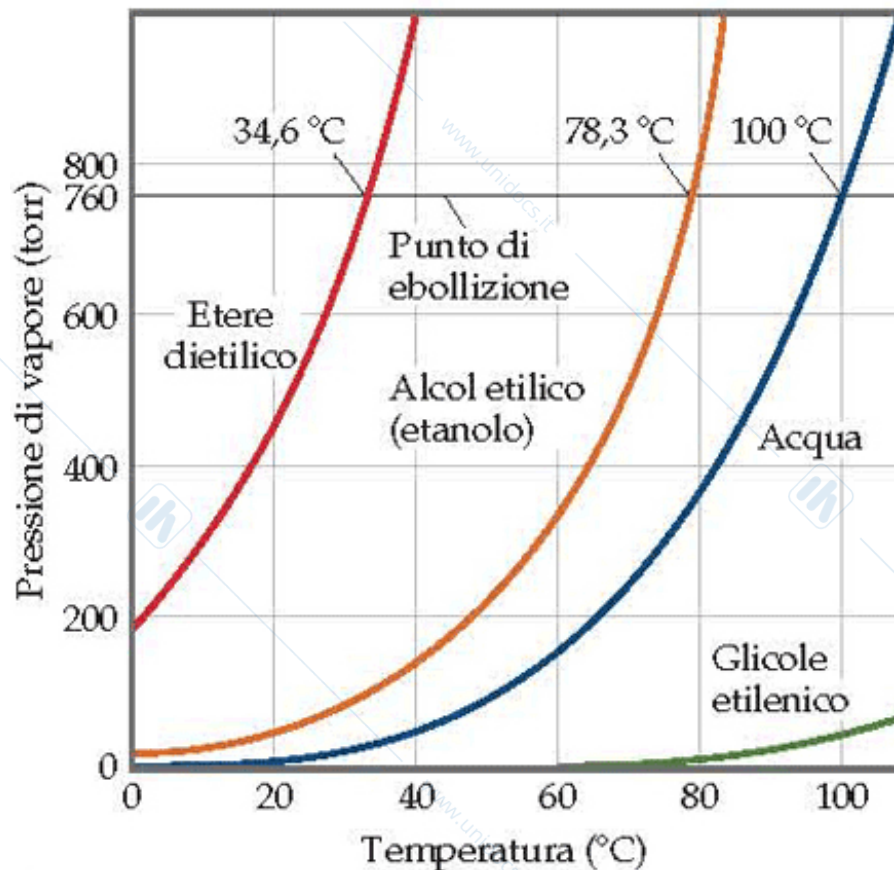
Più è alta la pressione di vapore ad una data T più la sostanza è volatile

Il punto di ebollizione (normale) è il punto in cui la tensione di vapore è uguale alla pressione esterna (1 atm)



Le curve di pressione di vapore/ temperatura non crescono all'infinito.

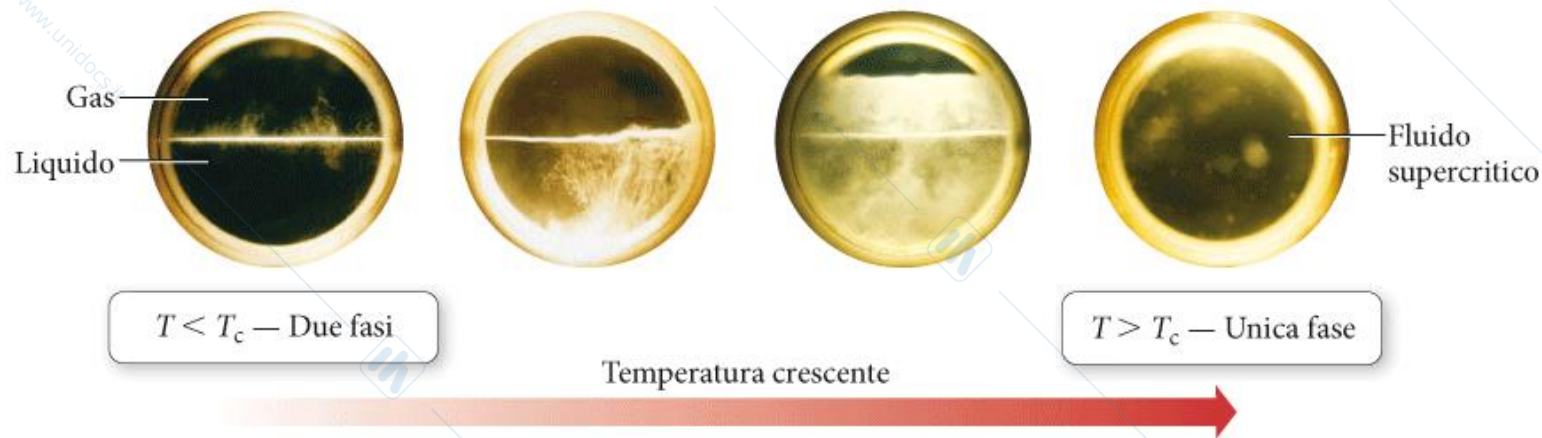
Oltre ad un certo valore (punto critico) la separazione di fase tra liquido e vapore scompare.



P_c = pressione critica

T_c = temperatura critica

Si forma così un **fluido supercritico**.



Un fluido supercritico ha proprietà di un gas e di un liquido allo stesso tempo. La sua densità è simile a quella di un liquido ma la viscosità è bassa come quella di un gas

Es. CO_2 supercritico che viene usato per estrarre caffeina dal caffè

Passaggi di stato da solidi

Sublimazione: le molecole di un solido non possono muoversi liberamente ma alcune possiedono un'energia sufficiente a vincere le forze intermolecolari permettendo il passaggio di stato da solido a gas. Il processo opposto è chiamato brinamento.



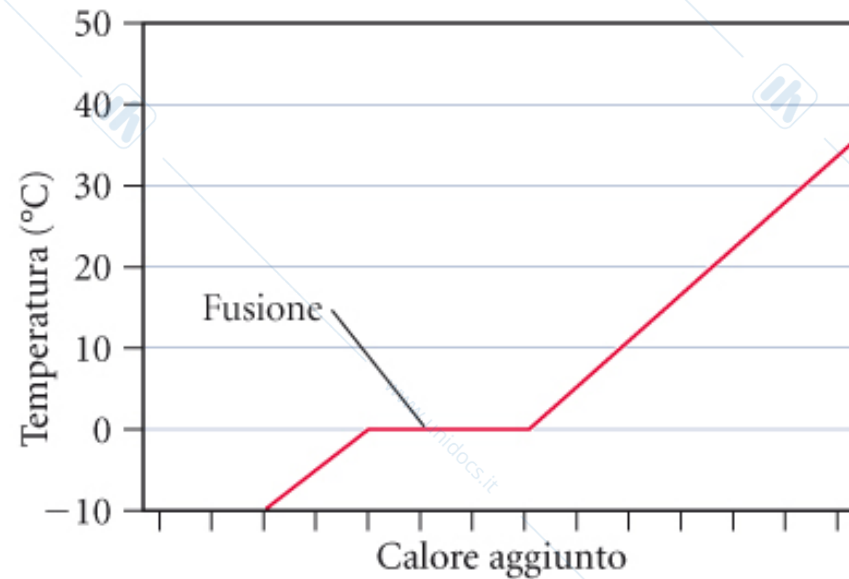
▲ Il ghiaccio secco (CO_2 solido) sublima e non fonde a pressione atmosferica.



Sublimazione dello iodio (I_2)

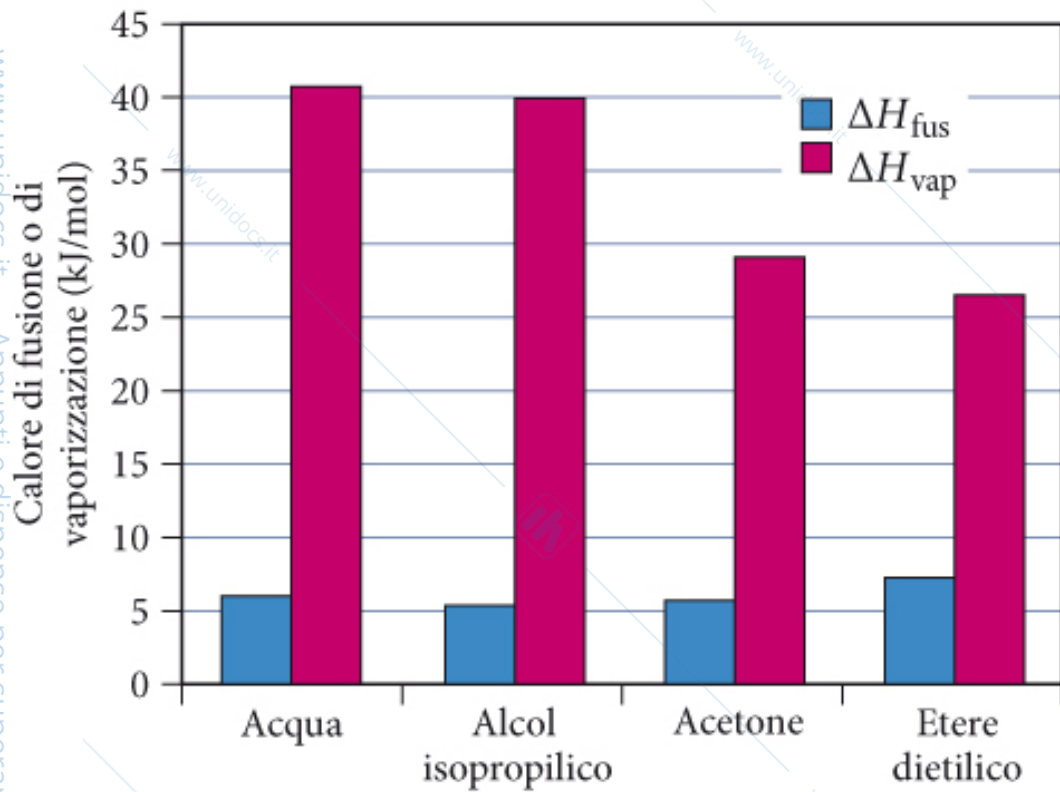
Fusione: riscaldando un solido le molecole acquisiscono sufficiente energia da vincere le forze intermolecolari permettendo il passaggio di stato da solido a liquido. Il processo opposto è chiamato **solidificazione**.

NB: una volta raggiunto il punto di fusione (p.f.), il calore fornito aumenta la velocità di fusione ma non la temperatura finché ci sarà una miscela di solido e liquido.



Calore di fusione (o entalpia di fusione; ΔH_{fus}): quantità di calore richiesta per fondere 1 mole di solido.

La fusione è un processo **endotermico** ($\Delta H_{fus} > 0$) mentre la solidificazione è **esotermica** ($-\Delta H_{fus}$)

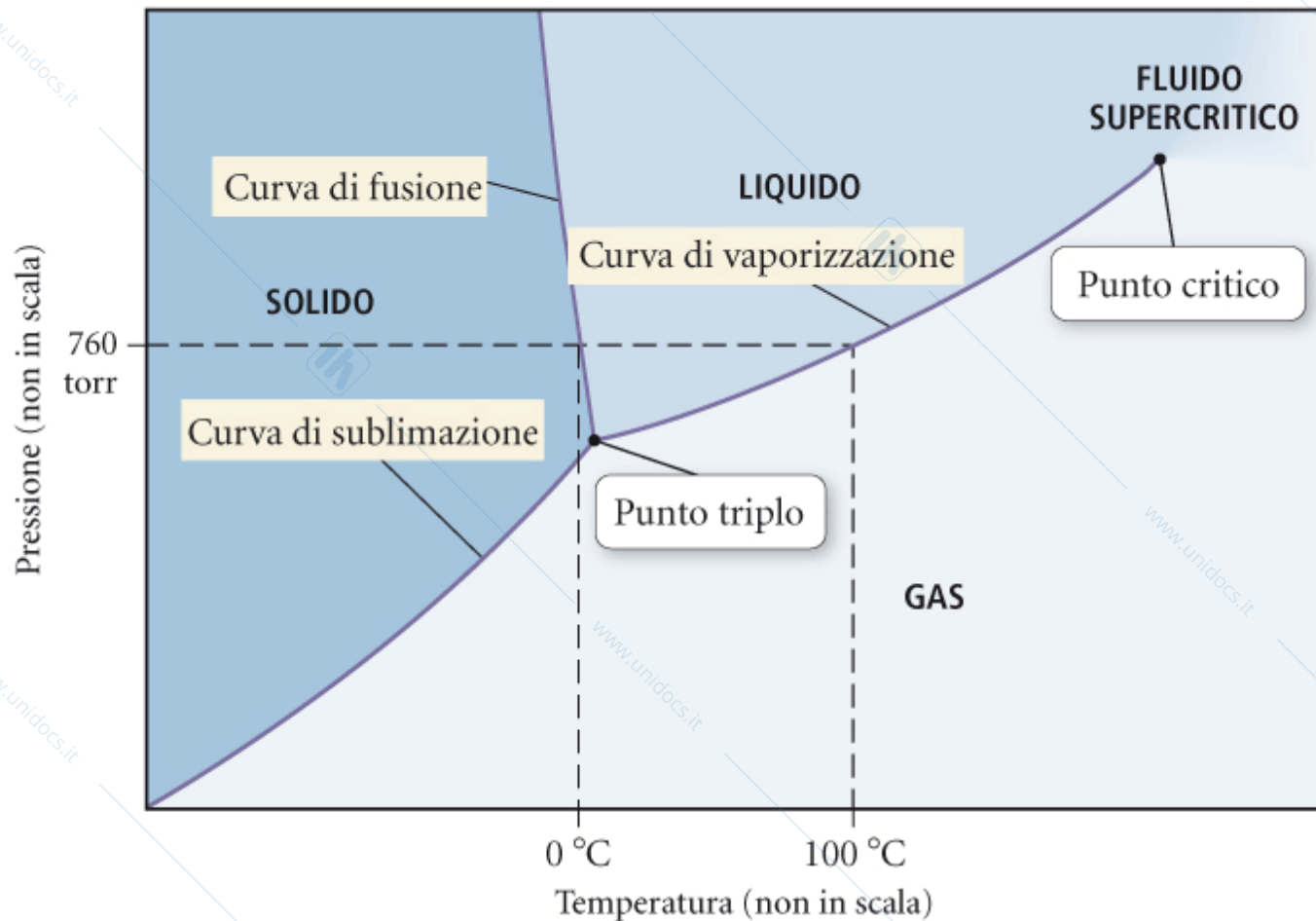


Il calore di fusione di una sostanza è generalmente più basso rispetto al calore di evaporazione

Calore di sublimazione (o entalpia di sublimazione; ΔH_{sub}): quantità di calore richiesta per portare 1 mole di solido in fase gassosa.

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}}$$

Diagramma di fase: è una mappa dello stato o fase di una sostanza in funzione della temperatura e pressione. È caratteristico di ogni sostanza



Le linee rappresentano l'insieme di T e P in cui due fasi si trovano in equilibrio tra loro (coesistono).

Diagramma di stato di una sostanza pura

Esercitata sul sistema o dal sistema stesso

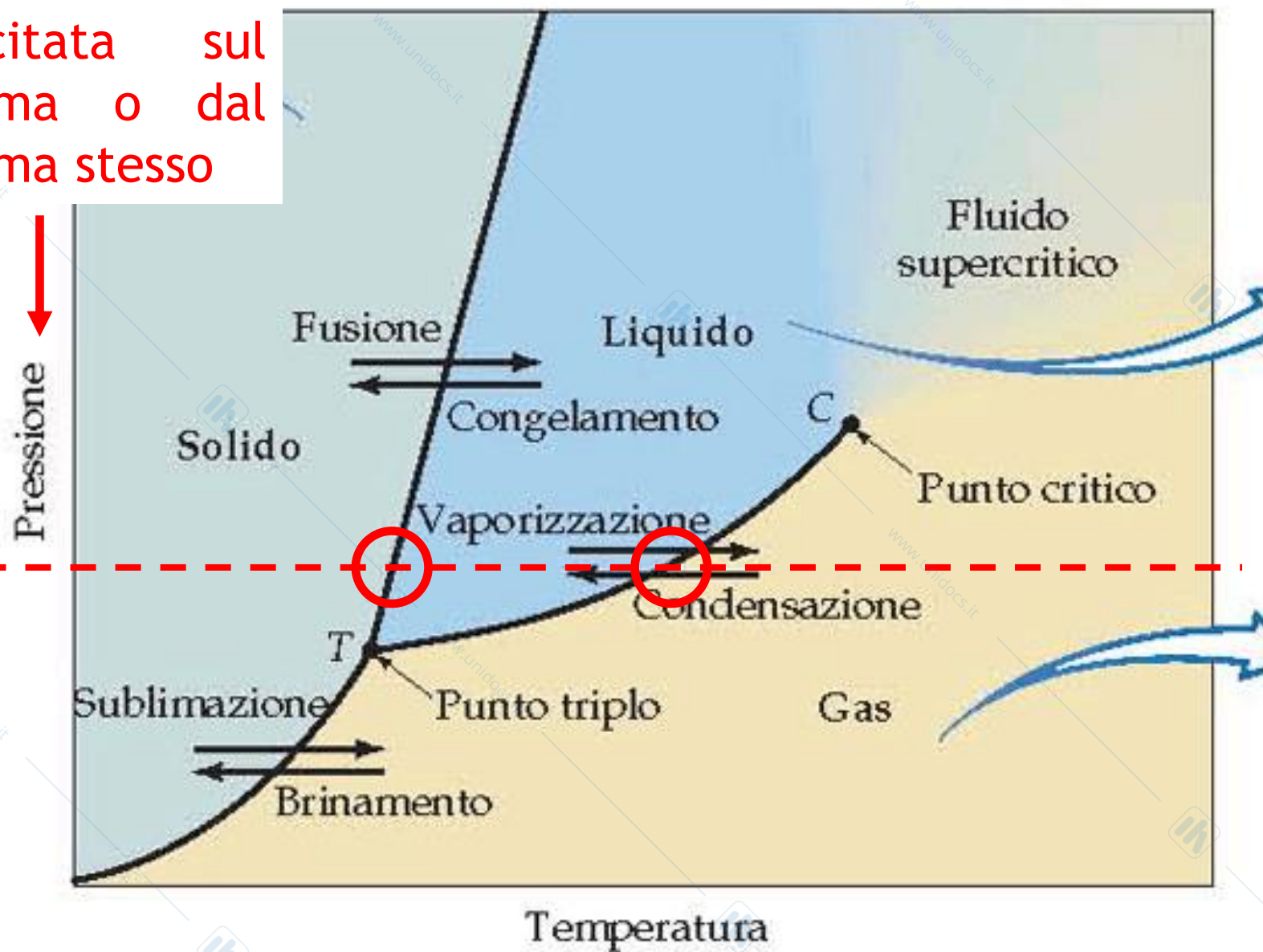
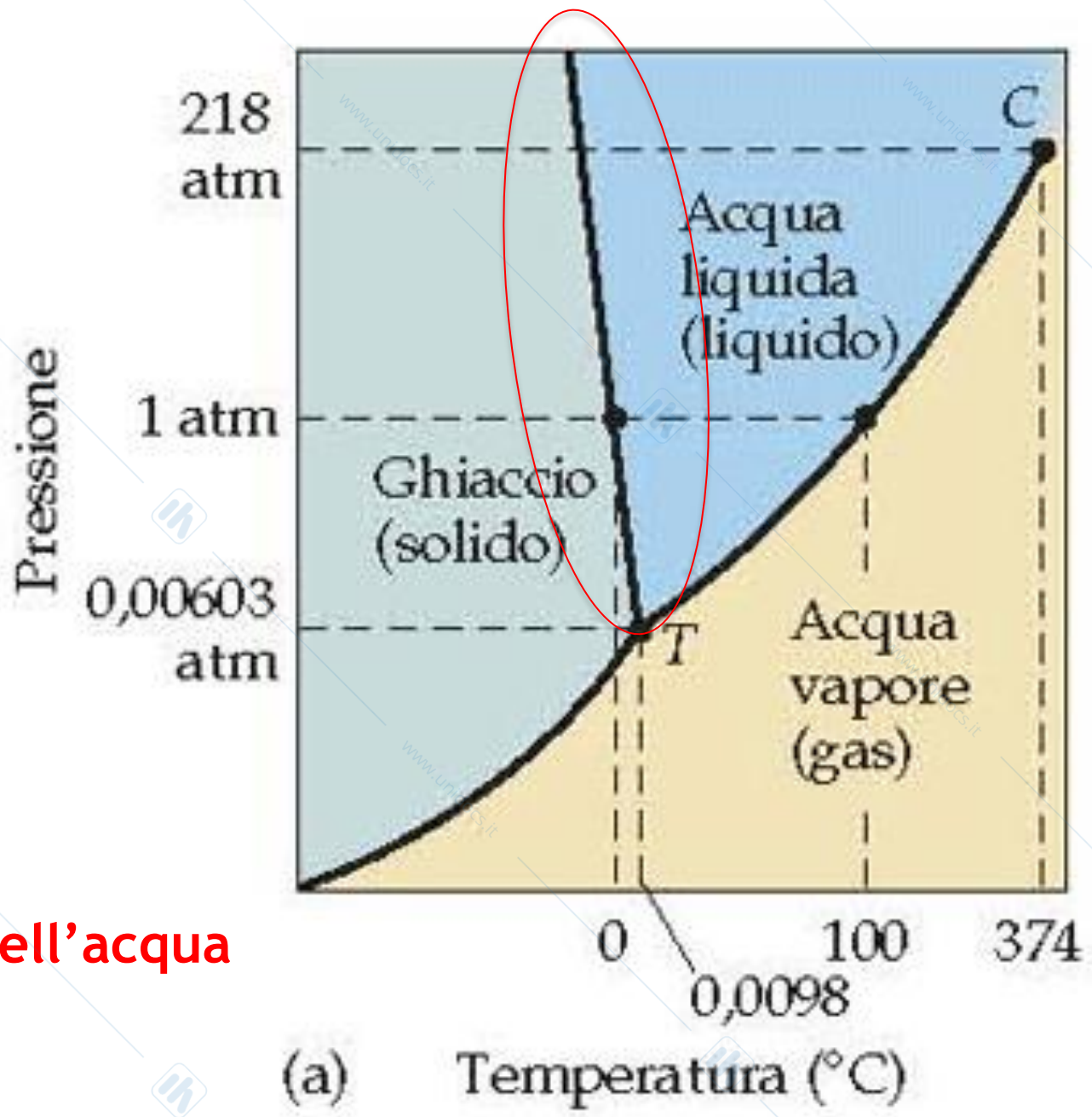
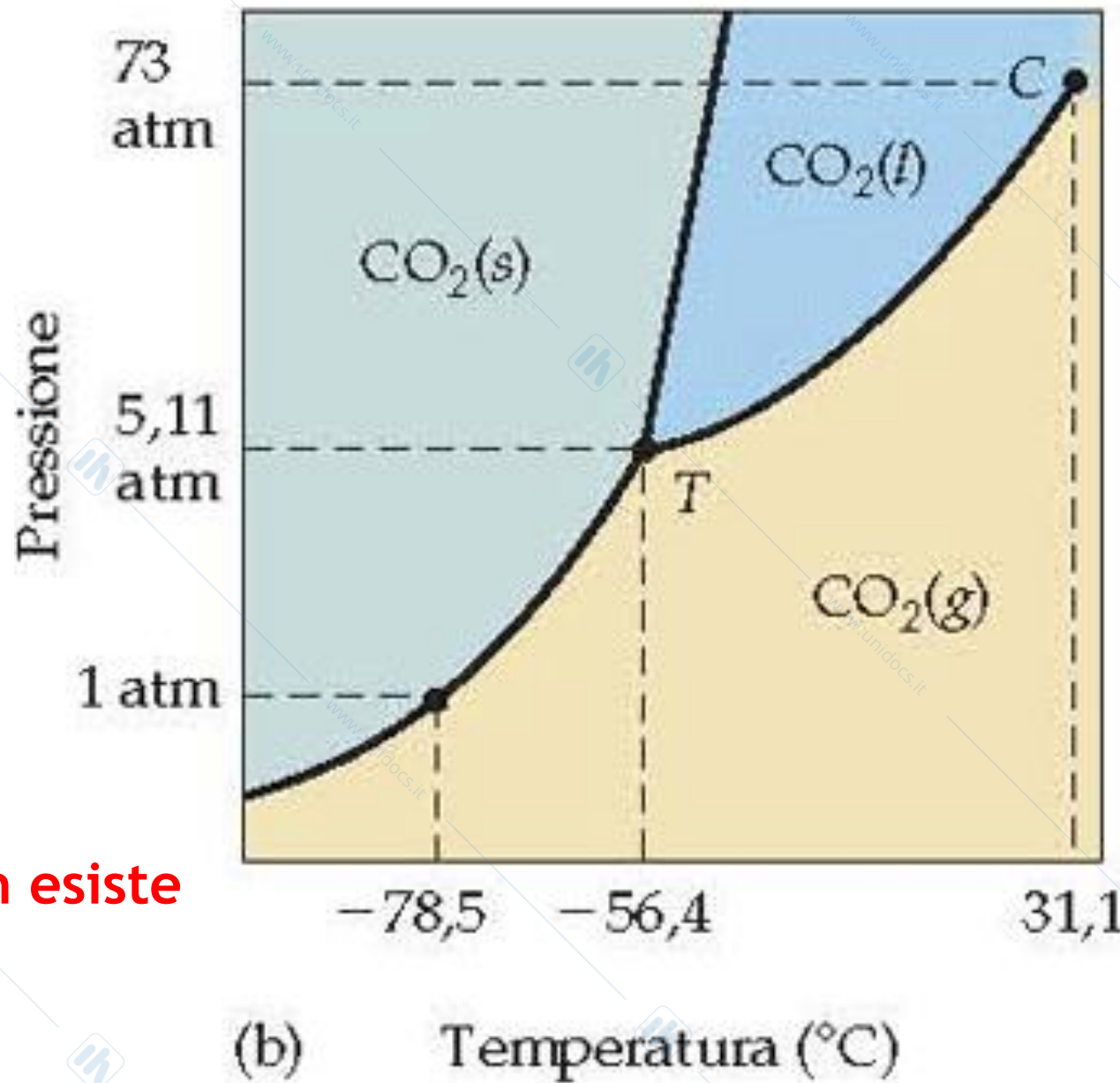


Diagramma di stato dell'acqua



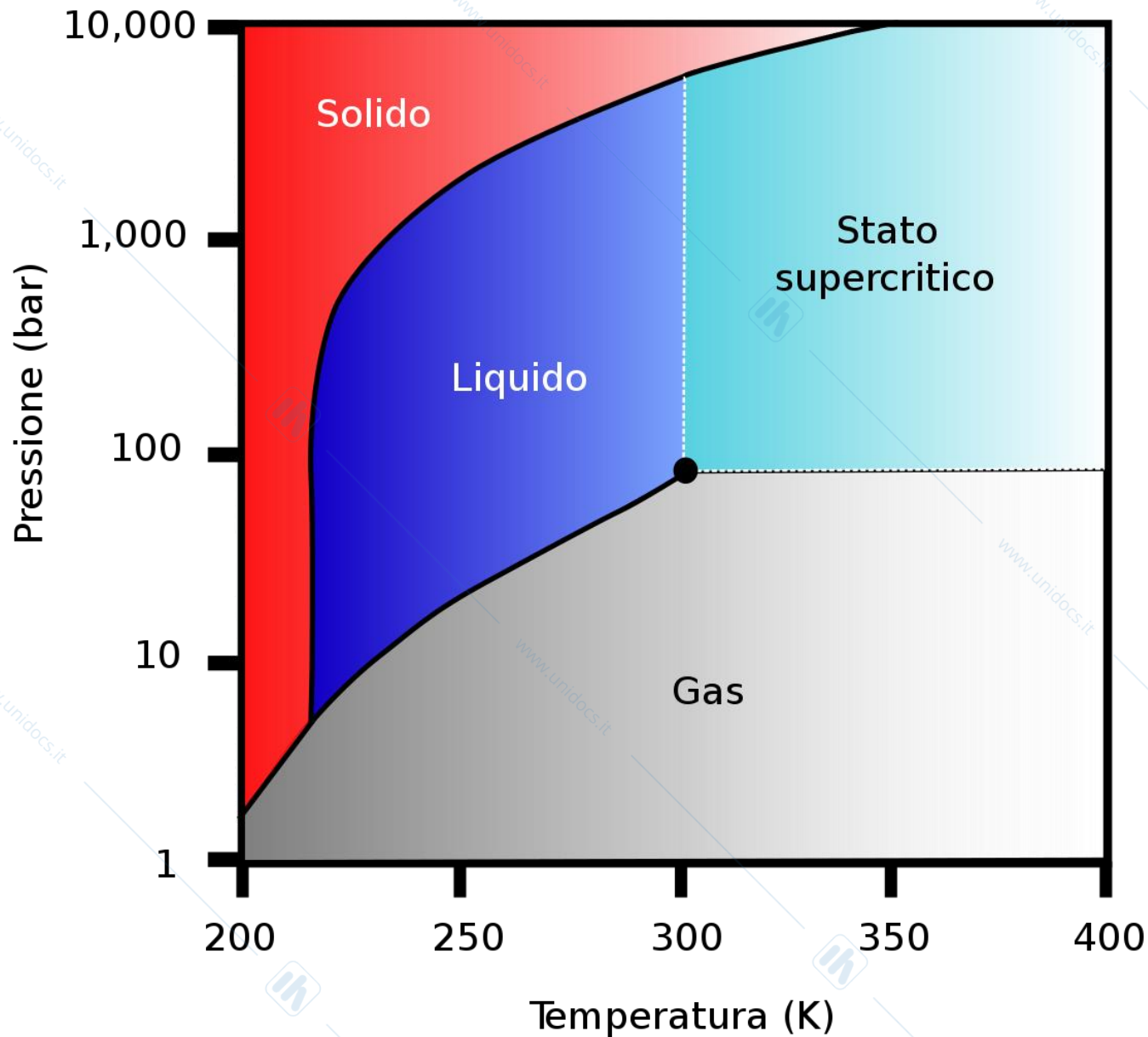
Anomalia dell'acqua

Diagramma di stato dell'anidride carbonica



A pressione ambiente non esiste CO_2 liquido

Diagramma di fase di CO₂





UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO
DIPARTIMENTO DI CHIMICA

Termodinamica

Termodinamica è quella branca della chimica e della fisica che studia gli scambi di calore e il lavoro compiuto in un sistema



Energia : capacità di compiere lavoro o di trasferire calore



La termodinamica quindi riguarda tutti i processi in cui c'è un trasferimento di energia

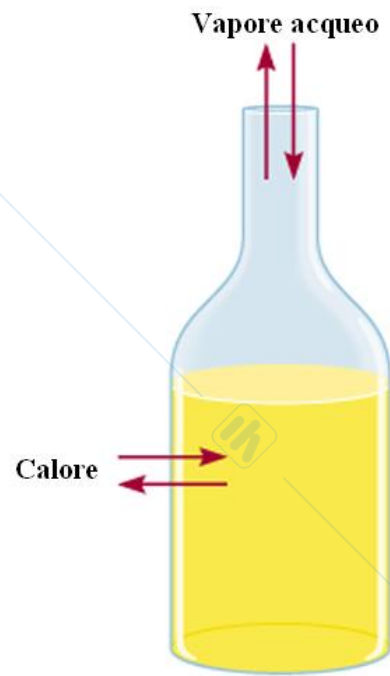


Un **sistema** è quella porzione di materia che viene valutata separatamente dal mondo circostante che costituisce invece l'**ambiente**.

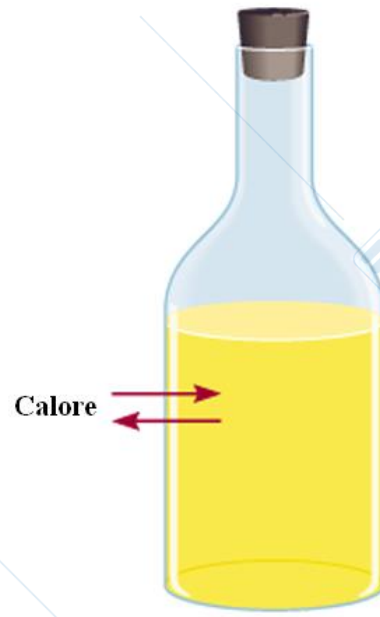
- Un sistema che può scambiare con l'ambiente materia ed energia è detto **sistema aperto**
- Un sistema che può scambiare energia, ma non materia, con l'ambiente si dice **sistema chiuso**.
- Se non può scambiare né materia né energia è un **sistema isolato**.



Sistema chiuso (H_2 e O_2 nel cilindro) e ambiente che lo circonda (cilindro e pistone)



aperto



chiuso



isolato

Scambio:

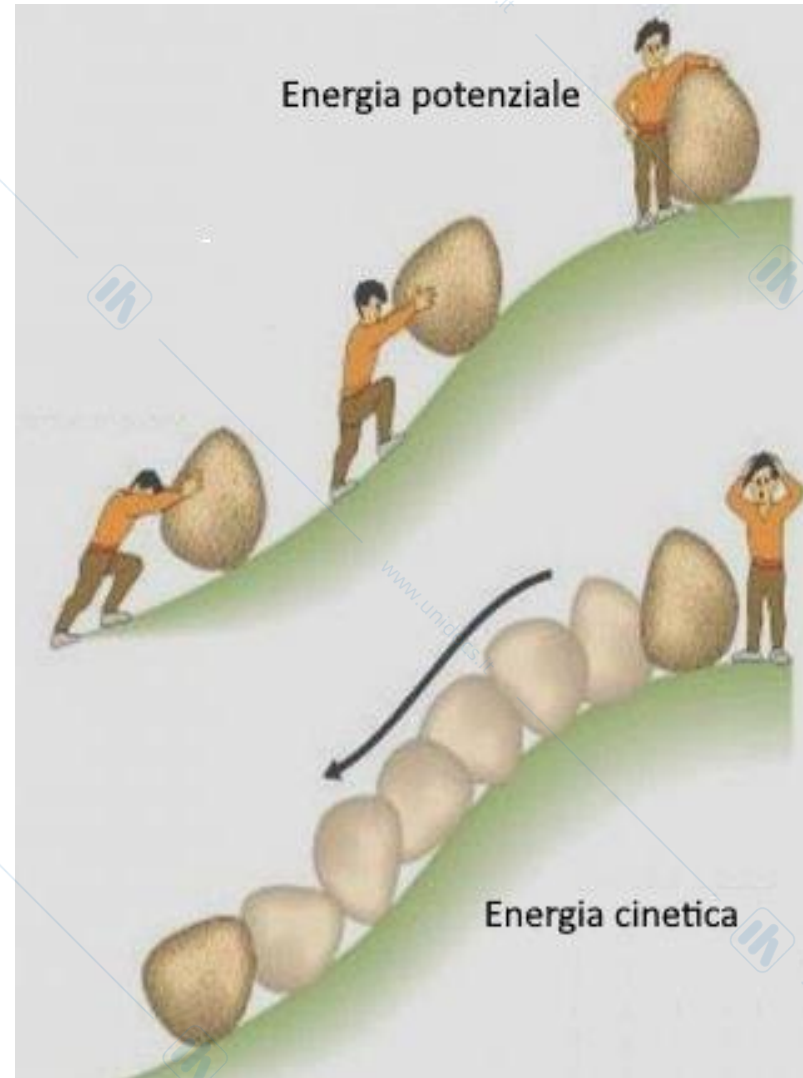
Massa+energia

energia

niente

Per un oggetto in movimento (oggetto macroscopico) si può considerare l'energia del sistema come somma di **energia cinetica** ed **energia potenziale**

Il lavoro compiuto (energia spesa) per far rotolare la pietra è "immagazzinato" nell'energia potenziale, che è dovuta solo alle condizioni (di posizione) della pietra



Per ogni sistema termodinamico si definisce l'**energia interna (U)** come la somma di tutte le forme di energia possedute da ogni componente del sistema.

In un sistema microscopico si può considerare l'energia delle particelle che compongono il sistema

Come visto per i gas, l'energia cinetica associata al moto molecolare è legata alla temperatura del sistema e detta energia termica

L'energia potenziale è legata alle condizioni, posizione, composizione, interazioni elettrostatiche (intra e intermolecolari) ecc.

La termodinamica non si occupa del calcolo completo dell'energia interna ma delle sue variazioni che avvengono durante una trasformazione.

Le variazioni di energia interna di un sistema termodinamico avvengono mediante scambio di calore e lavoro

Primo principio della termodinamica

L'energia non può essere né creata né distrutta, quindi l'energia di un sistema isolato (e quindi dell'universo) è costante

→ primo principio della termodinamica

Quindi:

$$\Delta U_{\text{sistema}} = -\Delta U_{\text{ambiente}}$$

Dato che l'energia è misura della capacità di compiere lavoro e trasferire calore:

$$\Delta U_{\text{sistema}} = q + w$$

q= calore scambiato e w= lavoro

Le reazioni chimiche sono sempre associate ad una variazione di energia:



Quando l'energia è trasferita sotto forma di calore (q) il processo è:

- **esotermico** se il calore viene trasferito dal sistema all'ambiente (per convenzione $q < 0$)
- **endotermico** se il calore viene trasferito dal ambiente al sistema (per convenzione $q > 0$)

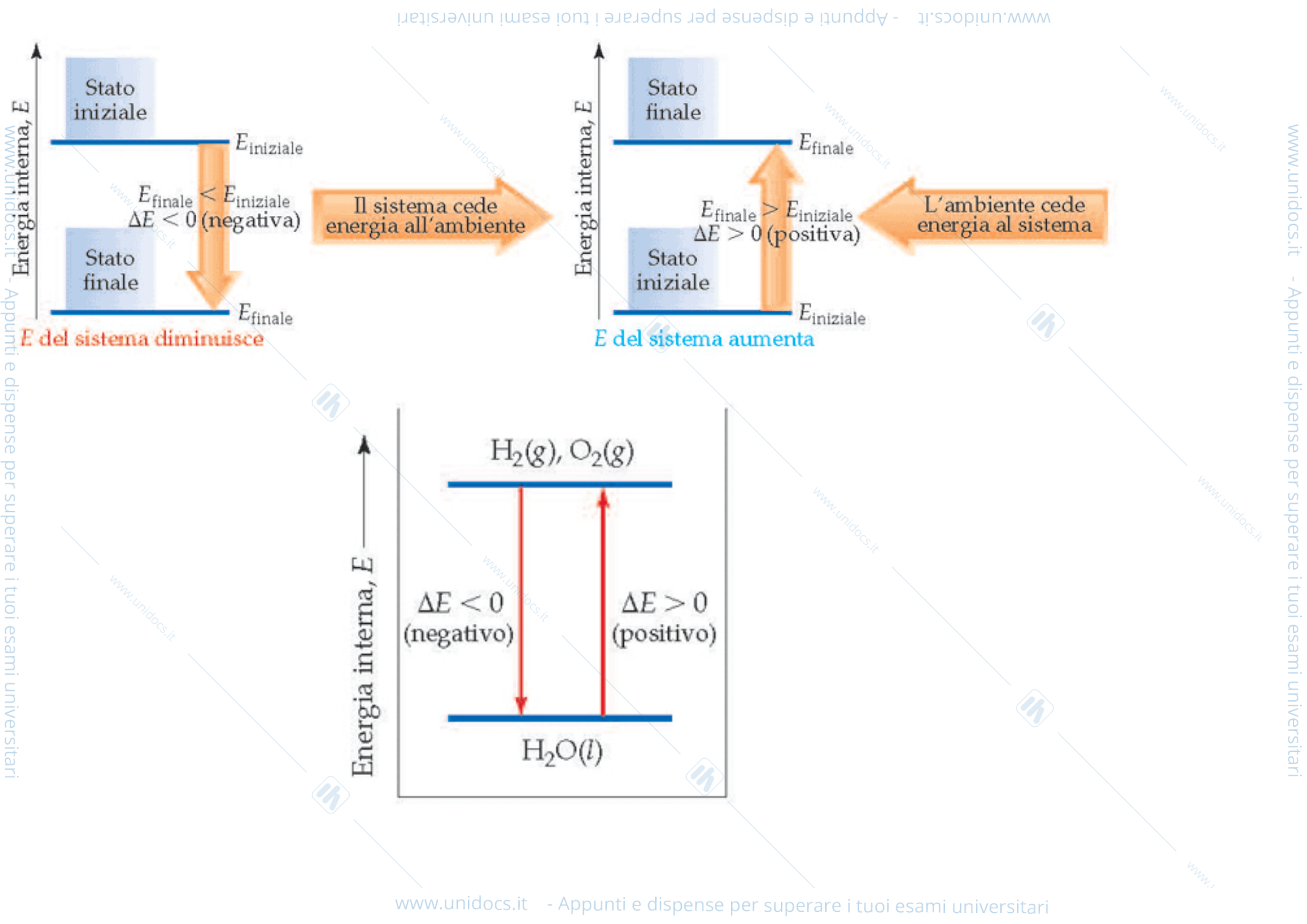


Quando l'energia è trasferita sotto forma di lavoro (w) ha, per convenzione:

- segno positivo ($w > 0$) se il lavoro viene compiuto sul sistema;
- segno negativo ($w < 0$) se il lavoro viene compiuto dal sistema.

Es. un gas che si espande fa un lavoro negativo, se viene compresso subisce il lavoro (positivo) da parte dell'ambiente

ENERGIA TRASFERITA COME . . .	CONVENZIONE SUL SEGNO	EFFETTO SU $U_{sistema}$
Calore trasferito al sistema (endotermico)	$q > 0 (+)$	U aumenta
Calore ceduto dal sistema (esotermico)	$q < 0 (-)$	U diminuisce
Lavoro compiuto sul sistema	$w > 0 (+)$	U aumenta
Lavoro compiuto dal sistema	$w < 0 (-)$	U diminuisce

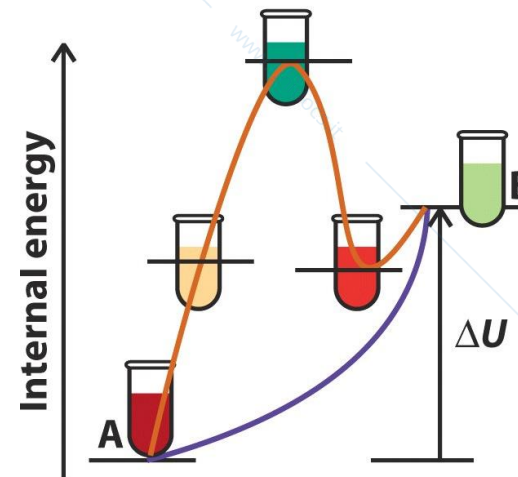
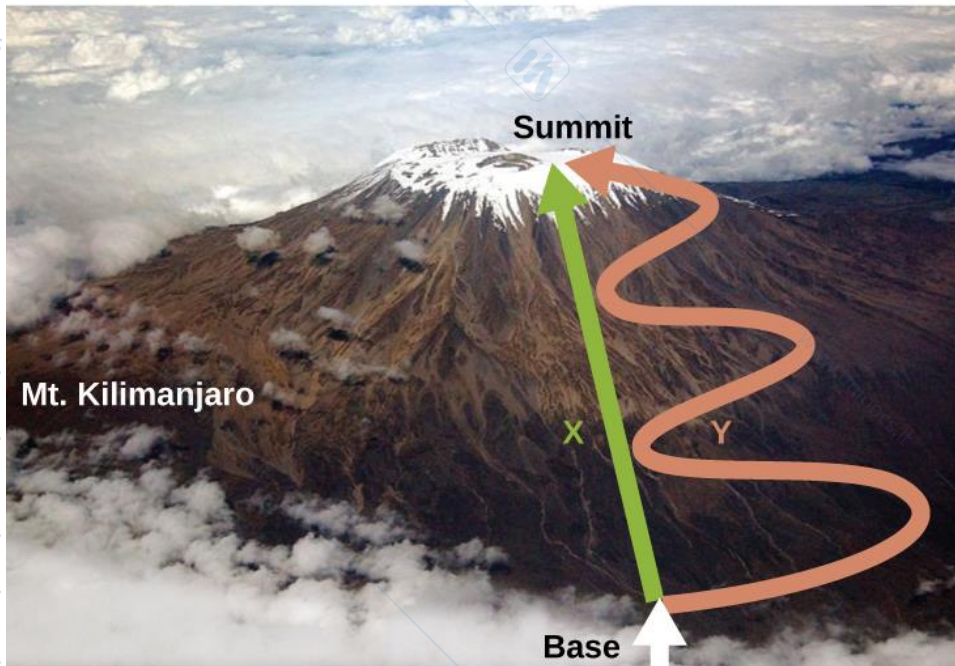


Energia: funzione di stato

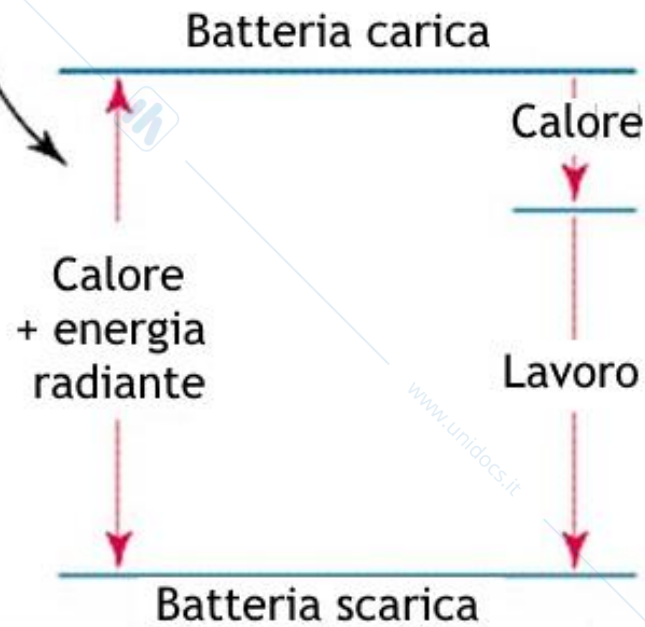
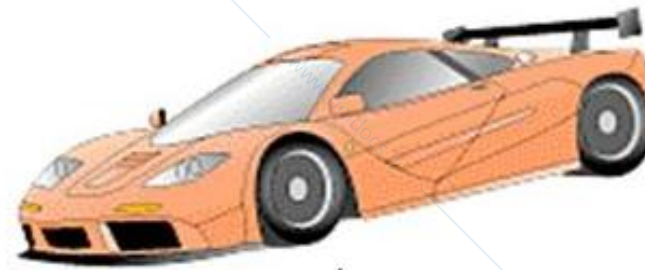


L'energia interna di un sistema dipende dal sistema e dalle condizioni presenti del sistema stesso (pressione, temperatura, quantità di materia ecc.), ma non dipende dal modo in cui il sistema ha acquisito questa energia. U è quindi **funzione di stato**.

In una funzione di stato la variazione dipende solo dallo stato finale e iniziale e non dal modo in cui si è passati dall'uno all'altro



L'altezza (quota) è una funzione di stato

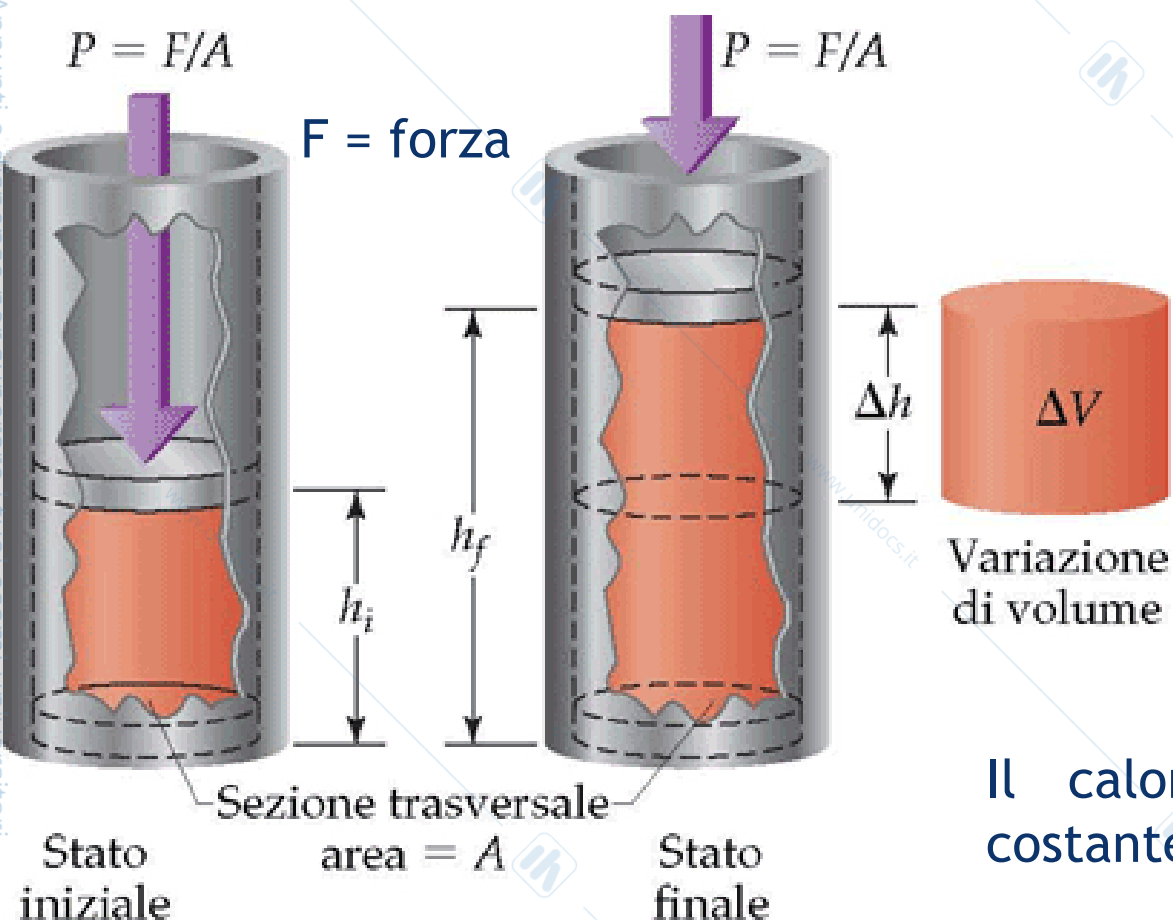


Calore e lavoro non sono funzioni di stato

Lavoro P-V

Nella maggior parte delle reazioni chimiche (escluse quelle elettrochimiche), l'unico lavoro che il sistema compie o subisce è quello di espansione/compressione (della fase gassosa) contro la pressione esterna: il lavoro pressione-volume

In generale $w = F \times \Delta h$



In condizioni di pressione esterna costante:

$$w = -P\Delta V$$

$$\Delta U = q + w = q - P\Delta V$$

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

Il calore scambiato a pressione costante è detto entalpia (ΔH)

Entalpia

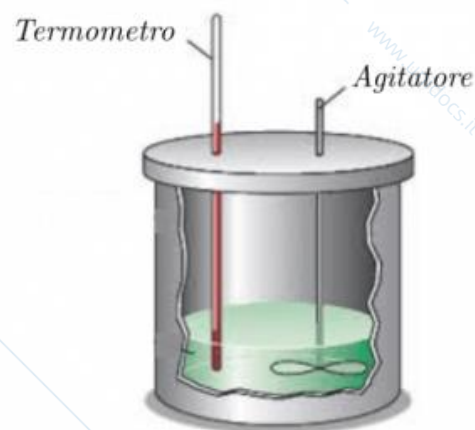


Il ΔH di un sistema coincide con il calore che esso libera o assorbe a **pressione costante** (funzione di stato).

$$\Delta H = H_{prod} - H_{reag}$$

Si può quindi calcolare la variazione di entalpia conoscendo le entalpie dei reagenti e i prodotti, indipendentemente dalla reazione fatta.

Il ΔH di una reazione può essere misurato utilizzando un calorimetro



L'entalpia associata a molti processi è stata misurata o calcolata e sono disponibili delle tabelle. Es. vaporizzazione, fusione, combustione



Entalpie di reazione

ΔH_r° è la variazione di entalpia legata alla reazione di una mole dei reagenti nel loro stato standard



Stato standard: L'elemento o sostanza allo stato puro e alla pressione di 1 bar = 10^5 Pa (fino a poco tempo fa 1 atm) e ad una certa temperatura (generalmente considerati a 25 °C cioè 298 K)

Per ogni sostanza si prende come riferimento la forma più stabile della sostanza nelle condizioni standard (es. a 25 °C $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, non $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$).

Legge di Hess

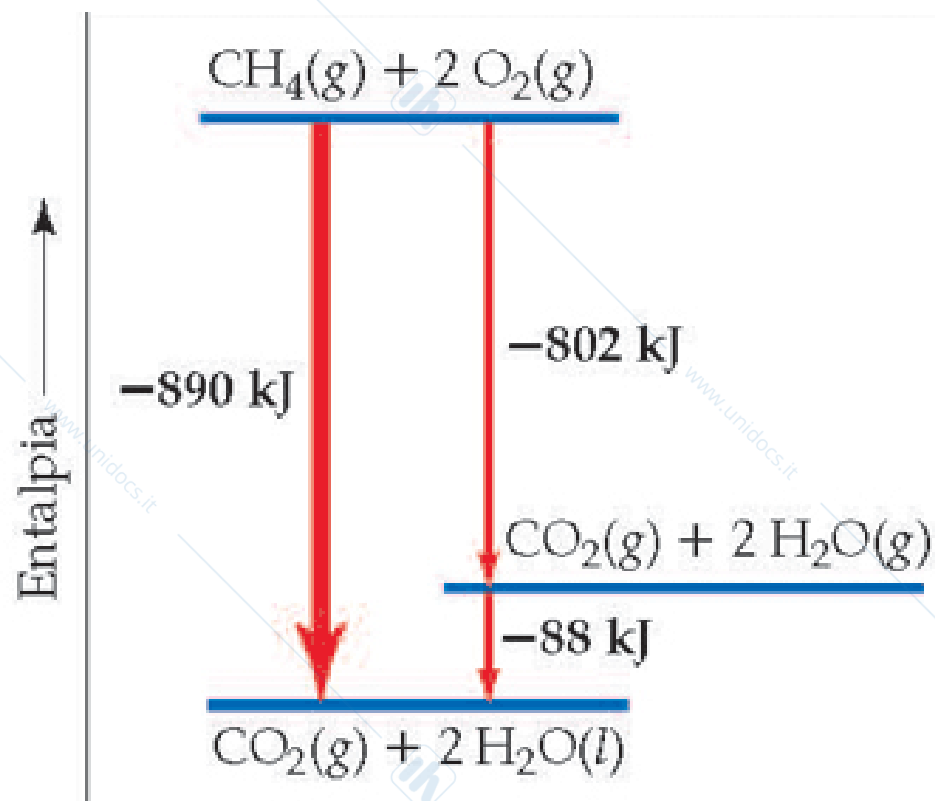
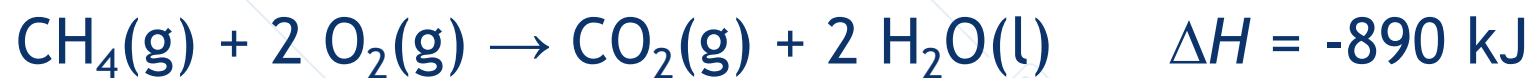
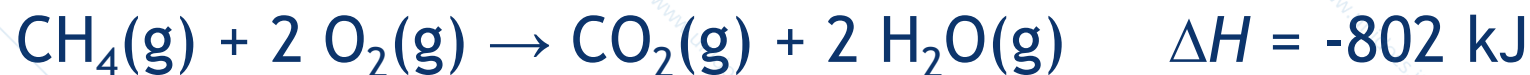
se una reazione viene fatta avvenire attraverso una serie di passaggi, il ΔH totale è pari alla somma dei ΔH dei singoli passaggi

Il ΔH di un processo può essere ricavato indirettamente dai ΔH di altre reazioni per cui si può misurare il ΔH_{reaz} .



Si può scomporre in due reazioni i cui dati termodinamici sono noti:





Gli stati fisici dei reagenti e dei prodotti, variazioni di stato comportano variazioni di entalpia del sistema

Entalpie molari standard di formazione

Un valore di ΔH particolarmente utile è quello della reazione di formazione di una mole di composto a partire dai suoi elementi in condizioni standard. Viene indicato come ΔH_f°



L'elemento in condizioni standard viene dunque considerato il punto "zero" quindi ha $\Delta H_f^\circ = 0$

Stato standard: L'elemento o sostanza allo stato puro e alla pressione di 1 bar = 10^5 Pa (fino a poco tempo fa 1 atm) e ad una certa temperatura (generalmente considerati a 25 °C cioè 298 K)

Per ogni elemento si prende come riferimento la forma più stabile dell'elemento nelle condizioni standard (es. O_2 , non O oppure O_3).



Entalpia standard di reazione e ΔH_f°

I valori dei ΔH_f° sono tabulati e si riferiscono ad una mole di composto.

In generale

$$\Delta H_{\text{reaz}}^\circ = \sum n \Delta H_f^\circ (\text{prod}) - \sum m \Delta H_f^\circ (\text{reag})$$

dove n e m sono i rispettivi coefficienti stechiometrici



$$\Delta H = 3 \Delta H_f^\circ [\text{CO}_2(\text{g})] + 4 \Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] - \Delta H_f^\circ [\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})]$$

Calcolare l'entalpia standard di formazione del $\text{CS}_2 (l)$ sapendo che:



Sommare le reazioni in modo che il risultato quella desiderata.



$$\Delta H_r^0 = -393.5 + [2 \times (-296.1)] + 1072 = 86.3 \text{ kJ}$$

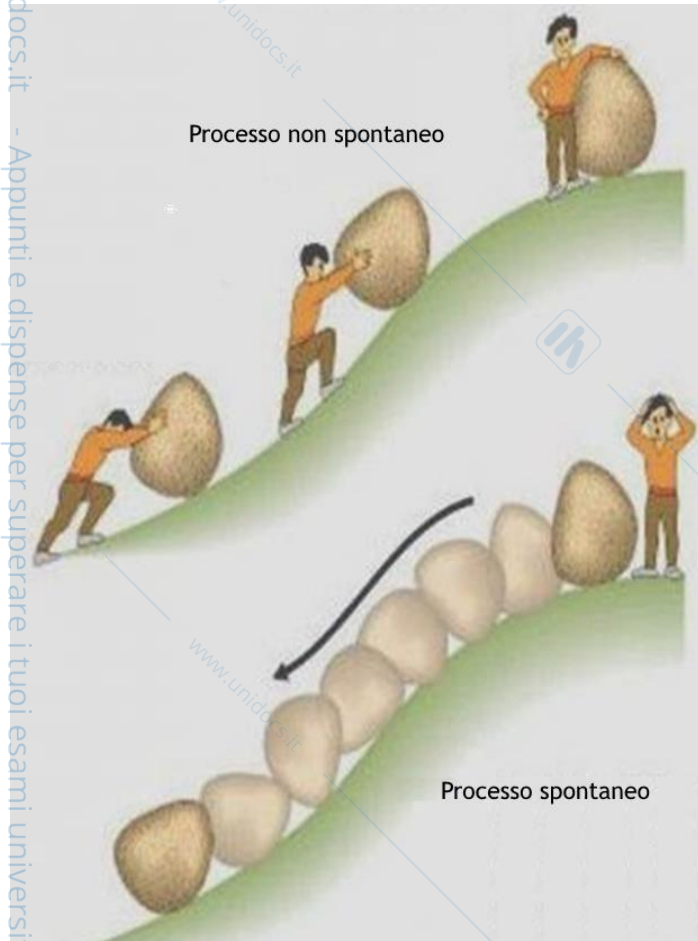


UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO
DIPARTIMENTO DI CHIMICA

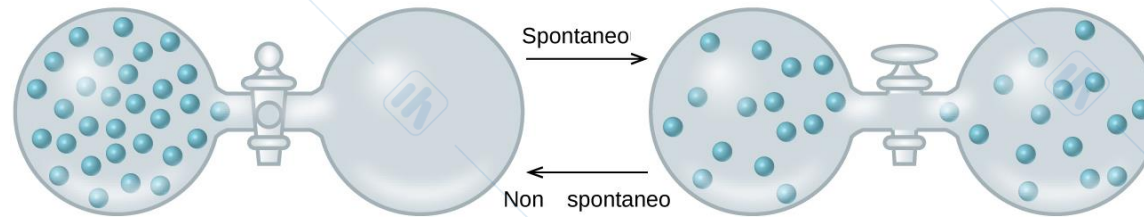
Termodinamica: spontaneità delle reazioni chimiche

Le trasformazioni chimiche (o fisiche) possono essere spontanee o no.

La spontaneità è la capacità di un processo di avvenire senza interventi esterni "naturalmente".



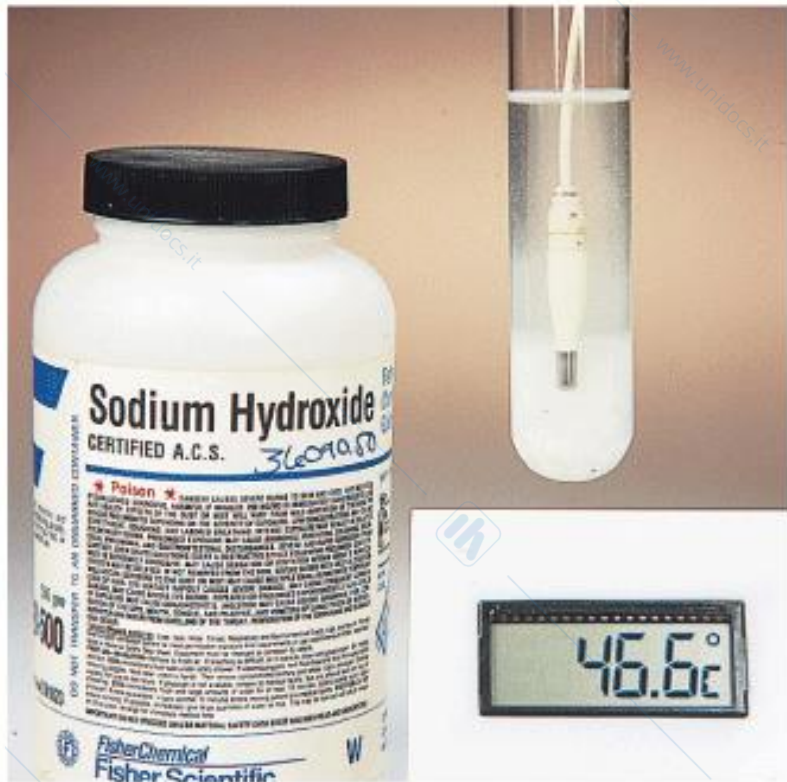
Diffusione di gas nel vuoto



Non spontaneo
←
→
Spontaneo



NB: la spontaneità di un processo non è legata alla velocità del processo (alcuni processi spontanei sono lentissimi).



(a) La dissoluzione di NaOH in acqua è un processo fortemente esotermico.

FIGURA 13.7 Dissoluzione di solidi ionici ed entalpia di soluzione.



(b) Un "impacco freddo" contiene nitrato d'ammonio solido, NH_4NO_3 , e un involucro contenente acqua. Quando acqua e NH_4NO_3 vengono miscelati, il sale si scioglie e la temperatura del sistema si abbassa a causa del processo endotermico di solubilizzazione del nitrato d'ammonio ($\Delta_{\text{soluz}}H^\circ = +25.7 \text{ kJ/mol}$).

Photos: © Cengage Learning/Charles D. Winters

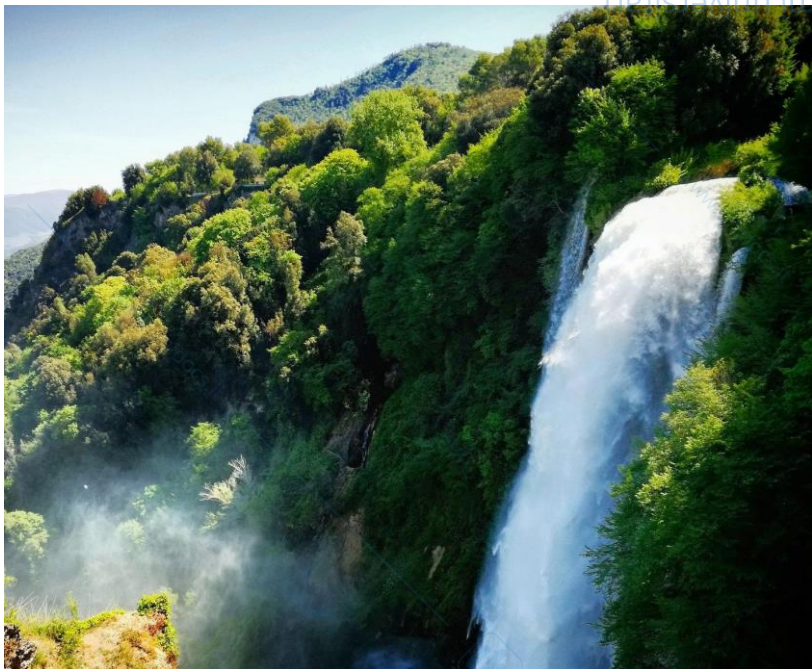
Altri processi spontanei (esotermici):

- solidificazione acqua a $T < 0\text{ °C}$;
- combustione di idrocarburi;
- trasferimento di calore da un corpo caldo all' ambiente;
- **dissoluzione di NaOH**;
- reazione di un acido e di una base (es. $\text{NaOH} + \text{HCl}$);
- reazione di alogeni con metalli alcalini (es. $\text{Na} + \text{Cl}_2$).

...ma anche (endotermici):

- fusione del ghiaccio a $T > 0\text{ °C}$;
- **dissoluzione di NH_4Cl** ;
- trasferimento di calore dall'ambiente a un corpo freddo;
- reazione di $\text{H}_2 + \text{I}_2$ a dare HI .

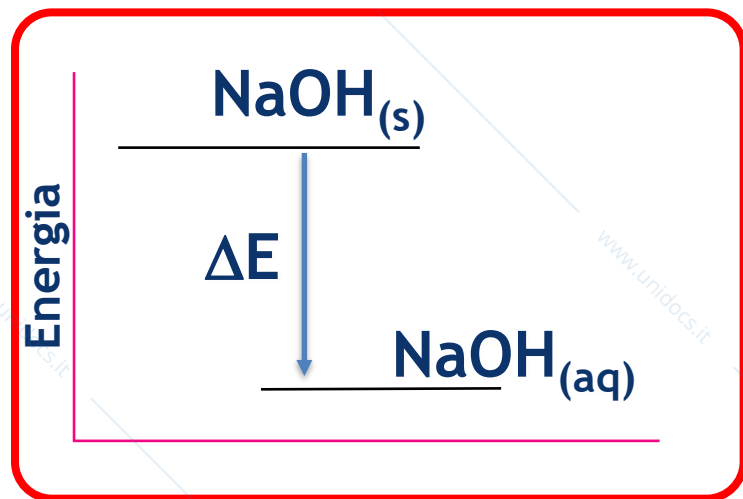
La variazione di entalpia (ΔH) non è criterio sufficiente per determinare la spontaneità o meno di un processo (e di una reazione)!



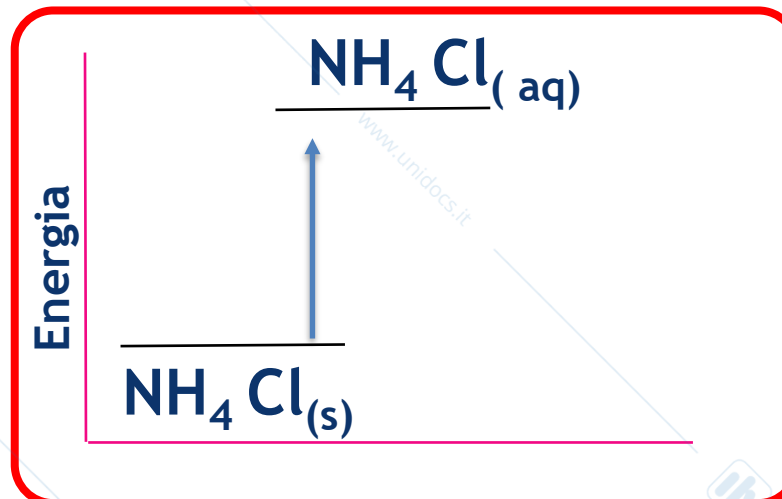
Come per la cascata che perde energia potenziale trasformandola in energia cinetica/calore, per alcuni processi (come le combustioni) la direzione è intuitiva.

Il processo è spontaneo nella direzione che porta al minimo di energia potenziale.

però....



Spontaneo
 $\Delta E < 0$



Spontaneo
 $\Delta E > 0$

Spontaneità di una reazione e primo principio della termodinamica

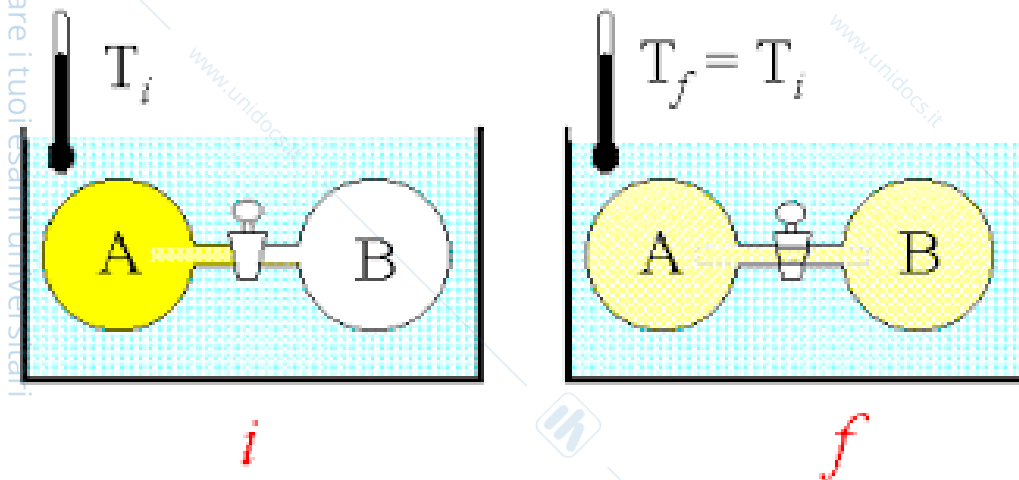
Prendendo in considerazione la reazione:



e la reazione inversa:

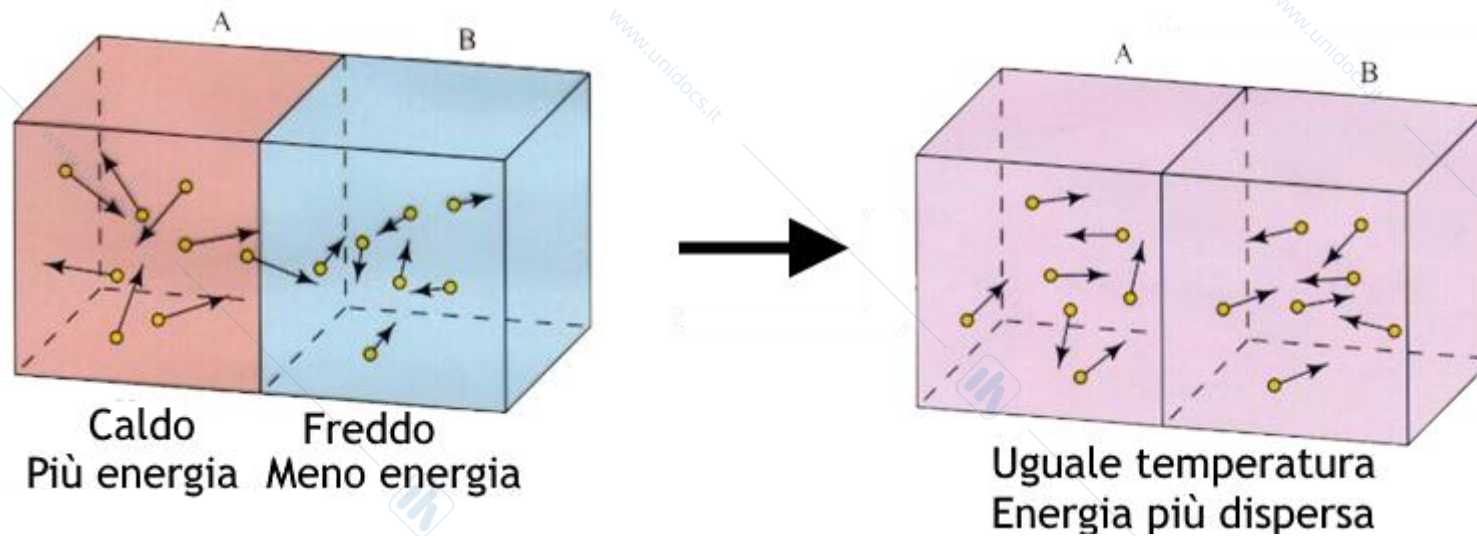


La legge di conservazione dell'energia non è in grado di darci nessuna informazione sulla spontaneità della reazione dato che in entrambi i casi l'energia totale prima e dopo la reazione è la stessa



L'energia totale del sistema iniziale e finale è uguale ma...

...è più dispersa.

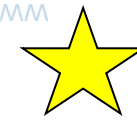


In un processo spontaneo l'energia va nella direzione della massima dispersione

Ogni sistema che viene lasciato a se stesso, nel tempo cambierà verso una condizione di massima probabilità

In generale, ogni sistema tende a muoversi spontaneamente da uno stato più ordinato ad uno più disordinato

Entropia



Per definire quantitativamente il fattore "casuale" si introduce la funzione di stato **entropia (S)**:

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

Secondo principio della termodinamica: in un processo spontaneo l'entropia dell' universo aumenta. Quindi in un processo spontaneo

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{systema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} > 0.$$

L' entropia è quindi indice del "disordine" del sistema.

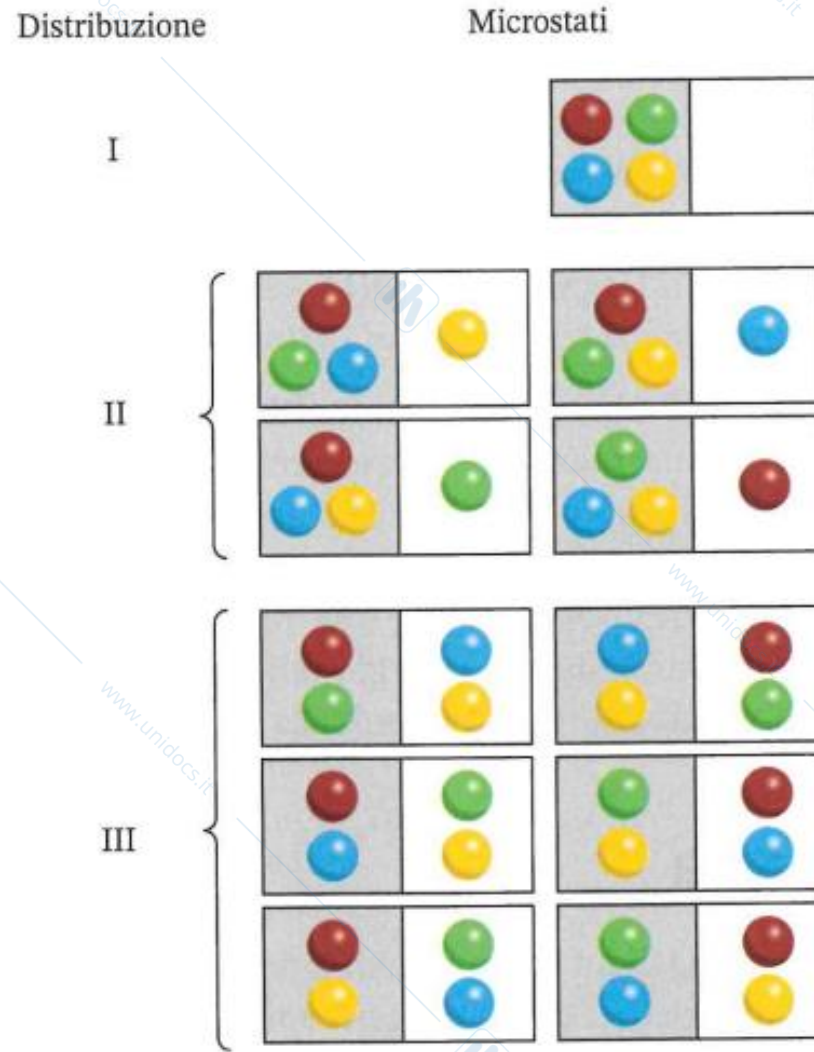
Il disordine non è altro che la condizione di massima dispersione dell'energia, ovvero lo stato più probabile.

Entropia come numero dei microstati

$$S = k \ln W$$

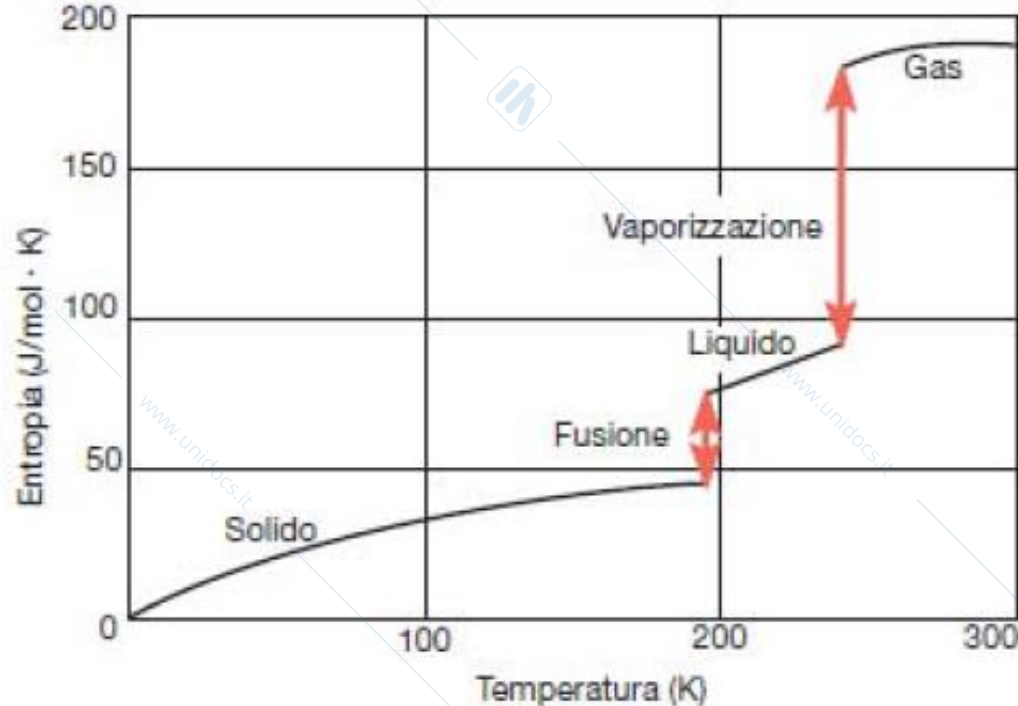
Figura 13.2

Alcuni modi possibili di distribuire quattro molecole in due compartimenti uguali. La distribuzione I si può ottenere in un solo modo (tutte e quattro le molecole nel compartimento di sinistra) e ha un microstato. La distribuzione II può essere ottenuta in quattro modi e ha quattro microstati. La distribuzione III può essere ottenuta in sei modi e ha sei microstati.



La quantità di entropia di un sistema in un dato stato dipende da diversi fattori. Alcuni aspetti generali sono:

1. un liquido ha un'entropia maggiore di quella del solido da cui deriva;
2. un gas ha un'entropia maggiore di quella del liquido da cui deriva;
3. un aumento di temperatura di una sostanza aumenta la sua entropia



4. un solido cristallino puro completamente ordinato ha un'entropia pari a zero, a 0 K (terzo principio della termodinamica)

Entropia molare standard, S°

Per ogni sostanza si può calcolare l'entropia molare standard (S°) che è l'entropia acquisita da una data sostanza passando dalla sua forma cristallina (a 0 K) alle condizioni standard (1 bar) e alla temperatura scelta.

Notare che:

- **Gli elementi puri non hanno S° nullo (a differenza di ΔH_f°)**
- **Le sostanze pure hanno tutte $S^\circ > 0$**
- **Gli ioni acquosi possono avere S° positivi o negativi.**
- **molecole più grandi hanno entropie maggiori di molecole piccole**
- **molecole complesse hanno entropie maggiori (maggior numero di legami)**

TABELLA 19.2 ■ Entropie molari standard di alcune sostanze a 298 K

Sostanza	(S°), J/mol-K
Gas	
H ₂ (g)	130,6
N ₂ (g)	191,5
O ₂ (g)	205,0
H ₂ O(g)	188,8
NH ₃ (g)	192,5
CH ₃ OH(g)	237,6
C ₆ H ₆ (g)	269,2
Liquidi	
H ₂ O(l)	69,9
CH ₃ OH(l)	126,8
C ₆ H ₆ (l)	172,8
Solidi	
Li(s)	29,1
Na(s)	51,4
K(s)	64,7
Fe(s)	27,23
FeCl ₃ (s)	142,3
NaCl(s)	72,3

Entropie Standard a 25 °C (J/mol · K) di Elementi e Composti a 1 atm, Ioni Acquosi a 1 M

Elementi			
Ag(s)	42.6	Cl ₂ (g)	223.0
Al(s)	28.3	Cr(s)	23.8
Ba(s)	62.8	Cu(s)	33.2
Br ₂ (l)	152.2	F ₂ (g)	202.7
C(s)	5.7	Fe(s)	27.3
Ca(s)	41.4	H ₂ (g)	130.6
Composti			
AgBr(s)	107.1	CaCl ₂ (s)	104.6
AgCl(s)	96.2	CaCO ₃ (s)	92.9
AgI(s)	115.5	CaO(s)	39.8
AgNO ₃ (s)	140.9	Ca(OH) ₂ (s)	83.4
Ag ₂ O(s)	121.3	CaSO ₄ (s)	106.7
Al ₂ O ₃ (s)	50.9	CdCl ₂ (s)	115.3
BaCl ₂ (s)	123.7	CdO(s)	54.8
CHCl ₃ (l)	201.7	Cu ₂ S(s)	120.9
CH₃OH(l)	126.8	HCl(g)	186.8
C₂H₅OH(l)	160.7	HF(g)	173.7
CO(g)	197.6	HI(g)	206.5
CO ₂ (g)	213.6	HNO ₃ (l)	155.6
		H ₂ O(g)	188.7
		H ₂ O(l)	69.9
		H ₂ O ₂ (l)	109.6
		H ₂ S(g)	205.7
		H ₂ SO ₄ (l)	156.9
		HgO(s)	70.3
		KBr(s)	95.9
		MgCl ₂ (s)	89.6
		MnO ₂ (s)	53.0
		NH ₃ (g)	192.3
		N ₂ H ₄ (l)	121.2
		NH ₄ Cl(s)	94.6
		O ₂ (g)	205.0
		Pb(s)	64.8
		P ₄ (s)	164.4
		S(s)	31.8
		Si(s)	18.8
		Sn(s)	51.6
		NH ₄ NO ₃ (s)	151.1
		NO(g)	210.7
		NO ₂ (g)	240.0
		N ₂ O ₄ (g)	304.2
		NaCl(s)	72.1
		NaF(s)	51.5
		NaOH(s)	64.5
		PbO ₂ (s)	68.6
		SO ₃ (g)	256.7
		ZnI ₂ (s)	161.1
		ZnO(s)	43.6
		ZnS(s)	57.7

grafite. Per il diamante 2.4

Spontaneità e ΔS°

La reazione però è spontanea se è accompagnata da un aumento dell'entropia totale (dell'universo), quindi se:

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

$\Delta S_{\text{sistema}}$	$\Delta S_{\text{ambiente}}$	ΔS_{totale}	Processo
> 0	> 0	> 0	spontaneo
< 0	< 0	< 0	non spontaneo
> 0	< 0		spontaneo se $\Delta S_{\text{sistema}} > \Delta S_{\text{ambiente}}$
< 0	> 0		spontaneo se $\Delta S_{\text{ambiente}} > \Delta S_{\text{sistema}}$

- $\Delta S^\circ_{\text{sist}} > 0$
1. Passaggi di stato (solido \rightarrow liquido \rightarrow gas): aumento del disordine
 2. Aumento della temperatura: aumento E. cinetica delle molecole
 3. Aumento del volume di un gas: le molecole dispongono di più spazio per disporsi in un maggiore numero di modi
 4. Mescolamento di sostanze: aumenta il disordine
 5. Aumento del numero di particelle

Spontaneità e ΔS°

Il $\Delta S^\circ_{\text{reaz}}$ è dato dalla somma delle entropie molari standard di reagenti meno la somma delle entropie standard dei prodotti ciascuna moltiplicata per il proprio coefficiente stechiometrico

$$\Delta S^\circ_{\text{reaz}} = \sum n_p S^\circ(\text{prodotti}) - \sum n_r S^\circ(\text{reagenti})$$

Es. per la reazione a 298 K $3 \text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NH}_3(\text{g})$

$$\Delta S^\circ_{\text{reaz}} = 2 S^\circ [\text{NH}_3(\text{g})] - 3 S^\circ [\text{H}_2(\text{g})] - S^\circ [\text{N}_2(\text{g})] = -198.3 \text{ J/K}$$

Il numero di moli diminuisce durante la reazione $\Delta S^\circ_{\text{reaz}} < 0$

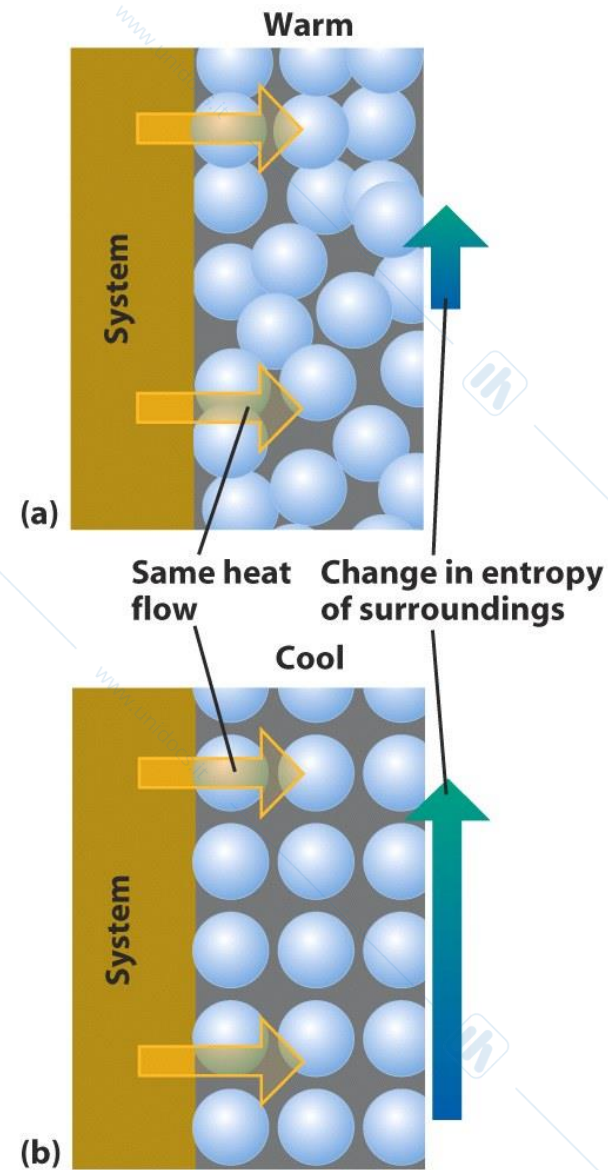
Deve però essere rispettato:

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

$\Delta S_{\text{ambiente}}$ è direttamente proporzionale al calore (e quindi al ΔH se il sistema è a pressione costante) che è stato trasferito dal sistema all'ambiente (ΔH è negativo perché il calore abbandona il sistema).

$$\text{con } P \text{ e } T = \text{costante} \quad \Delta S_{\text{amb}} = - \frac{\Delta H_{\text{sis}}}{T}$$

L'aumento di entropia dell'ambiente è inversamente proporzionale alla temperatura. Se la T dell'ambiente è alta l'aumento di entropia sarà minore e viceversa.



Es. per la reazione a 298 K



per essere spontanea: $\Delta S^\circ_{\text{universo}} = \Delta S^\circ_{\text{sistema}} + \Delta S^\circ_{\text{ambiente}} > 0$

$$\Delta S^\circ_{\text{reaz}} = 2 S^\circ [\text{NH}_3(\text{g})] - 3 S^\circ [\text{H}_2(\text{g})] - S^\circ [\text{N}_2(\text{g})] = -198.3 \text{ J/K}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{amb}} = - \frac{\Delta H^\circ_{\text{reaz}}}{T}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{reaz}} = 2 \Delta H^\circ_f [\text{NH}_3(\text{g})] - 3 \Delta H^\circ_f [\text{H}_2(\text{g})] - \Delta H^\circ_f [\text{N}_2(\text{g})] = -92.38 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{amb}} = 92308 \text{ J} / 298 \text{ K} = 310 \text{ J/K}$$

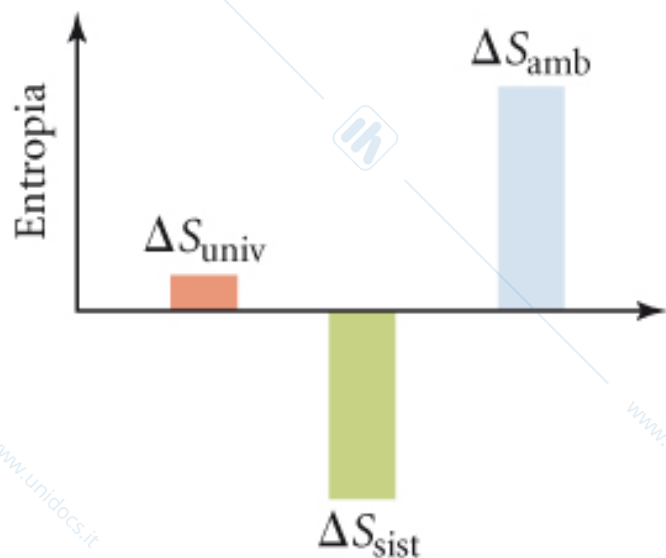
$$\Delta S^\circ_{\text{univ}} = \Delta S^\circ_{\text{sist}} + \Delta S^\circ_{\text{amb}} = -198.3 \text{ J/K} + 310 \text{ J/K} = + 112 \text{ J/K}$$

La reazione è spontanea da un punto di vista termodinamico

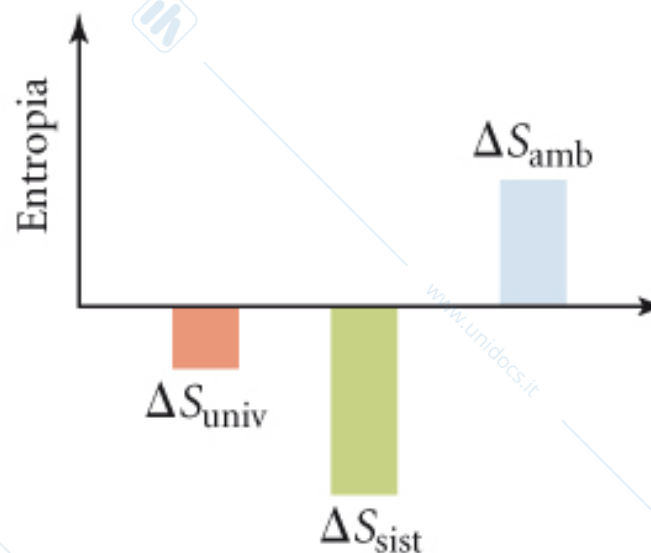
Congelamento e condensazione dell'acqua sono processi che diminuiscono l'entropia del sistema ma essendo esotermici, aumentano l'entropia dell'ambiente

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}} \quad (\text{per il congelamento dell'acqua})$$

Bassa temperatura: spontaneo



Alta temperatura: non spontaneo



Il congelamento è però spontaneo solo a basse T, perché l'aumento di entropia dell'ambiente risulta più significativa. Al contrario ad alte T l'aumento di S_{amb} diventa trascurabile

Energia libera di Gibbs



È un'altra funzione di stato che permette di tener conto solo della variazione di entropia del sistema senza considerare quella dell'ambiente (che comunque è legata al ΔH del sistema).

$$G = H - TS$$

Come per H e U il valore assoluto dell'energia libera di Gibbs ha scarso significato, si valuta la sua variazione ΔG .

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} - \frac{\Delta H_{sist}}{T}$$

$$T\Delta S_{univ} = T\Delta S_{sist} - \Delta H_{sist}$$

$$-T\Delta S_{univ} = -T\Delta S_{sist} + \Delta H_{sist}$$



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

Per ogni processo spontaneo a P e T costanti si deve avere $\Delta G^0_{sist} < 0$

Per reazioni di equilibrio il segno di ΔG è strettamente legato alla posizione dell'equilibrio.

Se $\Delta G = 0$ la reazione è all'equilibrio

Se $\Delta G < 0$ la reazione procede spontaneamente verso destra

Se $\Delta G > 0$ la reazione può essere spinta verso destra solo effettuando un lavoro. Sarà invece spontanea la reazione inversa.

L'energia libera standard di una reazione può essere calcolata inserendo i valori di ΔH_r° e ΔS_r° della reazione nell'equazione o facendo la differenza tra i valori delle energie libere standard di formazione (ΔG_f°) dei prodotti e dei reagenti ciascuno moltiplicato per il rispettivo coefficiente

$$\Delta G_r^\circ = [\sum n\Delta G_f^\circ (\text{prodotti})] - [\sum n\Delta G_f^\circ (\text{reagenti})]$$

Come per i ΔH , per convenzione si considera che gli elementi puri nel loro stato standard abbiano energia libera nulla

L'ozono presente nella bassa atmosfera è un inquinante che si può formare dalla seguente reazione che coinvolge l'ossidazione degli idrocarburi incombusti:



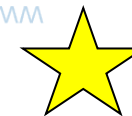
Utilizzare le energie libere standard di formazione per determinare $\Delta G^\circ_{\text{reaz}}$ per questa reazione a 25 °C.

Reagenti o prodotti	ΔG°_f (in kJ/mol)
$\text{CH}_4(\text{g})$	-50.5
$\text{O}_2(\text{g})$	0.0
$\text{CO}_2(\text{g})$	-394.4
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-228.6
$\text{O}_3(\text{g})$	163.2

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{\text{reaz}} &= \sum n_p \Delta G^\circ_f(\text{prodotti}) - \sum n_r \Delta G^\circ_f(\text{reagenti}) \\ &= [\Delta G^\circ_f, \text{CO}_2(\text{g}) + 2(\Delta G^\circ_f, \text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 4(\Delta G^\circ_f, \text{O}_3(\text{g}))] - [\Delta G^\circ_f, \text{CH}_4(\text{g}) + 8(\Delta G^\circ_f, \text{O}_2(\text{g}))] \\ &= [-394.4 \text{ kJ} + 2(-228.6 \text{ kJ}) + 4(163.2 \text{ kJ})] - [-50.5 \text{ kJ} + 8(0.0 \text{ kJ})] \\ &= -198.8 \text{ kJ} + 50.5 \text{ kJ} \\ &= -148.3 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Questo metodo di calcolo è valido solo alla temperatura tabulata dei $n\Delta G^\circ$ (generalmente 25°C).

Effetto della temperatura



Quando cambiamo la temperatura, sia ΔH che ΔS cambiano, ma generalmente di poco. Al contrario:

$$\Delta G = \underbrace{\Delta H}_{\text{termine entalpico}} - \underbrace{T \Delta S}_{\text{termine entropico}}$$

Dato che un processo è spontaneo quando $\Delta G < 0$, l'energia libera aumenta con l'aumento di temperatura per le reazioni a ΔS negativa e diminuisce con l'aumento di temperatura per quelle a ΔS positiva

ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Spontaneo?
-	+	-	spontaneo a tutte le temperature
-	-	- se $ \Delta H > T\Delta S $	spontaneo a basse T; non spontaneo ad alte T
+	+	- se $T\Delta S > \Delta H$	spontaneo ad alte T; non spontaneo a basse T
+	-	+	non è spontaneo a qualsiasi temperatura

Decomposizione termica del carbonato di calcio

(a 298K)	CaCO₃(s)	→	CaO(s)	+	CO₂(g)
$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)	-1129.16		-603.42		-394.36
$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	-1207.6		-635.09		-393.51
S° (J/K · mol)	91.7		38.2		213.74

$$\Delta H^\circ_{\text{reaz}} = \Delta H^\circ_f[\text{CaO(s)}] + \Delta H^\circ_f[\text{CO}_2(\text{g})] - \Delta H^\circ_f[\text{CaCO}_3(\text{s})] = + 179.0 \text{ kJ/mol}$$

La reazione è fortemente endotermica, quindi necessiterà di calore per avvenire.

$$\Delta S^\circ_{\text{reaz}} = S^\circ [\text{CaO(s)}] + S^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] - S^\circ[\text{CaCO}_3(\text{s})] = + 160.2 \text{ J/K mol}$$

L'entropia aumenta come ci si può aspettare visto che si producono un numero di molecole maggiore di quante se ne consumino (maggior disordine) e uno dei prodotti è gassoso.

La reazione non è spontanea a 25°C:

$$\Delta G^\circ_{\text{reaz}} = \Delta G^\circ_f[\text{CaO(s)}] + \Delta G^\circ_f[\text{CO}_2(\text{g})] - \Delta G^\circ_f[\text{CaCO}_3(\text{s})] = + 131.4 \text{ kJ/mol}$$

Decomposizione termica del carbonato di calcio

	CaCO₃(s)	→	CaO(s)	+	CO₂(g)
$\Delta_f G^\circ$ (kJ/mol)	-1129.16		-603.42		-394.36
$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	-1207.6		-635.09		-393.51
S° (J/K · mol)	91.7		38.2		213.74

A quale T la reazione avverrà spontaneamente?

$$\Delta G^\circ_{\text{reaz}} = \Delta H^\circ_{\text{reaz}} - T \Delta S^\circ_{\text{reaz}}$$

Si pone $\Delta G^\circ_{\text{reaz}} = 0$, da quella temperatura la reazione comincerà ad essere spontanea

$$0 = \Delta H^\circ_{\text{reaz}} - T \Delta S^\circ_{\text{reaz}} = (179.0 \cdot 10^3 \text{ J}) - T(160.2 \text{ J})$$

$$T = (179.0 \cdot 10^3 \text{ J}) / (160.2 \text{ J/K}) = 1117 \text{ K} = 844 \text{ }^\circ\text{C}$$

L'energia libera di reazione è correlata con la composizione della miscela reagente e con l'energia libera standard di reazione.

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$$

Q = quoziente di reazione

$$R = 8.31451 \text{ J} \times \text{K}^{-1} \times \text{moli}^{-1}, T = 298.15 \text{ K}$$

ΔG_r = energia libera ad una qualsiasi composizione della miscela

ΔG_r° = energia libera a completa conversione dei reagenti in prodotti

all'equilibrio:

Q = costante di equilibrio = K

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln K = 0$$

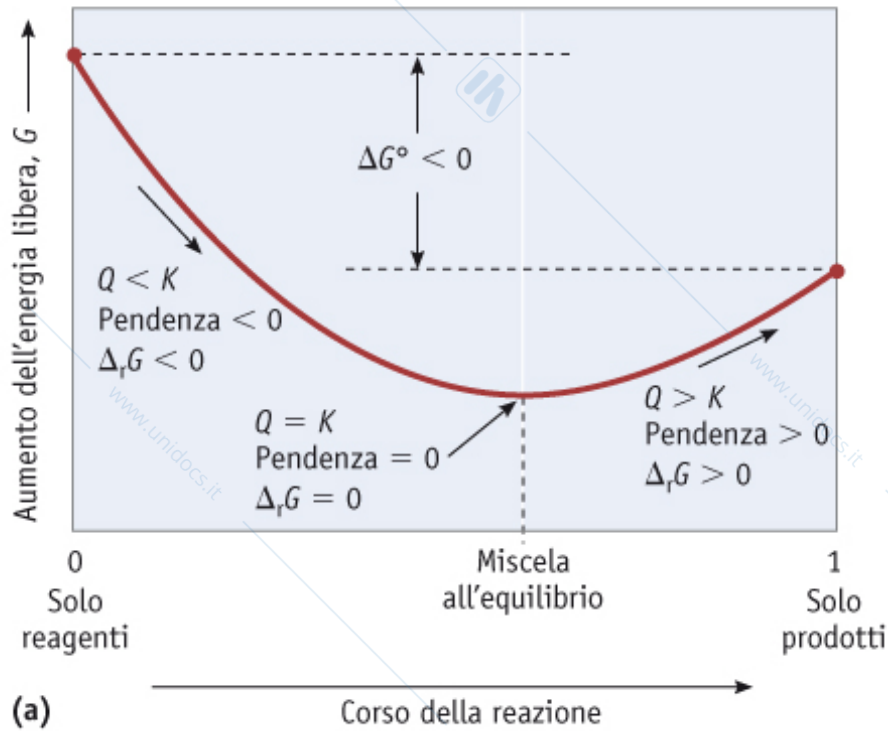
$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta G^{\circ}_r = -RT \ln K$$

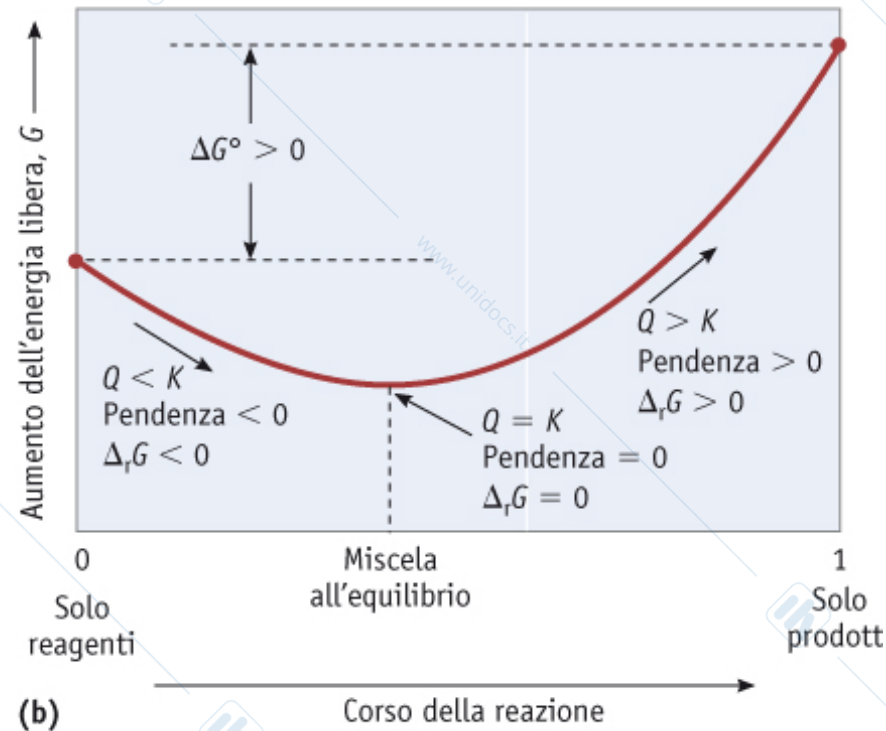
$\Delta G^{\circ}_r < 0 \Rightarrow \ln K > 0 \Rightarrow K > 1$
 reazione spostata verso i prodotti

$\Delta G^{\circ}_r > 0 \Rightarrow \ln K < 0 \Rightarrow K < 1$
 reazione spostata verso i reagenti

La reazione all'equilibrio è a favore dei prodotti
 $\Delta_r G^{\circ}$ è negativo, $K > 1$



La reazione all'equilibrio è a favore dei reagenti
 $\Delta_r G^{\circ}$ è positivo, $K < 1$



Relazione tra ΔG° e K_{eq} a 298K.

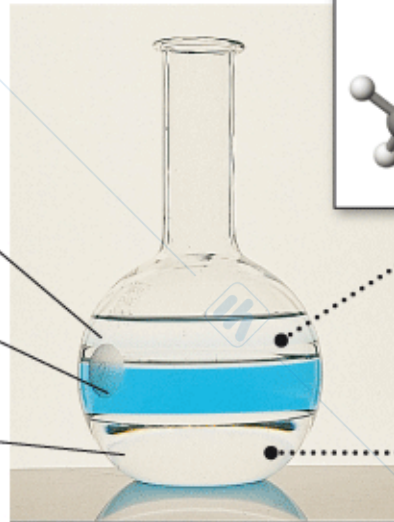
ΔG° , kJ/mol	K
+200	$9,1 \times 10^{-36}$
+100	$3,0 \times 10^{-18}$
+50	$1,7 \times 10^{-9}$
+10	$1,8 \times 10^{-2}$
+1,0	$6,7 \times 10^{-1}$
0	1,0
-1,0	1,5
-10	$5,6 \times 10^1$
-50	$5,8 \times 10^8$
-100	$3,4 \times 10^{17}$
-200	$1,1 \times 10^{35}$

L'equilibrio è tanto spostato verso i reagenti quanto più è positivo il valore di ΔG°

Miscibilità di liquidi (solubilizzazione di liquidi in liquidi)

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

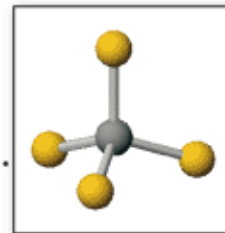
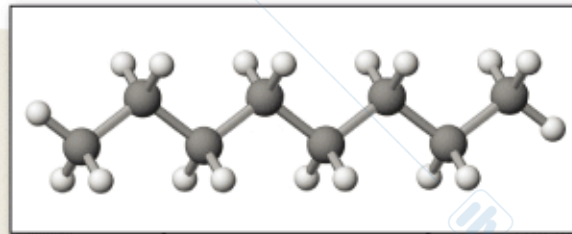
Prima dell'agitazione



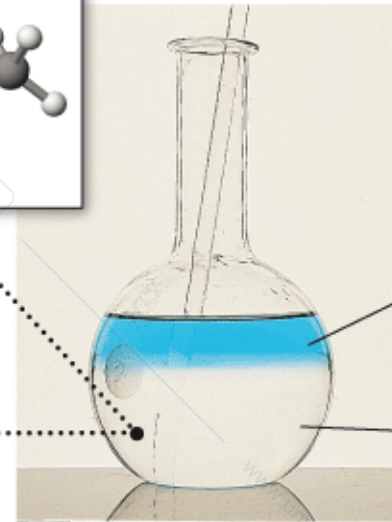
Strato meno denso
costituito da ottano,
 C_8H_{18} .

Soluzione di $CuSO_4$
in acqua.

Strato più denso
costituito da tetracloruro
di carbonio, CCl_4 .



Dopo l'agitazione



Photos: © Cengage
Learning/Charles
D. Winters

La soluzione di
 $CuSO_4$ si muove
verso la superficie.

La miscela omogenea
di CCl_4 e C_8H_{18} ha una
densità maggiore
dell'acqua e si muove
verso il fondo.

La solubilità di liquidi e solidi dipende dalle forze intermolecolari, dalle energie in gioco nella formazione (rilascia di energia) e "rottura" (richiede energia) delle interazioni tra molecole/ioni e dalla variazione di entropia

L'entropia, S è la funzione che misura il grado di disordine di un sistema

www.unidocs.it - Appunti e dispense per superare i tuoi esami universitari

La solubilità di liquidi e solidi dipende dalle forze intermolecolari, dalle energie in gioco nella formazione (rilascia di energia) e "rottura" (richiede energia) delle interazioni tra molecole/ioni e dalla variazione di entropia

L'entropia, S è funzione termodinamica che misura il grado di disordine di un sistema

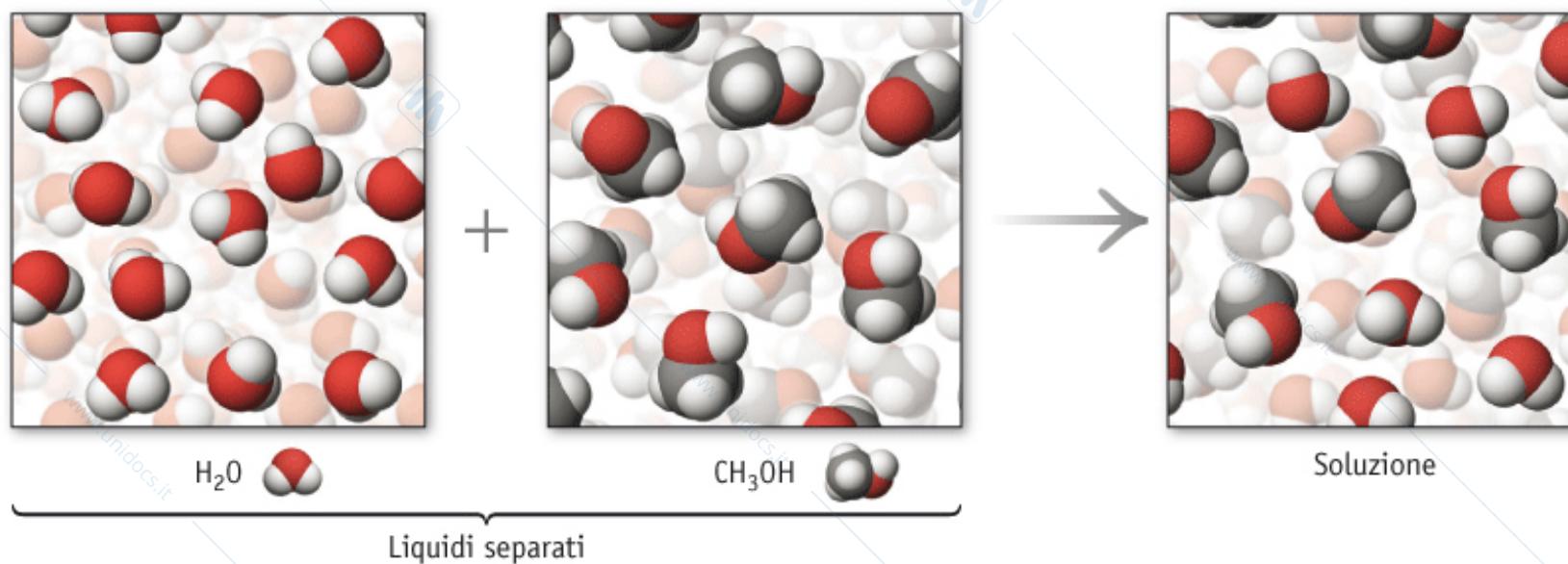


FIGURA 13.6 Favorire il processo di soluzione-entropia. Quando due liquidi simili – in questo caso acqua e metanolo – vengono mescolati, le molecole si mischiano tra loro. L'energia del sistema è più dispersa che nei due liquidi puri separati. Una misura della dispersione dell'energia è l'entropia, una funzione termodinamica descritta in maggior dettaglio nel