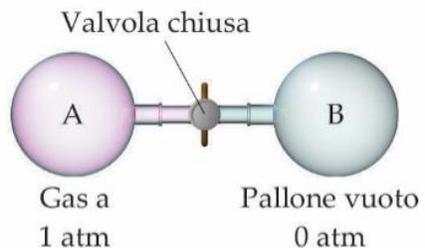


La freccia del tempo

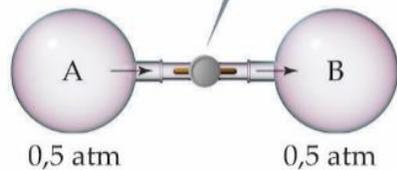


Spontaneo

Non spontaneo

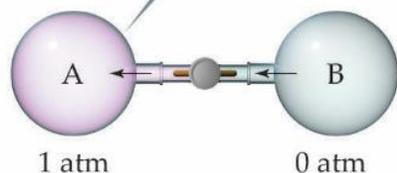


Quando la valvola è aperta,
il gas espande per
occupare entrambi i palloni

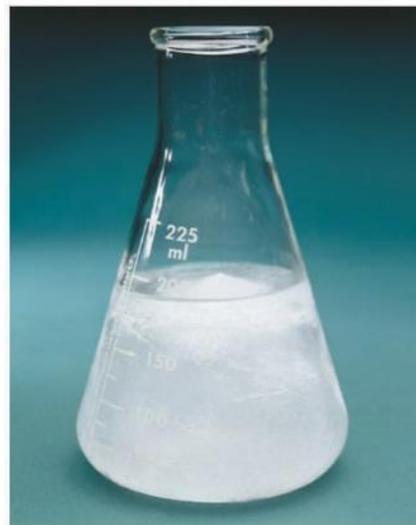


Questo processo è spontaneo

Tutte le molecole di gas
tornano indietro nel pallone A



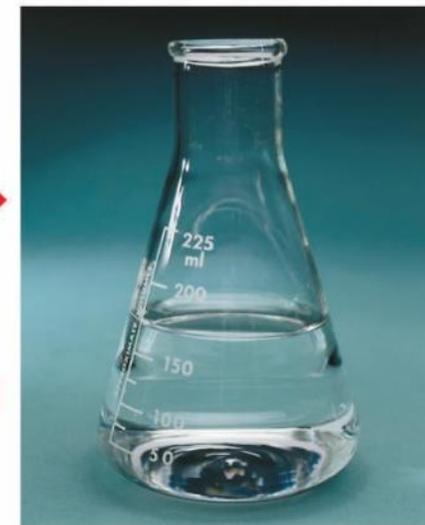
Questo processo non è spontaneo



Spontaneo per $T > 0^\circ\text{C}$



Spontaneo per $T < 0^\circ\text{C}$



Spontaneo



Non spontaneo



Entropia

La variazione di entalpia non ci permette di stabilire la spontaneità di una trasformazione

Introduciamo una nuova proprietà dei sistemi chiamata ENTROPIA (S)

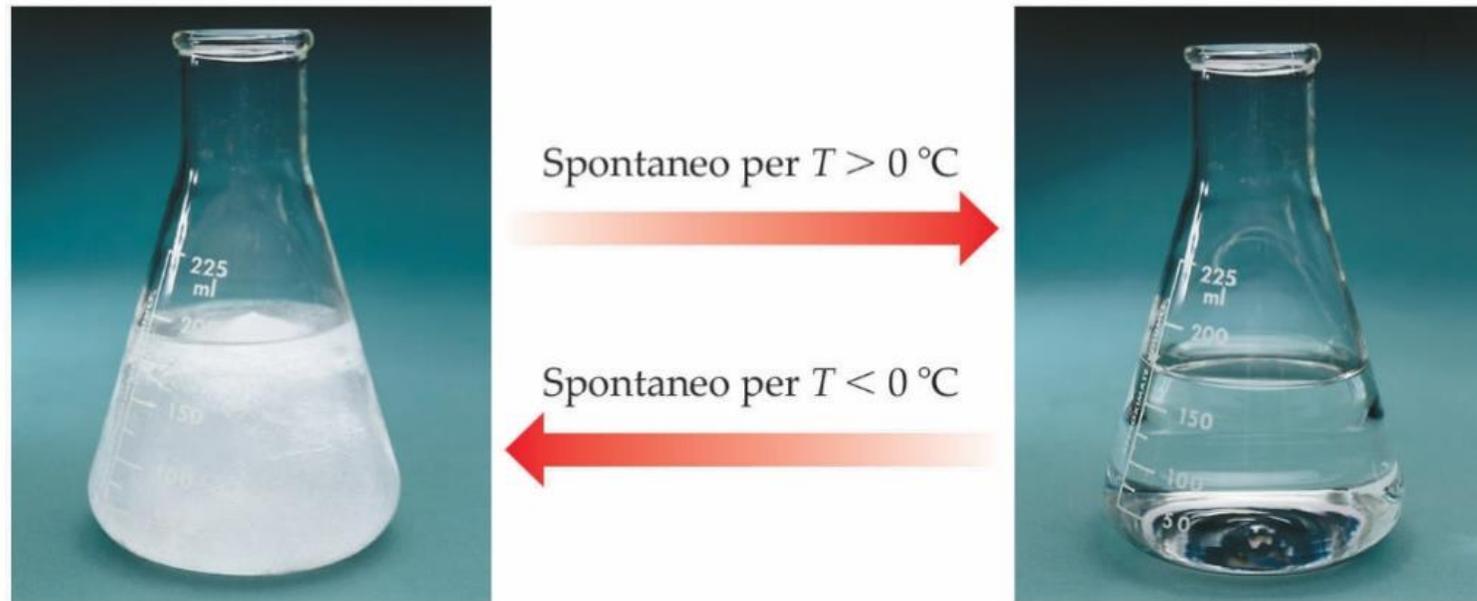
Per il momento non diciamo COSA misura l'entropia, ma solo COME si misura la variazione di entropia in una trasformazione

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

T : temperatura in K
Come può scambiare calore a T costante?

Cosa vuol dire rev?

Trasformazioni reversibili e irreversibili

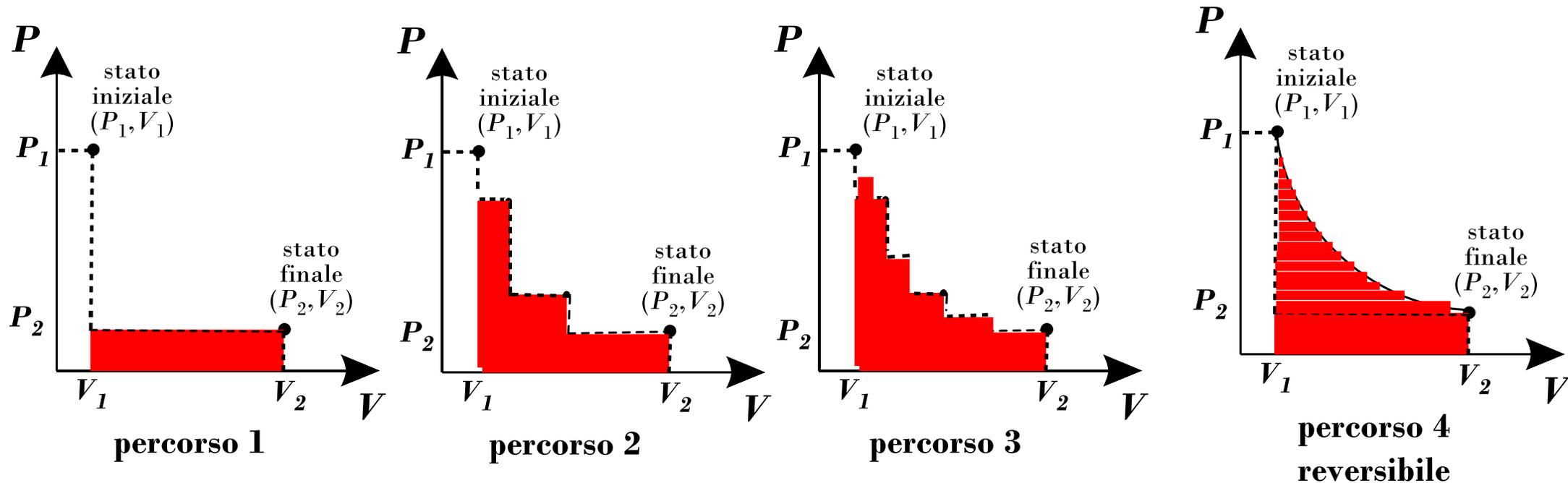


Sopra lo zero celsius il ghiaccio si scioglie spontaneamente e **IRREVERSIBILMENTE**

Sotto lo zero celsius il ghiaccio non si scioglie

A zero celsius ghiaccio e acqua liquida sono in **EQUILIBRIO**: posso guidare la trasformazione in un senso o nell'altro per infinitesime variazioni della temperatura:
TRASFORMAZIONE REVERSIBILE

Espansione isoterma di un gas ideale



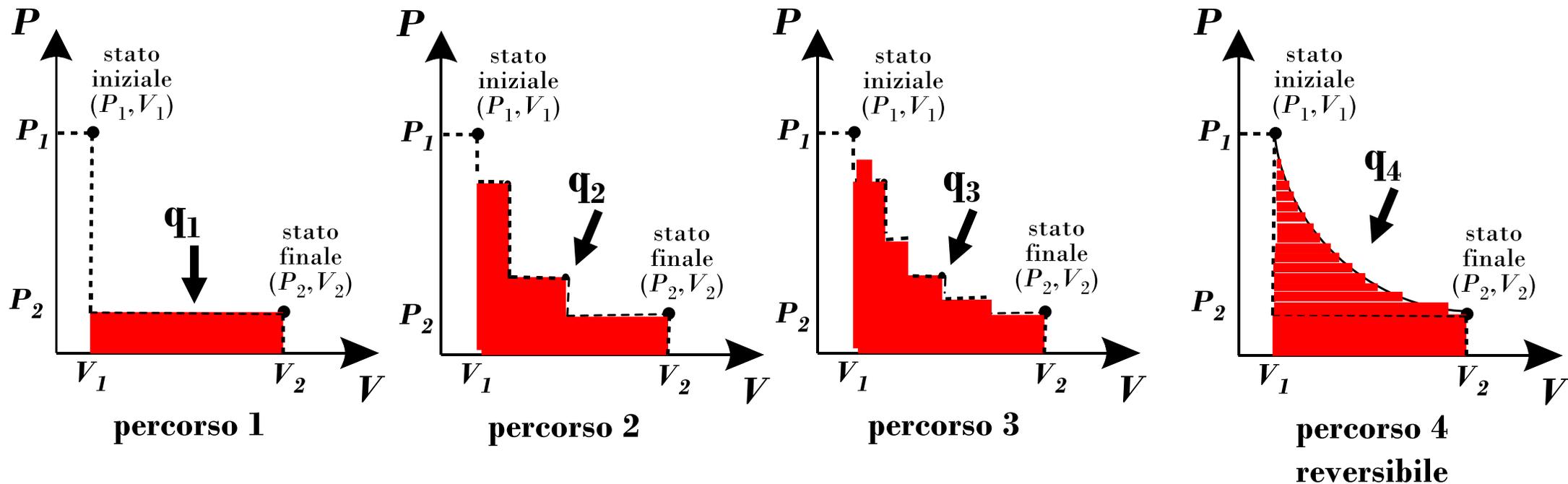
Visto che T è costante in tutti i percorsi, allora $\Delta U = 0$ in tutti i percorsi (l'energia totale di un gas ideale coincide con la sua energia cinetica).

$q + w = 0 \rightarrow q = P\Delta V$. Il sistema assorbe calore dall'ambiente per fare avvenire l'espansione

$P\Delta V$ equivale all'area in rosso

Al percorso reversibile corrisponde SEMPRE il lavoro massimo estraibile da una trasformazione

Espansione isoterma di un gas ideale



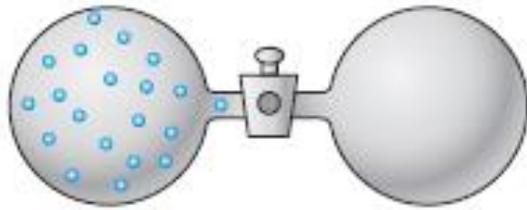
Tutti i percorsi condividono lo stesso stato iniziale e lo stesso stato finale

Quindi, $\Delta S_1 = \Delta S_2 = \Delta S_3 = \Delta S_4$

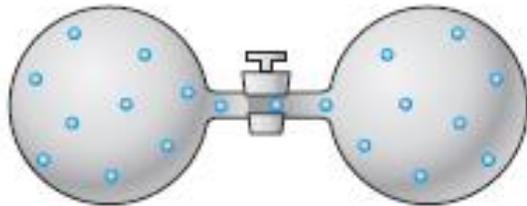
Ma è misurabile solo sul quarto percorso!!
(q_4/T)

Entropia ed espansione di un gas ideale

espansione



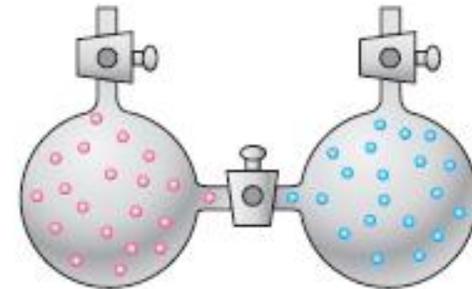
(a) Condizione iniziale



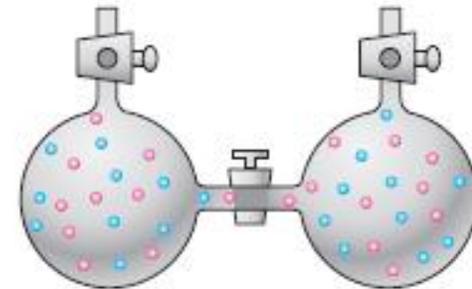
(b) Dopo espansione nel vuoto

$$\Delta S = nR \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = -nR \cdot \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

mescolamento



(a) Prima del mescolamento



(b) Dopo il mescolamento

$$\Delta S = -nR \cdot (\chi_1 \ln \chi_1 + \chi_2 \ln \chi_2)$$

Entropia e temperatura

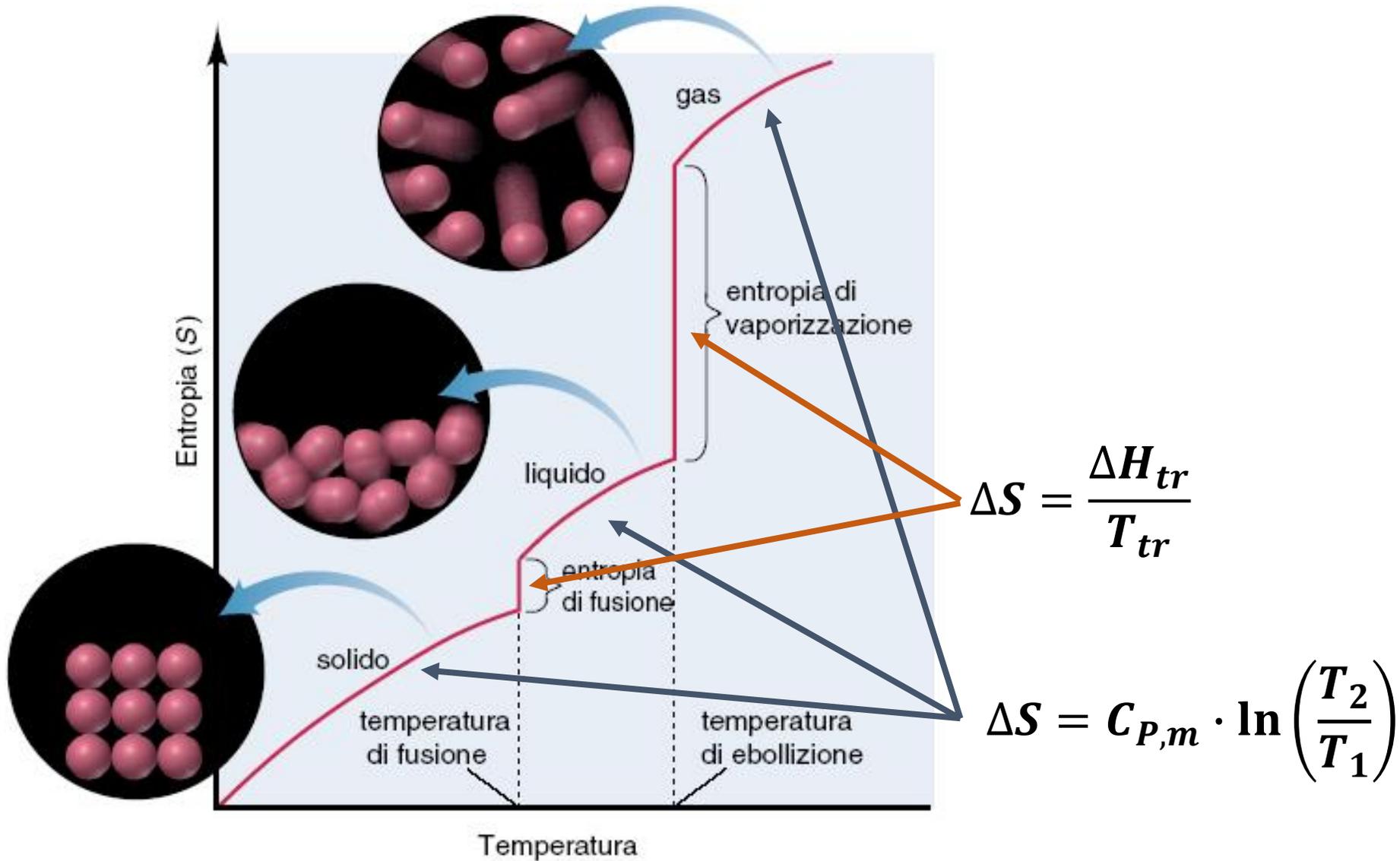


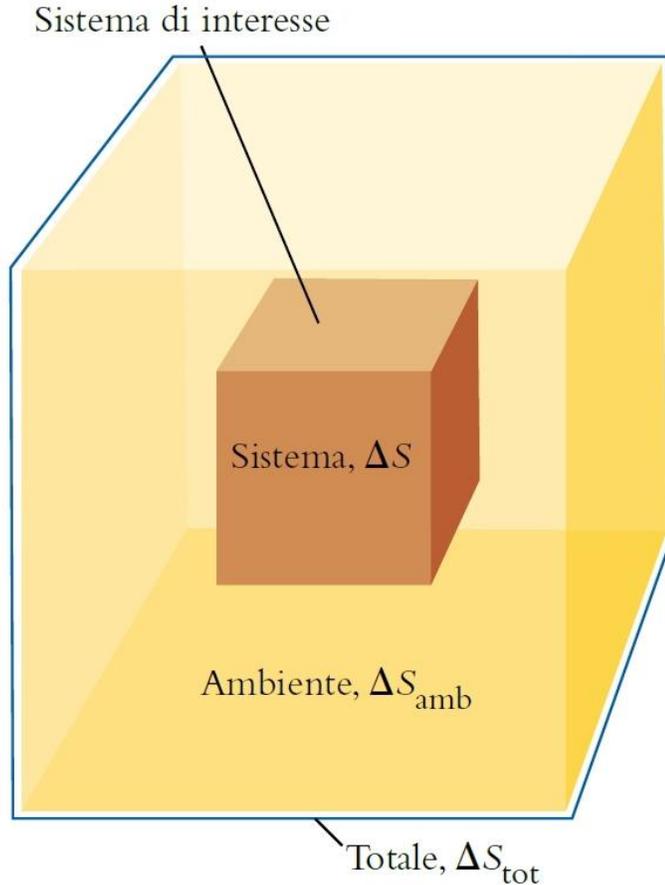
TABELLA 13.1

Alcune equazioni per calcolare le variazioni di entalpia ed entropia

Processo	Variatz. entalpia	Variatz. entropia
Transizione di fase alla temperatura normale di transizione	$\Delta_{\text{tr}}H^{\circ}$	$\Delta_{\text{tr}}S = \frac{\Delta_{\text{tr}}H^{\circ}}{T_{\text{tr}}}$
Riscaldamento o raffreddamento a pressione costante (senza transizioni di fase; C_p costante)	$\Delta H = C_p \Delta T$	$\Delta S = C_p \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$
Cambio di stato da (T_i, P_i) a (T_f, P_f) per un gas ideale*	$\Delta H = C_p \Delta T$	$\Delta S = C_p \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) - nR \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right)$

*L'entalpia H di un gas ideale dipende solo dalla temperatura, T . Di conseguenza, ΔH dipende solo da ΔT .

Entropia dell'universo



La trasformazione osservata in un sistema produce una variazione di entropia anche nell'ambiente

$$\Delta S^\circ(\text{universo}) = \Delta S^\circ(\text{система}) + \Delta S^\circ(\text{ambiente})$$

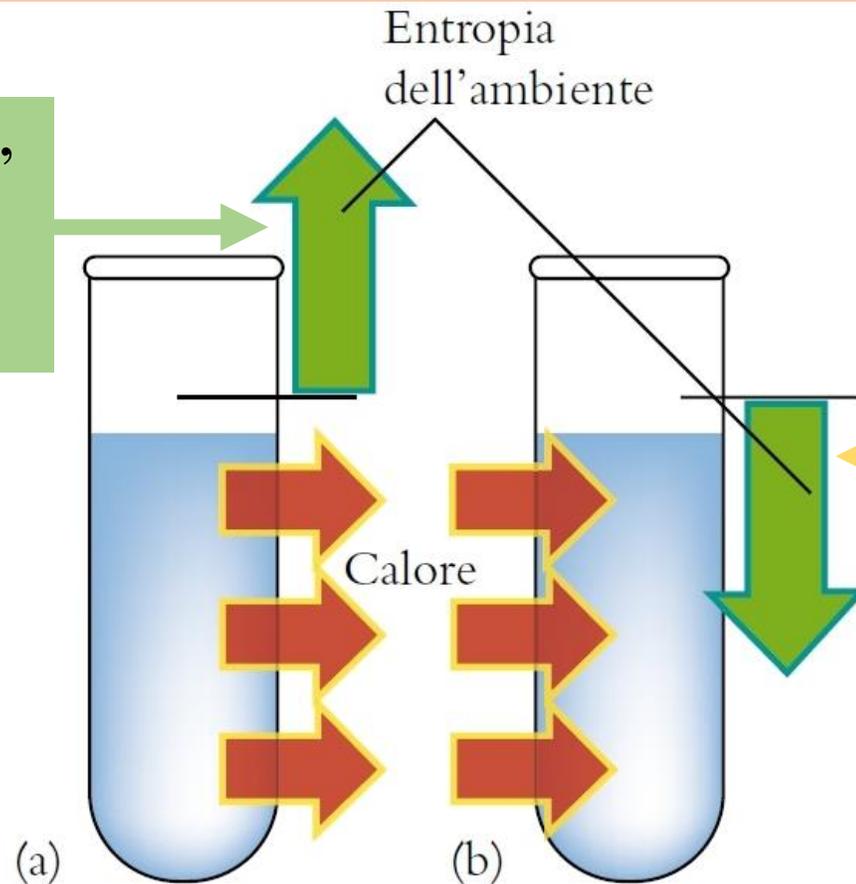
Entropia dell'ambiente

Per i sistemi chiusi, l'unica variazione dello stato dell'ambiente dipende dallo scambio di calore

Quindi, per le trasformazioni che avvengono a pressione costante dipende dal ΔH del sistema

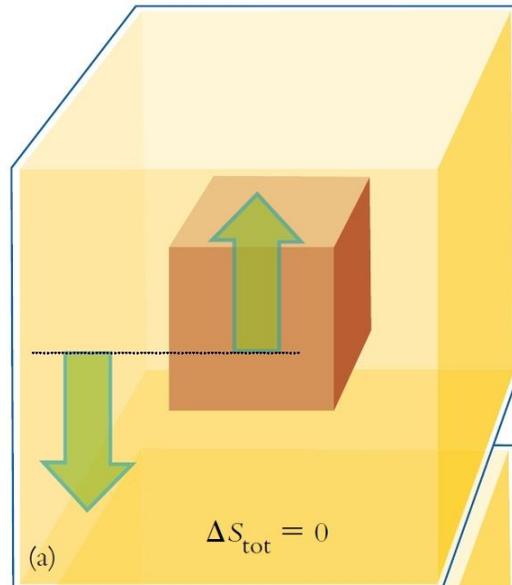
L'assorbimento o la cessione di calore da parte dell'ambiente è sempre reversibile, perché avviene a temperatura costante, quindi è sempre misurabile come $\Delta S_{\text{amb}} = -\Delta H_{\text{sis}}/T$

Se la reazione è esotermica ($-q$, per il sistema), il ΔS_{amb} sarà maggiore di zero ($+q$, per l'ambiente)

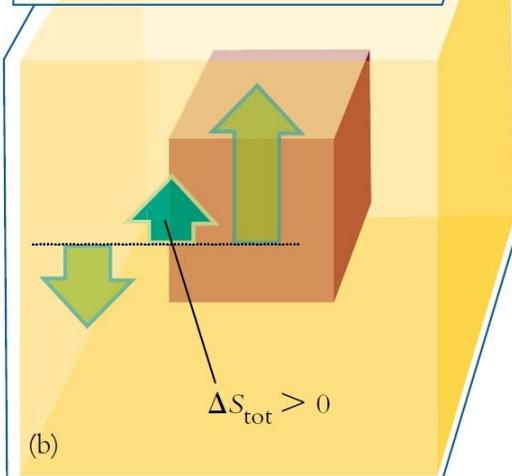


Se la reazione è endotermica ($+q$, per il sistema), il ΔS_{amb} sarà minore di zero ($-q$, per l'ambiente)

Secondo principio e spontaneità



$\Delta S_{\text{uni}} = 0$
trasformazione all'equilibrio
(REVERSIBILE)



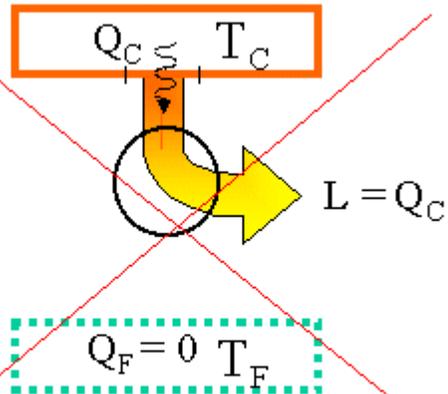
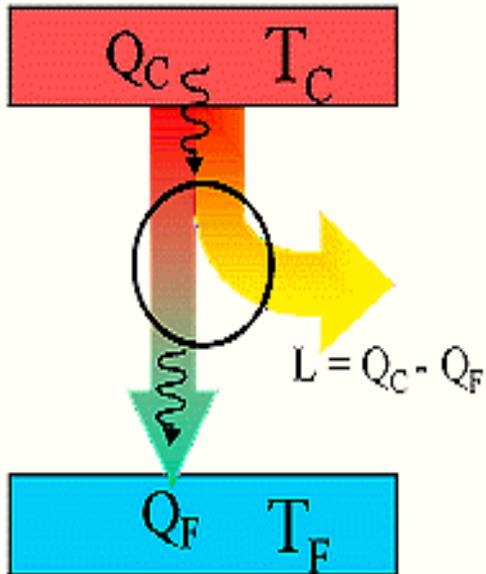
$\Delta S_{\text{uni}} > 0$
trasformazione spontanea
(IRREVERSIBILE)

$$\frac{dS_{\text{uni}}}{dt} \geq 0$$

**L'Entropia dell'universo
non può diminuire!**

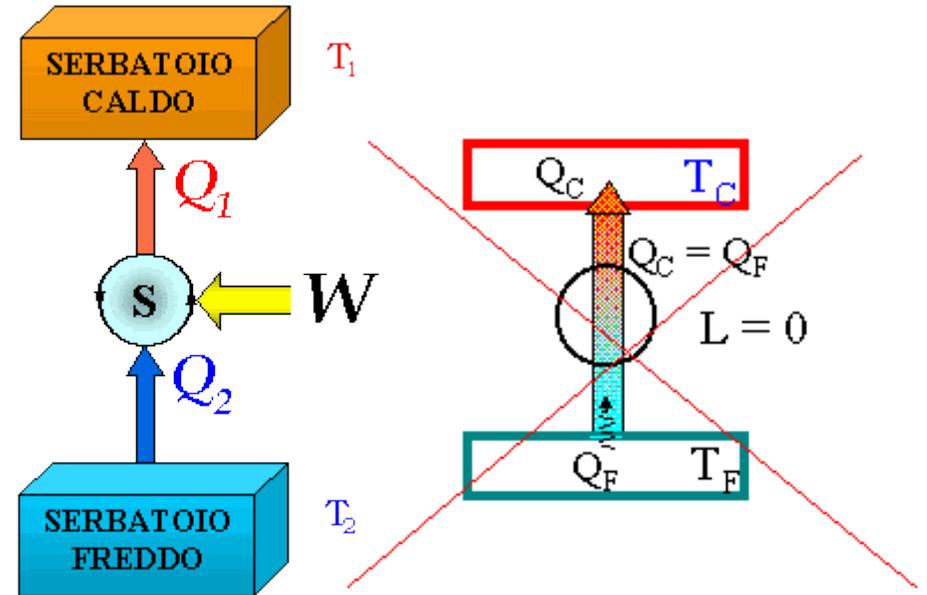
Altre formulazioni del secondo principio

Enunciato Kelvin-Planck



Asimmetria nella trasformazione calore/lavoro

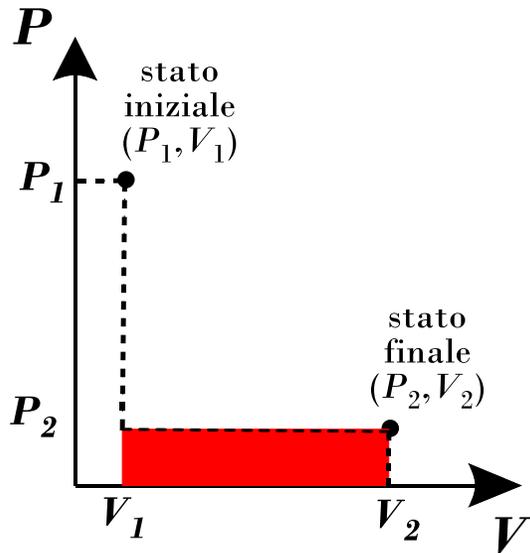
Enunciato di Clausius



È impossibile realizzare una macchina termica ciclica il cui unico risultato sia la conversione in lavoro di tutto il calore assorbito da una sorgente omogenea

È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di trasferire calore da un corpo più freddo a uno più caldo senza l'apporto di lavoro esterno

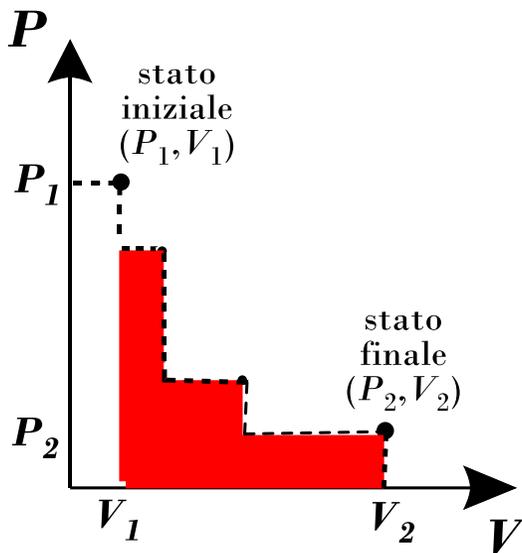
misura del ΔS_{uni} per un gas che si espande



percorso 1

$$\Delta S_{sys}(1) = (q_4/T)$$

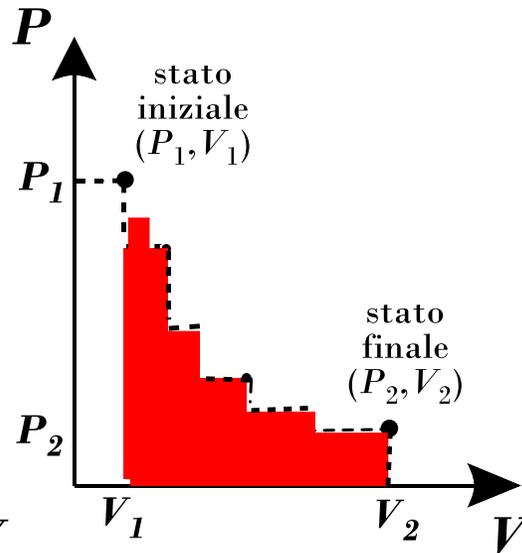
$$\Delta S_{amb}(1) = (-q_1/T)$$



percorso 2

$$\Delta S_{sys}(2) = (q_4/T)$$

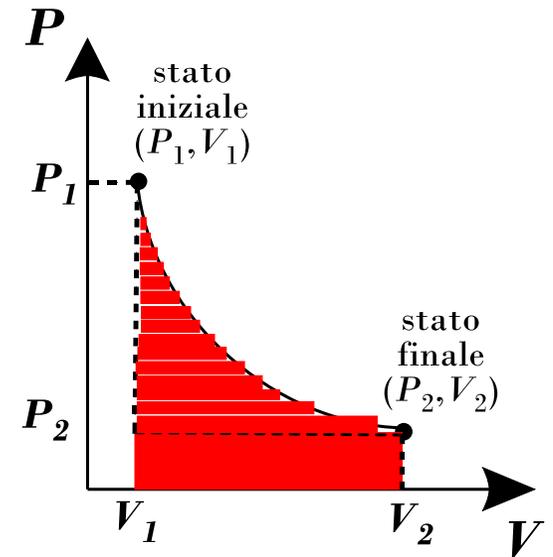
$$\Delta S_{amb}(2) = (-q_2/T)$$



percorso 3

$$\Delta S_{sys}(3) = (q_4/T)$$

$$\Delta S_{amb}(3) = (-q_3/T)$$



percorso 4
reversibile

$$\Delta S_{sys}(4) = (q_4/T)$$

$$\Delta S_{amb}(4) = (-q_4/T)$$

Visto che q_1 , q_2 e q_3 sono più piccoli di q_4 , allora

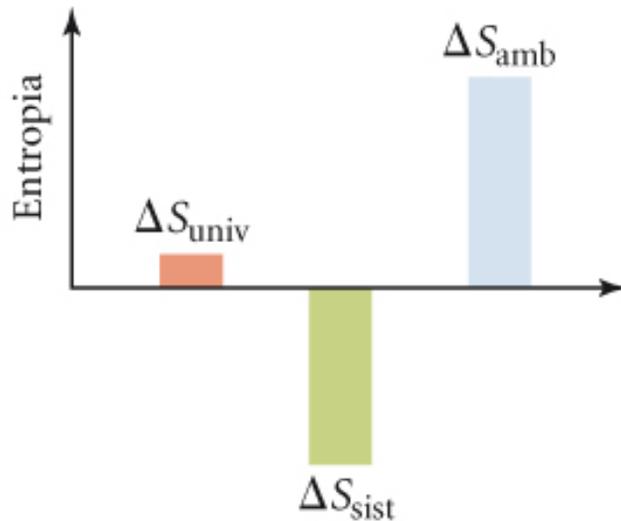
$$\Delta S_{uni}(1), \Delta S_{uni}(2) \text{ e } \Delta S_{uni}(3) > 0$$

$$\Delta S_{uni}(4) = 0$$

Congelamento dell'acqua

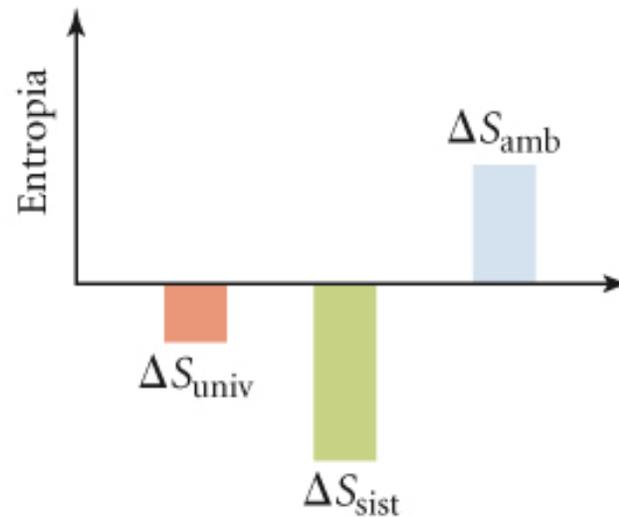
$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}} \quad (\text{per il congelamento dell'acqua})$$

Bassa temperatura: spontaneo



$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{sis}} &= -Q/273 \\ \Delta S_{\text{amb}} &= Q/233 \\ \Delta S_{\text{univ}} &> 0\end{aligned}$$

Alta temperatura: non spontaneo



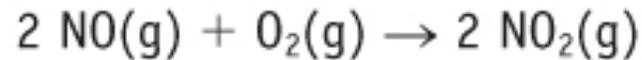
$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{sis}} &= -Q/273 \\ \Delta S_{\text{amb}} &= Q/373 \\ \Delta S_{\text{univ}} &< 0\end{aligned}$$

A 273 K (0°C) il processo è reversibile e la trasformazione è ideale

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{sis}} &= -Q/273 \\ \Delta S_{\text{amb}} &= Q/273 \\ \Delta S_{\text{univ}} &= 0\end{aligned}$$

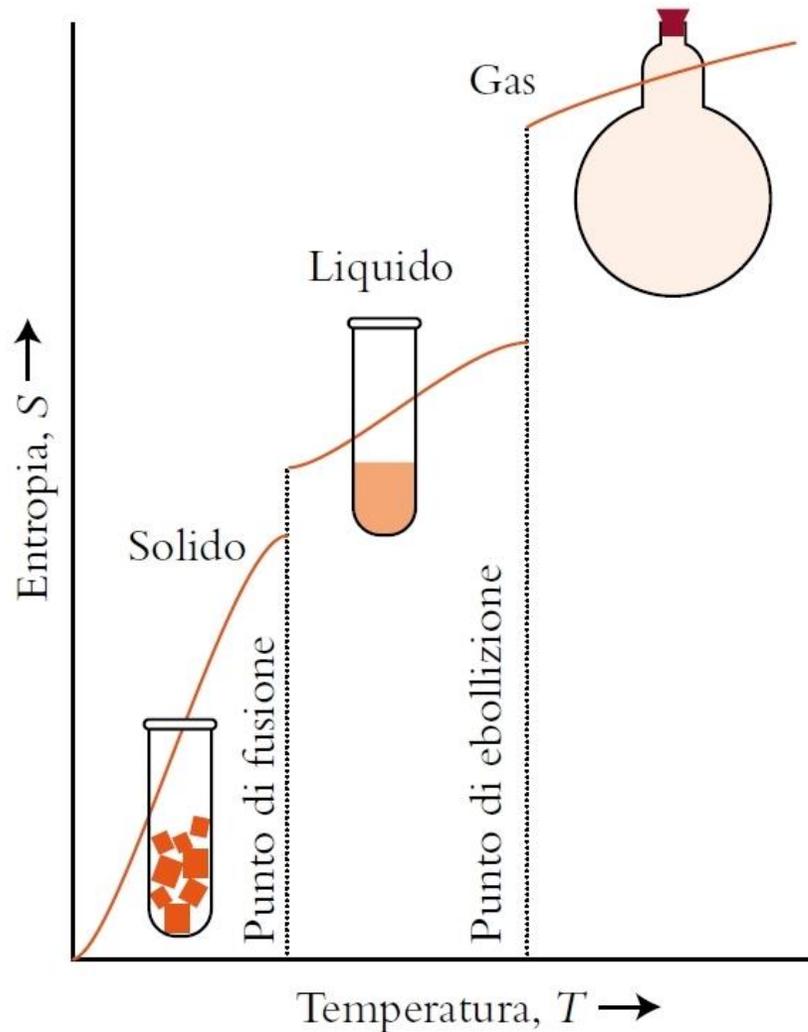
Entropia nelle reazioni chimiche

$$\Delta S^\circ(\text{система}) = \Delta_r S^\circ = \sum n S^\circ(\text{prodotti}) - \sum n S^\circ(\text{reagenti})$$



$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= (2 \text{ mol NO}_2/\text{mol-rxn}) S^\circ[\text{NO}_2(\text{g})] - \\ &\quad \{(2 \text{ mol NO}(\text{g})/\text{mol-rxn}) S^\circ[\text{NO}(\text{g})] + (1 \text{ mol O}_2/\text{mol-rxn}) S^\circ[\text{O}_2(\text{g})]\} \\ &= (2 \text{ mol NO}_2/\text{mol-rxn})(240.0 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) - \\ &\quad [(2 \text{ mol NO}(\text{g})/\text{mol-rxn})(210.8 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + (1 \text{ mol O}_2/\text{mol-rxn})(205.1 \text{ J/K} \cdot \text{mol})] \\ &= -146.7 \text{ J/K} \cdot \text{mol-rxn} \end{aligned}$$

Terzo principio della termodinamica e entropie assolute

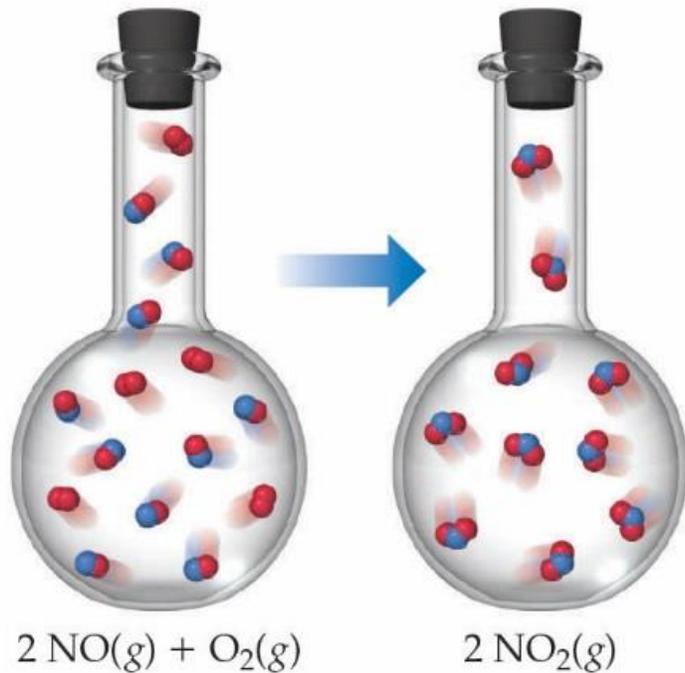


L'entropia di una sostanza in condizioni standard ad una data temperatura si misura attraverso un processo di riscaldamento quasi statico a partire da 0K

$$S = \cancel{S(0)} + \int_0^T (C_{P,m}(T)/T) dT$$

Terzo principio della termodinamica: un cristallo perfetto a 0 K possiede entropia nulla

Entropia nelle reazioni che coinvolgono gas



▲ **Figura 18.11** L'entropia diminuisce quando $\text{NO}(g)$ viene ossidato da $\text{O}_2(g)$ a $\text{NO}_2(g)$. Una diminuzione nel numero di molecole gassose porta a una diminuzione di entropia del sistema.

Si può prevedere che ogni volta che una reazione consuma gas, l'entropia diminuisce. Al contrario, ogni volta che la reazione produce gas, l'entropia aumenta

Spontaneità delle reazioni chimiche

Per il sistema

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ(\text{система}) &= \Delta_r S^\circ = \sum n S^\circ(\text{prodotti}) - \sum n S^\circ(\text{reagenti}) \\ &= (1 \text{ mol CH}_3\text{OH}(\ell)/\text{mol-rxn}) S^\circ[\text{CH}_3\text{OH}(\ell)] - \\ &\quad \{(1 \text{ mol CO}(\text{g})/\text{mol-rxn}) S^\circ[\text{CO}(\text{g})] + (2 \text{ mol H}_2(\text{g})/\text{mol-rxn}) S^\circ[\text{H}_2(\text{g})]\} \\ &= (1 \text{ mol CH}_3\text{OH}(\ell)/\text{mol-rxn})(127.2 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) - \\ &\quad [(1 \text{ mol CO}(\text{g})/\text{mol-rxn})(197.7 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) + \\ &\quad \quad (2 \text{ mol H}_2(\text{g})/\text{mol-rxn})(130.7 \text{ J/K} \cdot \text{mol})] \\ &= -331.9 \text{ J/K} \cdot \text{mol-rxn}\end{aligned}$$

Spontaneità delle reazioni chimiche

Per l'ambiente

$$\Delta S^\circ(\text{ambiente}) = \Delta H^\circ(\text{ambiente})/T = -\Delta_r H^\circ(\text{sistema})/T$$

Per la sintesi di metanolo secondo la reazione riportata, la variazione di entalpia può essere calcolata dall'entalpia di formazione usando l'Equazione 5.6.

$$\Delta H^\circ(\text{sistema}) = \sum n \Delta_f H^\circ(\text{prodotti}) - \sum n \Delta_f H^\circ(\text{reagenti})$$

$$= (1 \text{ mol CH}_3\text{OH}(\ell)/\text{mol-rxn}) \Delta_f H^\circ[\text{CH}_3\text{OH}(\ell)] - \\ \{ (1 \text{ mol CO}(\text{g})/\text{mol-rxn}) \Delta_f H^\circ[\text{CO}(\text{g})] + \\ (2 \text{ mol H}_2(\text{g})/\text{mol-rxn}) \Delta_f H^\circ[\text{H}_2(\text{g})] \}$$

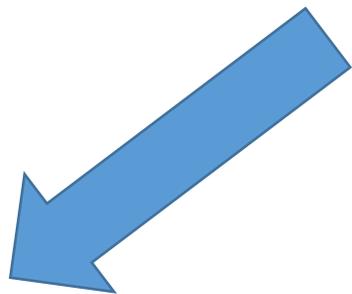
$$= (1 \text{ mol CH}_3\text{OH}(\ell)/\text{mol-rxn})(-238.4 \text{ kJ/mol}) - \\ [(1 \text{ mol CO}(\text{g})/\text{mol-rxn})(-110.5 \text{ kJ/mol}) + \\ (2 \text{ mol H}_2(\text{g})/\text{mol-rxn})(0 \text{ kJ/mol})]$$

$$= -127.9 \text{ kJ/mol-rxn}$$

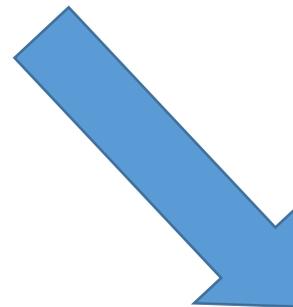
$$\Delta S^\circ(\text{ambiente}) = -[(-127.9 \text{ kJ/mol-rxn})/298 \text{ K}](1000 \text{ J/kJ})$$

$$= +429.2 \text{ J/K} \cdot \text{mol-rxn}$$

Energia libera di Gibbs



Prevedere la spontaneità



Conoscere il lavoro massimo non espansivo estraibile

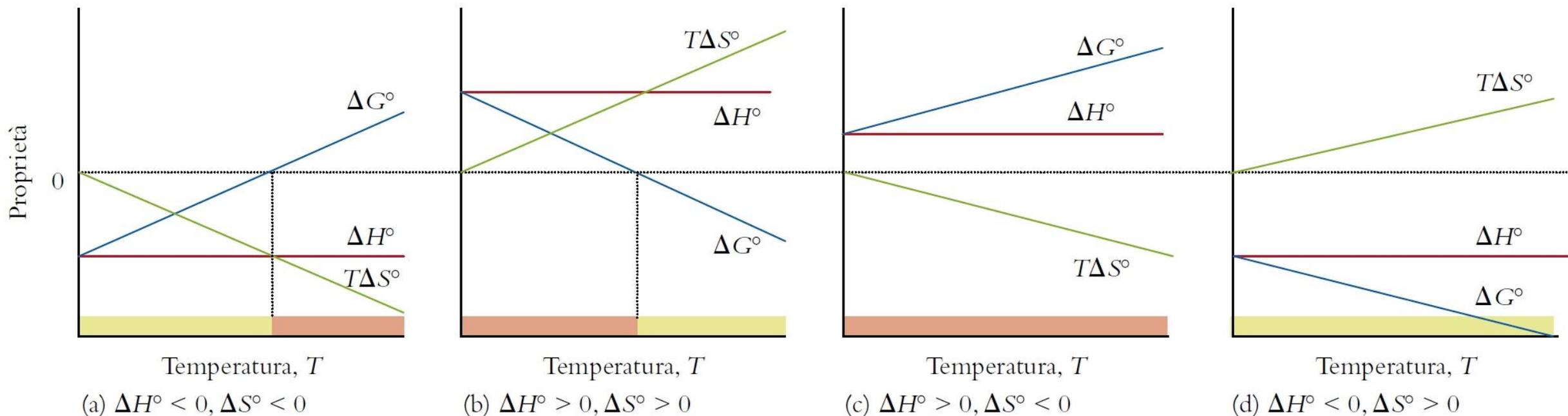
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



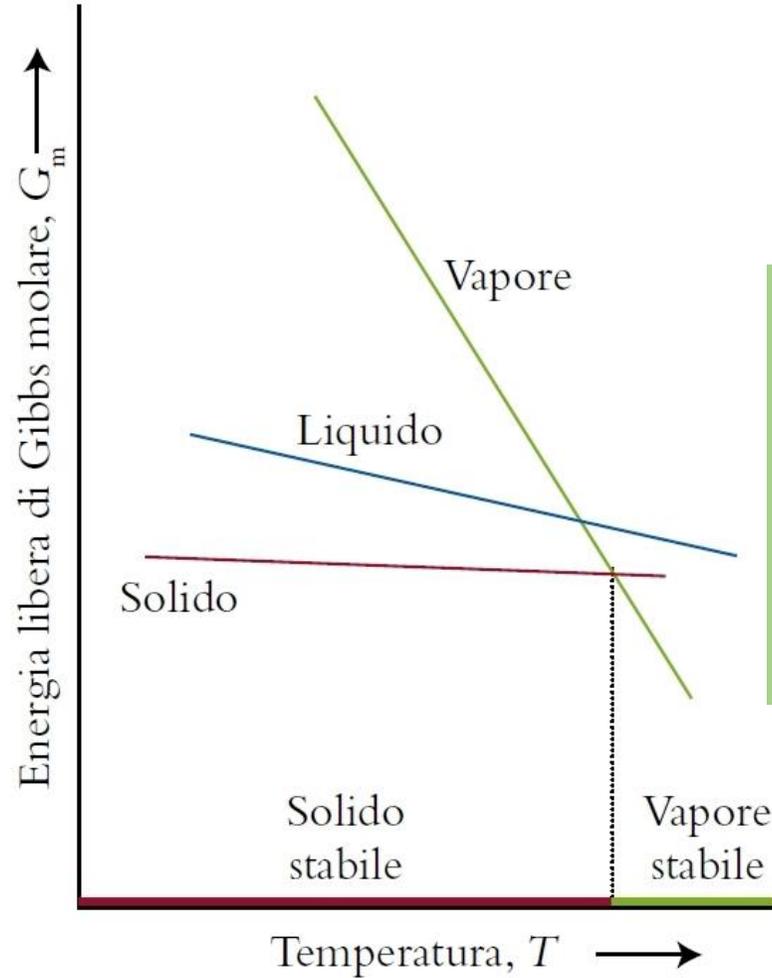
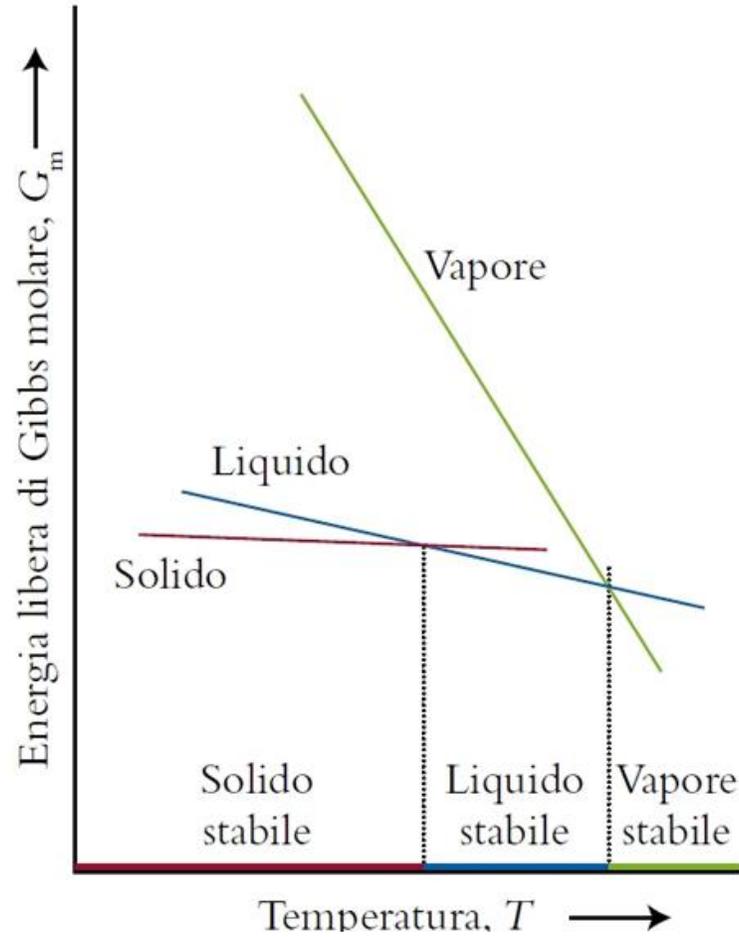
A temperatura e pressione costanti

Tabella 20.1 Spontaneità di una reazione e segni di ΔH , ΔS , e ΔG

ΔH	ΔS	$-T\Delta S$	ΔG	Descrizione
-	+	-	-	Spontanea a tutte le T
+	-	+	+	Non spontanea a tutte le T
+	+	-	+ o -	Spontanea a T più alte; non spontanea a T più basse
-	-	+	+ o -	Spontanea a T più basse; non spontanea a T più alte



Energia libera nelle transizione di fase



Si approssima che per ogni fase la variazione di entalpia e di entropia non dipenda dalla temperatura

Energia libera di reazione

$$\Delta_r G^\circ = \sum n \Delta_f G^\circ(\text{prodotti}) - \sum n \Delta_f G^\circ(\text{reagenti})$$

Energia libera di formazione

Problema Calcolare la variazione di energia libera standard, $\Delta_r G^\circ$, per la formazione del metano da carbonio e idrogeno a 298 K, utilizzando i valori tabulati di $\Delta_f H^\circ$ e di S° . Prevedere se la reazione all'equilibrio è a favore dei reagenti o dei prodotti.

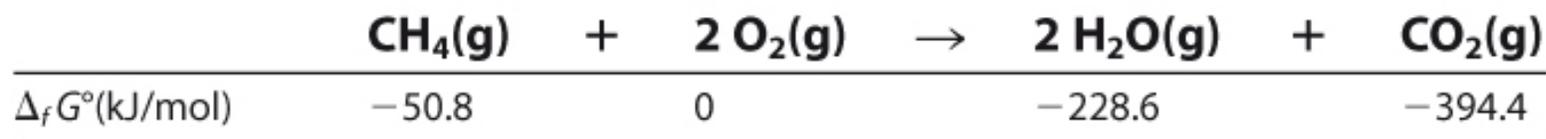


Soluzione

	C(grafite)	+	2 H₂(g)	→	CH₄(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	0		0		-74.9
S° (J/K·mol)	+5.6		+130.7		+186.3

Problema Calcolare la variazione di energia libera standard a 25 °C nella combustione di una mole di metano utilizzando i valori delle energie libere standard di formazione di prodotti e reagenti. All'equilibrio la reazione è a favore dei prodotti o dei reagenti?

Soluzione L'equazione bilanciata e i valori di $\Delta_f G^\circ$ per ciascun reagente e ciascun prodotto sono:

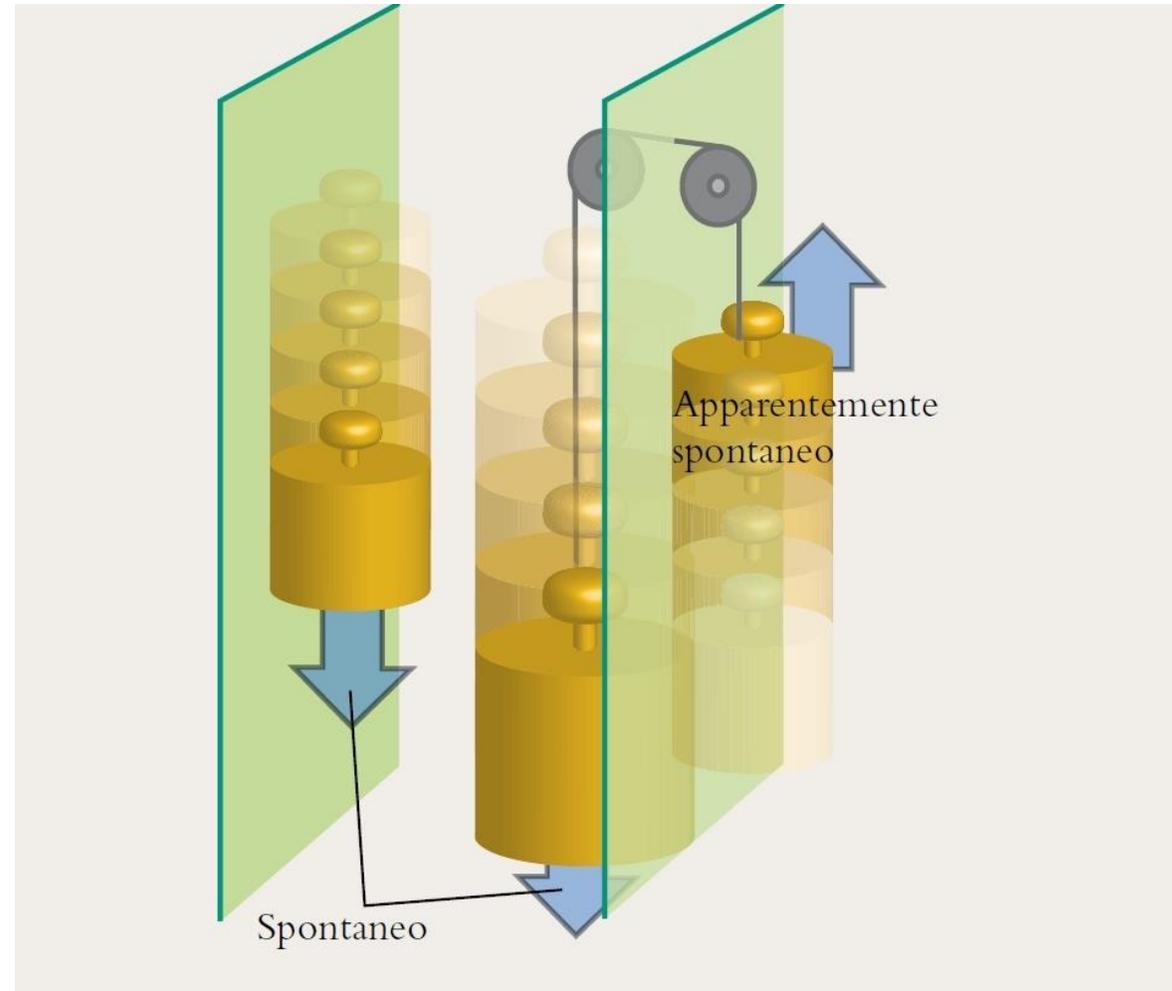
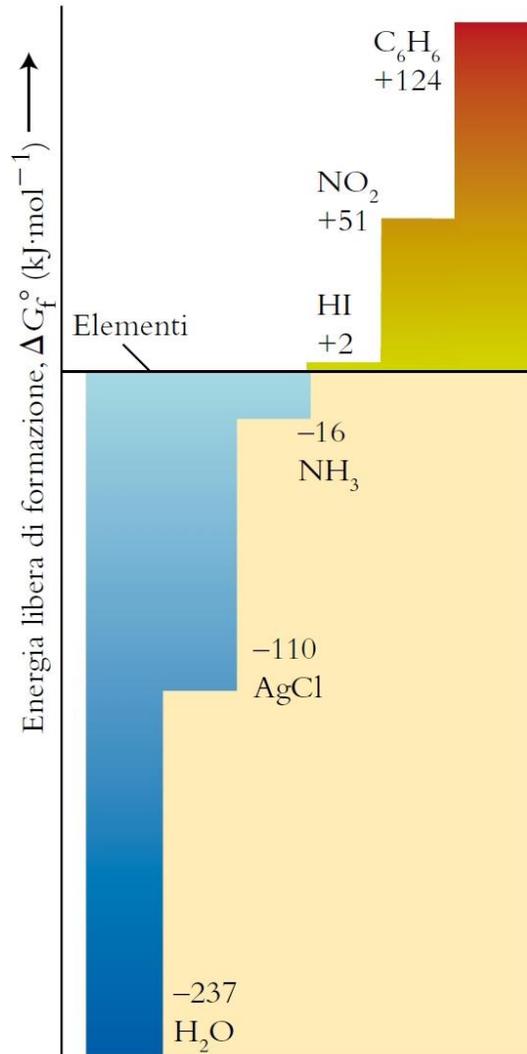


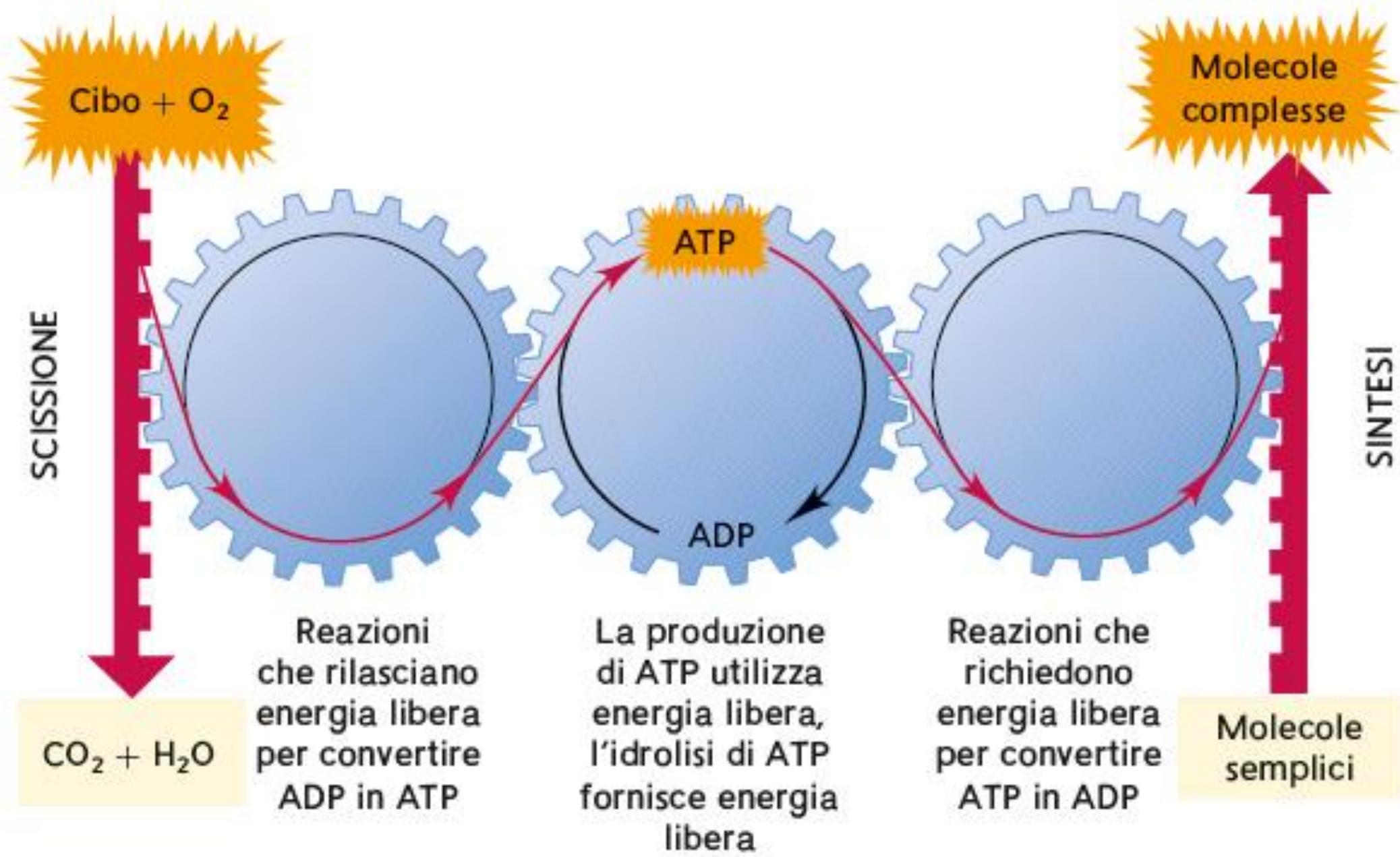
Questi valori possono essere sostituiti nell'Equazione 18.8.

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \sum n \Delta_f G^\circ(\text{prodotti}) - \sum n \Delta_f G^\circ(\text{reagenti}) \\ &= \{(2 \text{ mol H}_2\text{O(g)/mol-rxn}) \Delta_f G^\circ[\text{H}_2\text{O(g)}] + (1 \text{ mol CO}_2\text{(g)/mol-rxn}) \Delta_f G^\circ[\text{CO}_2\text{(g)}]\} \\ &\quad - \{(1 \text{ mol CH}_4\text{(g)/mol-rxn}) \Delta_f G^\circ[\text{CH}_4\text{(g)}] + (2 \text{ mol O}_2\text{(g)/mol-rxn}) \Delta_f G^\circ[\text{O}_2\text{(g)}]\} \\ &= [(2 \text{ mol H}_2\text{O(g)/mol-rxn})(-228.6 \text{ kJ/mol}) + (1 \text{ mol CO}_2\text{(g)/mol-rxn})(-394.4 \text{ kJ/mol})] \\ &\quad - [(1 \text{ mol CH}_4\text{(g)/mol-rxn})(-50.8 \text{ kJ/mol}) + (2 \text{ mol O}_2\text{(g)/mol-rxn})(0 \text{ kJ/mol})] \\ &= -800.8 \text{ kJ/mol-rxn}\end{aligned}$$

L'elevato valore negativo di $\Delta_r G^\circ$ indica che la reazione è all'equilibrio è a favore dei prodotti.

«Altitudine» termodinamica e reazioni accoppiate





Cibo + O₂

Molecole complesse

SCISSIONE

SINTESI

ATP

ADP

CO₂ + H₂O

Molecole semplici

Reazioni che rilasciano energia libera per convertire ADP in ATP

La produzione di ATP utilizza energia libera, l'idrolisi di ATP fornisce energia libera

Reazioni che richiedono energia libera per convertire ATP in ADP