

Termodinamica: definizioni

La **termodinamica** si occupa delle varie forme di energia e della loro interconversione.

L'unità di misura dell'energia nel sistema internazionale è il Joule

$$(1\text{J} = 1\text{Kg m}^2/\text{s}^2)$$

Sistema: porzione di materia o di spazio idealmente separata dal resto dell'universo e delimitata da confini definiti. Il sistema è ciò che costituisce l'oggetto di studio. Es: un gas racchiuso in un recipiente, un liquido in un contenitore, reagenti contenuti in un reattore etc.

Ambiente: tutto ciò che non è sistema e che lo circonda. Sinonimo: “resto dell'universo”.

Stato: è definito da un set di valori di tutte le proprietà misurabili di un sistema che lo descrivono completamente. Es: un gas (ideale) racchiuso in un contenitore è completamente descritto dai valori delle seguenti proprietà: temperatura, volume e pressione. Uno stato di questo sistema è definito da un certo set di valori per queste tre proprietà.

Termodinamica: definizioni

Stato di equilibrio termodinamico: è uno stato in cui i valori delle proprietà caratteristiche di un sistema non variano nel tempo.

Cambiamento di stato o processo termodinamico: trasformazione in cui un sistema passa da uno stato di equilibrio termodinamico ad un altro. Esempio: la compressione o espansione di un gas racchiuso in un cilindro con pistone; oppure una reazione chimica che avviene in un reattore.

Funzioni di stato: sono grandezze di un sistema termodinamico che dipendono solo dal suo stato. La variazione di una funzione di stato in un processo termodinamico **non** dipende da come il processo viene fatto avvenire, **ma solo dallo stato iniziale e da quello finale**. Ad esempio, il volume è una tipica funzione di stato: se un gas racchiuso in un cilindro con pistone si espande dal volume V_1 al volume V_2 , la variazione di volume ($\Delta V = V_2 - V_1$) è la stessa sia che il processo consista in una espansione continua da V_1 fino a V_2 , sia che il gas si espanda prima fino ad un volume V_3 e poi venga compresso al valore finale V_2 .

Termodinamica: lavoro meccanico

Quando una forza applicata ad un oggetto sposta il suo punto di applicazione compie un lavoro. Esempio: se spostiamo un peso trascinandolo sul pavimento, la forza da noi applicata sposta il suo punto di applicazione e compie un lavoro.

Quantitativamente il lavoro è dato dal prodotto scalare fra la forza e il suo spostamento (da notare che forza e spostamento sono grandezze vettoriali):

$$W = \vec{F} \cdot \vec{r} = |\vec{F}| \cdot |\vec{r}| \cos \theta$$

Se $\theta = 0$, cioè lo spostamento avviene nella stessa direzione della forza, allora il lavoro è positivo; se $\theta = \pi$, cioè lo spostamento avviene in direzione opposta a quella della forza, allora il lavoro è negativo. Esempio: se facciamo scivolare un peso lungo un piano inclinato trattenendolo da dietro, allora la forza da noi esercitata “punta” in salita, mentre il suo punto di applicazione (il peso) si muove in discesa: compiamo del lavoro negativo.

Termodinamica: lavoro di volume

E' una forma di lavoro meccanico particolarmente importante in chimica. Consideriamo un gas racchiuso in un cilindro con pistone: se lo comprimiamo a pressione costante, la pressione P_{est} da noi esercitata provoca un abbassamento del pistone ΔL ; se l'area della sezione del cilindro è A , il lavoro compiuto dall'ambiente (noi) sul sistema è:

$$W = -F_{\text{est}} \Delta L = -P_{\text{est}} A \Delta L = -P_{\text{est}} \Delta V$$

dove ΔV è la variazione di volume del sistema.

Il segno negativo deriva dal fatto che il lavoro fatto da F_{est} deve risultare positivo per una compressione (forza e spostamento hanno la stessa direzione) e negativo per un'espansione (forza e spostamento hanno direzioni opposte). Siccome ΔV è la variazione di volume **del sistema**, allora, per una **compressione**, si ha $\Delta V < 0$ e quindi il segno negativo rende il lavoro positivo, come deve essere.

Termodinamica: calore

Calore: energia che viene scambiata fra due sistemi a diversa temperatura. Se un sistema viene posto a contatto termico con un altro sistema a temperatura diversa, allora si ha un trasferimento di energia sotto forma di calore dal sistema a temperatura più elevata a quello a temperatura minore, fino a che i due sistemi raggiungono la medesima temperatura, cioè **l'equilibrio termico**.

Il calore è una forma di energia e quindi si misura in J. Tuttavia, un'unità di misura molto usata è anche la caloria, cal, definita come la quantità di calore necessaria per riscaldare 1 g di acqua da 14.5 °C a 15.5 °C ; per la conversione tra cal e J:

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

Termodinamica: capacità termica

Il calore scambiato da un sistema dipende dalla sua **capacità termica**, definita come la quantità di calore necessaria per produrre una variazione unitaria di temperatura in un'unità di massa del sistema. Dalla definizione, segue che la capacità termica si calcola come:

$$C = \frac{\text{calore}}{\frac{\text{variazione di temperatura}}{\text{massa del sistema}}} = \frac{\text{calore}}{\text{variaz. di temp} \cdot \text{massa del sistema}}$$

Nella definizione della capacità termica, l'unità di misura per la temperatura è sempre il **Kelvin**. A seconda dell'unità di misura usata per esprimere la massa del sistema, si ha la capacità termica specifica (g) o molare (mol). Nota la capacità termica di un sistema, è possibile conoscere il calore scambiato (note la massa e la variazione di temperatura):

$$\text{Calore} = C \cdot \text{variazione di temperatura} \cdot \text{massa del sistema}$$

Ad esempio, per portare 25 g di Fe (capacità termica specifica 0.451 J/(gK)) da 298 K a 398 K, occorrerà fornire al Fe (il sistema) una quantità di energia sotto forma di calore pari a $0.451 \cdot 25 \cdot (398-298) = 1127.5$ J.

Termodinamica: calore scambiato

La variazione di temperatura di un sistema può essere positiva o negativa, a seconda che la temperatura finale sia maggiore o minore di quella iniziale, rispettivamente. Ne segue che il **calore scambiato** $q = C \Delta T m$ è una quantità algebrica:

$T_{fin} > T_{inz}$ il sistema assorbe calore $q > 0$

$T_{fin} < T_{inz}$ il sistema cede calore $q < 0$

In genere si trova che il calore scambiato da un sistema è diverso a seconda che il processo avvenga a pressione o a volume costante. Per questo, si definiscono due tipi di capacità termica:

$$C_v = q_v / (m \Delta T)$$

capacità termica a volume costante (ad esempio un gas racchiuso in un recipiente rigido)

$$C_p = q_p / (m \Delta T)$$

capacità termica a pressione costante (ad esempio un gas racchiuso in un cilindro con pistone libero di muoversi).

Termodinamica: bilanci termici

Quando due sistemi a diversa temperatura vengono posti in contatto termico, si ha un trasferimento di calore dal sistema a temperatura più elevata a quello a temperatura minore, fino a che i due sistemi raggiungono la medesima temperatura. Se il sistema 1 è a temperatura più elevata del sistema 2, il calore verrà ceduto dal sistema 1 al sistema 2 e, in assenza di dispersioni, deve valere:

$$q_1 = -q_2$$

calore asorbito = calore ceduto

$$C_1(T_{eq}-T_1) m_1 = - C_2(T_{eq}-T_2) m_2$$

Primo principio della termodinamica

In generale, **calore e lavoro non sono funzioni di stato**, cioè pur restando fissi lo stato iniziale e quello finale, il lavoro compiuto sul e il calore scambiato dal sistema dipendono dal particolare percorso seguito. Il **primo principio della termodinamica** afferma che, pur non essendo lavoro e calore funzioni di stato, la loro somma è espressa dalla variazione di una funzione di stato. Tale funzione di stato prende il nome di **energia interna**. Quindi, in base a quanto detto per le funzioni di stato in generale, la formulazione matematica del primo principio è:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = q + w$$

dove **q è il calore scambiato dal sistema** (e quindi sarà positivo se viene assorbito e negativo se viene ceduto) e **w è il lavoro compiuto dall'ambiente sul sistema** (ad esempio, per un gas in un cilindro con pistone, si avrà $w = -P_{\text{est}} \Delta V$).

Primo principio della termodinamica

L'energia interna è l'energia posseduta “intrinsecamente” da un sistema termodinamico e a livello microscopico è data dalla somma delle energie cinetiche e potenziali di tutte le particelle che lo costituiscono.

In pratica, il primo principio afferma che l'energia non può essere ne' creata ne' distrutta. Ad esempio, se un gas assorbe calore ($q > 0$), si espande, cioè compie un lavoro sull'ambiente (e quindi il lavoro compiuto dall'ambiente sul sistema è negativo, $w < 0$): il primo principio mantiene il bilancio energetico di questo processo, nel senso che tutta l'energia assorbita sotto forma di calore e non riapparsa come lavoro di espansione, non è scomparsa, ma è andata ad incrementare l'energia interna del gas.

Da notare che il primo principio definisce solo la **variazione** di energia interna; l'energia interna **assoluta** di un sistema non è determinabile.

Entalpia

In generale il calore scambiato in un processo dipende da come il processo viene fatto avvenire (cioè, come abbiamo detto, il calore non è funzione di stato). Tuttavia, è possibile definire una funzione di stato la cui variazione durante un processo è pari al **calore scambiato** se il processo è condotto **a pressione costante** e **l'unico tipo lavoro compiuto è quello di volume**.

Tale funzione di stato si chiama **entalpia** (H) e la sua definizione è:

$$H = E + PV$$

dove E è l'energia interna e P e V sono rispettivamente la pressione e il volume del sistema (H è funzione di stato perché definita in termini di funzioni di stato: E, P e V).

Per verificare la relazione fra ΔH e q sotto le condizioni dette sopra, indicati con 1 ed 2 lo stato iniziale e quello finale, si ha:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = E_2 + P_2 V_2 - (E_1 + P_1 V_1) = \Delta E + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

Entalpia

Se l'unico tipo di lavoro compiuto è quello di volume, allora:

$$\Delta E = q - P_{\text{est}} \Delta V.$$

Inoltre, se il processo è avvenuto a pressione costante, allora:

$$P_1 = P_2 = P_{\text{est}}$$

(da notare che l'ultima uguaglianza segue dal fatto che il processo avviene fra due stati di equilibrio in cui, quindi, la pressione P esercitata dal sistema sull'ambiente è uguale alla pressione P_{est} esercitata dall'ambiente sul sistema). Tenendo conto di questi risultati si ha:

$$\Delta H = q - P_{\text{est}} \Delta V + P_{\text{est}} \Delta V = q_p$$

dove l'indice p in q_p serve a ricordare che questo risultato è valido solo se il processo avviene a pressione costante.

Entalpia

E' importante realizzare che la variazione di entalpia resta definita per **qualsiasi** processo, ma solo se il processo avviene a P costante e con solo lavoro di volume tale variazione è uguale al calore scambiato. Una reazione chimica è un processo termodinamico in cui lo stato iniziale è rappresentato dai reagenti e lo stato finale dai prodotti. Conseguentemente, la variazione di entalpia per una reazione chimica è data da:

$$\Delta H = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}}$$

L'entalpia è una grandezza **estensiva**, cioè è proporzionale alla massa del sistema. Per questo motivo viene spesso riportata la variazione di entalpia molare, cioè il ΔH per mole (di prodotti o di eventi reattivi). Le unità di misura del ΔH molare sono quindi J/mol.

Moltissime reazioni vengono fatte avvenire in un recipiente aperto: chiaramente tali reazioni sono processi che avvengono a pressione costante (la pressione atmosferica) e con solo lavoro di volume (se il volume occupato dai prodotti è diverso da quello occupato dai reagenti). Per quanto visto, il calore scambiato durante tali processi coincide con la variazione di entalpia.

Variazione di entalpia: reazioni esotermiche ed endotermiche

Va notato che, analogamente al caso dell'energia interna, è possibile conoscere solo la **variazione** di entalpia per una reazione; non è invece possibile conoscere il **valore assoluto** dell'entalpia dei reagenti o dei prodotti

Se una reazione avviene (a pressione costante) con assorbimento di calore, allora si ha $\Delta H = q_p > 0$ e la reazione si dice **endotermica**; se invece la reazione avviene con produzione di calore, allora $\Delta H = q_p < 0$ e la reazione si dice **esotermica**.

Siccome l'entalpia è una funzione di stato, la variazione di entalpia per una data reazione chimica è uguale a quella per la sua inversa, cambiata di segno.



Condizioni standard

La variazione di entalpia per una reazione che avvenga a pressione costante dipende dalla pressione e dalla temperatura. Per poter confrontare la variazione di entalpia per diverse reazioni si fa spesso riferimento alle **condizioni standard**, che si hanno quando reagenti e prodotti di una reazione sono nei loro stati standard.

Lo stato standard di un composto consiste nel **composto puro** alla pressione di **1 atm**. La definizione di stato standard non prescrive una data temperatura, che quindi deve essere esplicitamente dichiarata. Di solito il valore riportato sulle tabelle è **298 K**.

La variazione di entalpia per una reazione che avvenga in condizioni standard si indica di solito col simbolo ΔH^0 e si riferisce alla trasformazione dei reagenti in condizioni standard nei prodotti in condizioni standard.

Entalpia molare standard di formazione

La variazione di entalpia che si ha quando **una mole** di un composto si forma in condizioni standard a partire dagli elementi costituenti viene chiamata **entalpia molare standard di formazione** e viene indicata col simbolo ΔH_f^0 .



L'entalpia molare standard di formazione è stata determinata per moltissimi composti. Chiaramente, per come è definita, **l'entalpia molare standard di formazione degli elementi puri è nulla**.

Va osservato che, a dispetto di come viene chiamata, l'entalpia molare standard di formazione **non** è un valore assoluto di entalpia, ma la **variazione** di entalpia in condizioni standard per una particolare reazione (quella di formazione, per l'appunto)

Entalpia molare standard di trasformazione

Entalpia di fusione: è la quantità di calore necessaria per trasformare alla **temperatura normale di fusione** e sotto la pressione di **1 atm** una mole di sostanza dallo **stato solido allo stato liquido**.

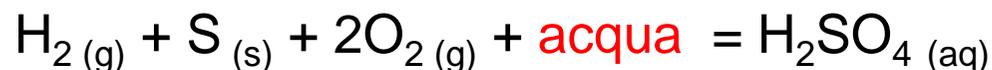
Entalpia di evaporazione: è la quantità di calore necessaria per trasformare alla **temperatura normale di ebollizione** e sotto la pressione di **1 atm** una mole di sostanza dallo **stato liquido allo stato gassoso**.

Entalpia di sublimazione: è la quantità di calore necessaria per trasformare alla **temperatura normale di sublimazione** e sotto la pressione di **1 atm** una mole di sostanza dallo **stato solido allo stato gassoso**.

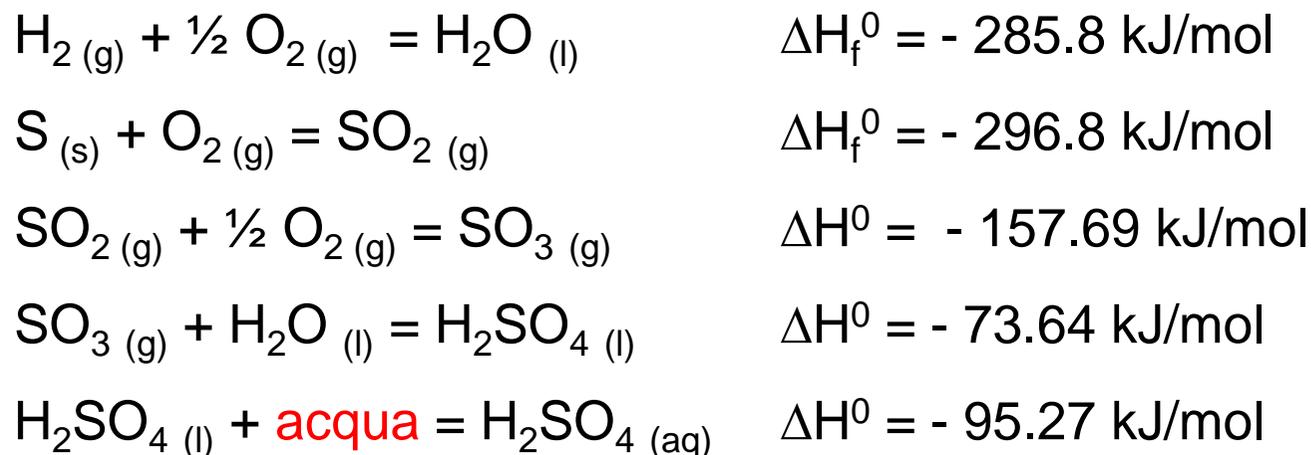
Entalpia di soluzione: è la quantità di calore assorbito (trasformazione endotermica) o ceduto (trasformazione esotermica) da una mole di sostanza che si scioglie in un solvente.

Legge di Hess

Siccome l'entalpia è una funzione di stato, la sua variazione per una reazione dipende solo dallo stato iniziale e da quello finale. **Questo significa che se una reazione è data dalla somma di più reazioni "parziali", la variazione di entalpia per la reazione globale è la somma delle variazioni di entalpia per ogni singola reazione componente.** Si voglia calcolare ad esempio l'entalpia standard di formazione dell'acido solforico in soluzione acquosa, che corrisponde al calore in gioco nella seguente reazione:



Condotta in condizioni standard



Legge di Hess

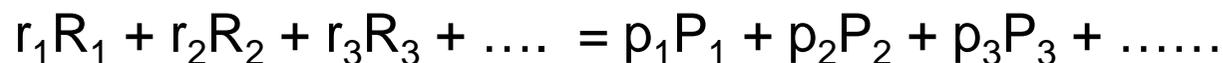
Sommando membro a membro queste 5 equazioni e semplificando, si ottiene l'equazione di formazione dell'acido solforico in soluzione acquosa 1 molare; l'entalpia standard di formazione di questo composto è pertanto, per la legge di Hess, uguale alla somma delle entalpie delle cinque suddette reazioni, ossia:

$$\Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ aq}) = - 285.8 - 296.8 - 157.69 - 73.64 - 95.27 = 909.3 \text{ kJ/mol}$$

Si noti che nell'ultima delle equazioni chimiche si è scritto "acqua" e non H_2O in quanto tale componente è presente in quantità indeterminata, ma identica sia nel primo membro (solvente puro) che nel secondo (solvente in soluzione, indicato col simbolo aq)

Legge di Hess

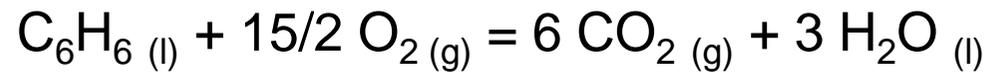
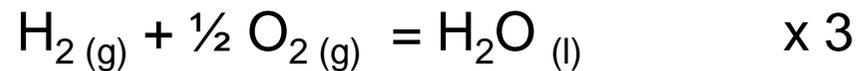
La legge di Hess è utile per calcolare la variazione di entalpia per una reazione se si può scomporla in una serie di reazioni la cui variazione di entalpia sia nota. Inoltre, sempre come conseguenza della legge di Hess, la variazione di entalpia per una reazione qualsiasi può sempre essere scritta in termini delle entalpie di formazione dei reagenti e dei prodotti:



$$\Delta H = \sum p_i (\Delta H_f)_{P_i} - \sum r_i (\Delta H_f)_{R_i}$$

Per ottenere questa relazione, è sufficiente scrivere la reazione in esame come somma delle reazioni di formazione di ciascun partecipante. Le reazioni di formazione relative ai reagenti vanno scritte in senso inverso (e quindi la variazione di entalpia ad esse relativa va cambiata di segno). Ciascuna reazione di formazione va inoltre moltiplicata per un opportuno fattore, in modo che i coefficienti stechiometrici che si ottengono per la reazione complessiva siano corretti.

Legge di Hess: esempio



$$\Delta H = 6 (\Delta H_f)_{\text{CO}_2} + 3 (\Delta H_f)_{\text{H}_2\text{O}} - (\Delta H_f)_{\text{C}_6\text{H}_6}$$

Entropia

Alcune reazioni sono molto spostate verso destra, mentre altre lo sono pochissimo. In generale, ha molta importanza sapere se un certo processo ha tendenza ad avvenire o meno: serve cioè un **criterio di spontaneità**.

Per sistemi meccanici semplici, tale criterio è quello del raggiungimento di uno stato di minima energia: **un corpo sospeso** lasciato a se stesso spontaneamente cade perché così la sua energia (potenziale) diminuisce; **la pallina in una roulette** si ferma spontaneamente e così via.

La situazione per i sistemi chimici è però diversa. Se il criterio della minima energia fosse l'unico valido, allora solo le reazioni **esotermiche** ($\Delta H < 0$) sarebbero spontanee. Viceversa, esistono moltissimi esempi di reazioni e processi endotermici ($\Delta H > 0$) spontanei. La **dissoluzione di molti sali** è un processo endotermico:



La **fusione di un pezzo di ghiaccio** a 25 °C è un altro esempio di processo spontaneo che assorbe calore. Questi e molti altri sono esempi di trasformazioni endotermiche, ma assolutamente spontanee.

Entropia

Evidentemente, per i sistemi chimici il raggiungimento di uno stato a minima energia non è l'unico fattore che determina la spontaneità o meno di una trasformazione. Per comprendere meglio ciò che spinge un sistema chimico a muoversi in una certa direzione anziché nella direzione opposta, consideriamo il seguente esperimento.

Ci sono **due contenitori connessi da un rubinetto**: in un contenitore si trova del **gas ideale**, nell'altro è stato fatto il **vuoto**. Il tutto è in condizioni **adiabatiche**: cioè i contenitori sono termicamente isolati dall'esterno.

Tutti sappiamo che se si apre il rubinetto che connette i due contenitori, il gas fluisce nel contenitore vuoto fino a che le molecole che lo costituiscono sono equamente distribuite fra i due contenitori. Tale esperimento viene detto **espansione libera**.

Siccome l'esperimento si svolge in condizioni **adiabatiche**, **non c'è stato né assorbimento né cessione di calore**; inoltre, siccome il secondo **contenitore era inizialmente vuoto**, sul gas **non è stato compiuto alcun lavoro**: l'energia del gas ($\Delta E = q + w$) non è dunque cambiata, eppure il gas **spontaneamente** ha occupato il contenitore vuoto non appena ne ha avuta la possibilità.

Entropia

Ciò che ha spinto il gas ad occupare il contenitore vuoto non è evidentemente il raggiungimento di uno stato a più bassa energia. Piuttosto, le molecole del gas tendono a disporsi **nel modo più disordinato possibile**.

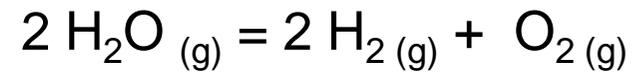
Possiamo quindi dire che la direzione in cui si evolve un processo è determinata (anche) dalla ricerca di uno stato di **massimo disordine**. Ciò è dovuto, in definitiva, al fatto che le molecole che costituiscono un sistema macroscopico si muovono in maniera del tutto casuale. Tornando all'esperimento dell'espansione libera, sarebbe veramente stupefacente se, dopo l'apertura del rubinetto, il gas continuasse a rimanere confinato in un solo contenitore! E' del tutto ragionevole, invece, che le molecole del gas, muovendosi completamente a caso, finiscano per passare una metà del loro tempo in un contenitore e l'altra metà nell'altro contenitore. Osserviamo che lo stato finale di equilibrio che raggiunge il gas è di natura tipicamente **dinamica**: quando la concentrazione di molecole nei due contenitori è diventata la stessa, le molecole continuano a passare da un contenitore all'altro e viceversa, ma la velocità con cui si ha il passaggio dal primo contenitore al secondo è uguale a quella con cui si verifica il passaggio in direzione opposta.

Entropia

Il grado di disordine di un sistema è espresso quantitativamente da una funzione di stato detta **entropia**. Nell'espansione libera vista prima, si ha un aumento di entropia: $\Delta S > 0$, perché, occupando un volume maggiore, le molecole del gas sono più difficilmente localizzabili e quindi il sistema è più disordinato.

In molti processi il segno della variazione di entropia è facilmente intuibile. Ad esempio, nella **fusione** si ha il passaggio dallo stato solido, caratterizzato da un ordine a lungo raggio, a quello liquido, in cui le possibilità di movimento delle molecole sono molto maggiori: è chiaro che in una simile trasformazione si avrà una variazione positiva di entropia. E' chiaro inoltre (anche per il fatto che l'entropia è una funzione di stato) che la variazione di entropia per il **processo inverso** (solidificazione) deve essere negativa. Altri processi per cui il segno della variazione entropica è facilmente prevedibile sono la **evaporazione** e la **sublimazione**. La variazione di entropia per alcune reazioni chimiche è di nuovo facilmente prevedibile. **Ad esempio, in tutte le reazioni in cui si ha formazione di gas da solidi o liquidi, oppure nelle reazioni in fase gassosa in cui si ha un aumento del numero di molecole si ha anche un aumento di entropia.**

Entropia



Entropia

L'interpretazione dell'entropia come “grado di disordine di un sistema” è utile da un punto di vista qualitativo. Per poter dare una definizione quantitativa di entropia bisogna prima introdurre il concetto di **reversibilità termodinamica**.

Si definisce **termodinamicamente reversibile un processo in cui il sistema si trova sempre in condizioni infinitamente vicine all'equilibrio**.

In pratica, un processo reversibile è inattuabile; tuttavia un processo può essere fatto avvenire in condizioni vicine a piacere alla reversibilità.

Esempio.

L'espansione di un gas ideale può essere fatta avvenire in condizioni reversibili nel modo seguente. Supponiamo che il gas si trovi in un cilindro con pistone; allora, se lo si vuole espandere dal volume iniziale V_i a quello finale V_f in modo reversibile, basterà sollevare il pistone molto lentamente. Durante il sollevamento del pistone, la pressione esercitata **dal** gas differisce di pochissimo da quella esercitata dal pistone **sul** gas e quindi il gas, pur compiendo l'espansione, si trova sempre in condizioni vicinissime all'equilibrio.

Entropia

E' da notare la differenza rispetto al caso in cui il pistone viene alzato **improvvisamente** e portato al volume finale: lo stato finale è esattamente lo stesso, ma durante la trasformazione il gas è ben lontano da una qualsiasi condizione di equilibrio: la pressione esercitata **dal** gas sul pistone è uguale a quella nel caso precedente, ma la pressione esercitata dal pistone **sul** gas durante l'espansione è praticamente nulla.

La nozione di processo reversibile è essenziale per la definizione quantitativa di entropia: la variazione di entropia per un processo **reversibile ed isoterma** (cioè a temperatura costante) è definita da:

$$\Delta S = q / T$$

dove q è il calore scambiato dal sistema durante il processo e T è la temperatura a cui il processo è avvenuto.

Dalla relazione su scritta, si deducono le unità di misura dell'entropia J / K.

Entropia

Si è visto che il calore scambiato in una reazione chimica che avviene a **pressione costante** è uguale alla variazione di entalpia. Quindi, un modo per calcolare la variazione di entropia relativa ad una data reazione che avvenga in condizioni **isoterme ed isobare** è:

$$\Delta S = \Delta H / T$$

Per quanto detto prima, per poter sfruttare questa formula, è essenziale che la reazione venga fatta avvenire in modo reversibile

Terzo principio della termodinamica

La definizione che si è data per la variazione di entropia relativa ad un processo reversibile vale a temperatura costante. Ma come varia l'entropia con la temperatura? Intuitivamente, al diminuire della temperatura l'energia cinetica delle molecole diminuisce e quindi il loro moto diventa meno caotico. Basandoci sull'identificazione dell'entropia con il grado di disordine, possiamo quindi dire che **l'entropia di una sostanza deve diminuire al diminuire della temperatura.**

Ciò trova una espressione formale nel **terzo principio della termodinamica**, secondo cui l'entropia di una sostanza pura in uno stato cristallino a **0 K** è nulla.

Il terzo principio consente di determinare **l'entropia assoluta** di una sostanza a una certa temperatura, determinando sperimentalmente la variazione di entropia subita dalla sostanza nel processo di riscaldamento a partire da 0 K.

Variazione dell'entropia con la temperatura

Esistono tabelle molto estese che riportano l'entropia molare standard di moltissime sostanze a 25 °C. Come già detto parlando dell'entalpia, lo stato standard di una sostanza corrisponde alla sostanza pura alla pressione di 1 atm e ad una temperatura prefissata. L'aggettivo "molare" indica ovviamente che l'entropia si riferisce ad 1 mol di sostanza.

Sulla base di queste tabelle, è possibile calcolare immediatamente la variazione standard di entropia per una qualsiasi reazione a 25 °C. Per la generica reazione:



Si avrà:

$$\Delta S^0 = c \Delta S_C^0 + d \Delta S_D^0 - (a \Delta S_A^0 + b \Delta S_b^0)$$

Variazione dell'entropia con la temperatura

Il terzo principio della termodinamica consente di stabilire delle entropie **assolute** per tutte le sostanze. In particolare, l'entropia di un elemento ad una certa temperatura ($> 0 \text{ K}$), ha un valore finito.

Va notata la differenza con l'entalpia: in quel caso, la determinazione di un valore assoluto non è possibile; per questo motivo si ricorre alla definizione di entalpia standard di formazione, in base alla quale l'entalpia standard di formazione di un elemento è nulla.

Si deve realizzare che l'entalpia standard di formazione di una sostanza **non** è il valore assoluto dell'entalpia posseduta da quella sostanza: è semplicemente la **variazione** di entalpia relativa al processo di formazione della sostanza a partire dai suoi elementi.

Secondo principio della termodinamica

Abbiamo visto che la variazione di entalpia per una reazione non è in grado di dirci se tale reazione è spontanea o meno. Abbiamo anche visto che molti processi sembrano essere spinti dal raggiungimento di uno stato di massimo disordine. Tali processi sono caratterizzati da $\Delta S > 0$.

Questa condizione, tuttavia, similmente alla condizione sulla diminuzione di energia, $\Delta H < 0$, non ha validità generale. Si possono infatti trovare moltissimi esempi di processi spontanei, ma con $\Delta S < 0$. Tutti i processi di **solidificazione** e **condensazione** sono caratterizzati da una variazione negativa di entropia, eppure, la solidificazione dell'acqua a -10°C è un processo spontaneo.

In realtà, la variazione di entropia per un processo può rappresentare effettivamente un criterio generale di spontaneità, **a condizione che tale variazione comprenda quella del sistema e quella del resto dell'universo.**

Ciò rappresenta la sostanza del **secondo principio della termodinamica**: Per un qualsiasi processo spontaneo, la variazione di entropia dell'universo (cioè sistema più ambiente circostante) è positiva.

Secondo principio della termodinamica

Dato che tutti i processi naturali sono spontanei, un'enunciazione equivalente del secondo principio è che l'entropia dell'universo è in continuo aumento.

Il **secondo principio** della termodinamica costituisce un criterio di spontaneità del tutto generale: dato un qualsiasi processo, si deve valutare la variazione di entropia dell'universo:

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

A questo punto si possono avere tre casi:

$\Delta S_{\text{universo}} > 0$ il processo è spontaneo

$\Delta S_{\text{universo}} < 0$ il processo non è spontaneo, il processo inverso è spontaneo.

$\Delta S_{\text{universo}} = 0$ Il processo diretto e quello inverso hanno il medesimo grado di spontaneità: nessuno dei due tende ad avvenire di preferenza rispetto all'altro. Il sistema si trova dunque in condizioni di equilibrio.

Secondo principio della termodinamica

Il secondo principio ci consente di spiegare quei processi spontanei per cui $\Delta S_{\text{ sistema }} < 0$: siccome ciò che conta è $\Delta S_{\text{ universo }}$ e non $\Delta S_{\text{ sistema }}$, se un processo spontaneo è caratterizzato da $\Delta S_{\text{ sistema }} < 0$, significa che la variazione entropica dell'ambiente, $\Delta S_{\text{ ambiente }}$, è sufficientemente positiva da rendere $\Delta S_{\text{ universo }} > 0$.

Vale la pena di ricapitolare brevemente il primo ed il secondo principio della termodinamica. **Il primo principio** regola i bilanci energetici e in pratica **vieta la creazione o la scomparsa di energia** (spesso si dice che il primo principio afferma l'impossibilità del moto perpetuo).

Il **secondo principio** stabilisce **il verso di un processo**. Ad esempio, il secondo principio sancisce l'impossibilità che il calore fluisca spontaneamente da un corpo freddo ad un corpo caldo. Va notato che se ciò avvenisse, non costituirebbe una violazione del primo principio.

L'energia libera di Gibbs

L'applicazione del secondo principio per decidere se un processo è spontaneo o meno è scomoda per il fatto che richiede la determinazione di $\Delta S_{\text{universo}}$. Sarebbe molto utile un criterio che coinvolga il solo sistema.

A questo scopo esiste una funzione di stato detta **energia libera di Gibbs**. Per un processo che avvenga a **temperatura e pressione costante**, la variazione dell'energia libera di Gibbs è data da:

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

dove tutte le variazioni delle funzioni di stato al secondo membro si riferiscono **al solo sistema**

Il secondo principio può essere espresso in termini di energia libera di Gibbs. Per un processo isoterma (temperatura costante) e isobaro (pressione costante), il criterio di spontaneità è:

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

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

L'energia libera di Gibbs

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

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

$$q_{\text{ambiente}} / T + \Delta S_{\text{sistema}} > 0$$

Il passaggio: $\Delta s_{\text{ambiente}} = q_{\text{ambiente}} / T$ è lecito solo se lo scambio di calore avviene in modo reversibile. In effetti, l'ambiente si comporta come “un serbatoio di calore infinito”, e quindi lo scambio di calore comporta per l'ambiente uno scostamento solo infinitesimo dalla condizione di equilibrio, il che implica la reversibilità richiesta.

$$-q_{\text{sistema}} / T + \Delta S_{\text{sistema}} > 0$$

$$-\Delta H_{\text{sistema}} / T + \Delta S_{\text{sistema}} > 0$$

$$\Delta H_{\text{sistema}} - T\Delta S_{\text{sistema}} < 0$$

$$\Delta G_{\text{sistema}} < 0$$

Si vede quindi che, per processi che avvengano in condizioni di **temperatura e pressione costanti**, che sono condizioni estremamente comuni, si ha: $\Delta S_{\text{universo}} > 0 \Leftrightarrow \Delta G_{\text{sistema}} < 0$

L'energia libera di Gibbs

Per quanto appena visto, si può determinare la spontaneità di un processo isoterma e isobaro sulla base della variazione di energia libera di Gibbs ad esso associata (e riferita al solo sistema):

$\Delta G < 0$ Il processo è spontaneo

$\Delta G > 0$ Il processo non è spontaneo: il processo inverso è spontaneo

$\Delta G = 0$ Il processo diretto e quello inverso hanno il medesimo grado di spontaneità: nessuno dei due tende ad avvenire di preferenza rispetto all'altro. Il sistema si trova in condizioni di equilibrio.

L'energia libera di Gibbs

L'espressione per la variazione di energia libera di Gibbs:

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

richiede qualche commento. La spontaneità di un processo chimico dipende dalla variazione di entalpia e da quella di entropia. Il segno e/o l'entità di queste variazioni determinano il segno di ΔG e quindi la spontaneità del processo. **Assumendo, come si trova generalmente, che ΔH e ΔS non varino molto con la temperatura**, è chiaro che, se $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$, si avrà sempre $\Delta G < 0$ e il processo sarà sempre spontaneo (termodinamicamente favorito); all'opposto, se $\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$, si avrà sempre $\Delta G > 0$ e il processo risulterà sempre termodinamicamente sfavorito. Se la variazione entalpica e quella entropica hanno lo stesso segno, la spontaneità del processo dipende dalla **temperatura**. Ad esempio, se $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$, il processo sarà spontaneo ad alta temperatura e non spontaneo a bassa temperatura. Il viceversa vale se $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$.

ΔG_f^0

In completa analogia con quanto già visto per l'entalpia, si definisce **l'energia libera di Gibbs molare standard di formazione** per un composto la variazione di energia libera di Gibbs relativa alla reazione di formazione di una mole del composto a partire dagli elementi che lo costituiscono in condizioni standard. L'energia libera di Gibbs molare standard di formazione è generalmente indicata col simbolo ΔG_f^0 . Ad esempio:



Chiaramente, come già detto per l'entalpia molare standard di formazione, per come è definita, anche l'energia libera di Gibbs molare standard di formazione per gli elementi è nulla.

Inoltre, l'energia libera di Gibbs molare standard di formazione si può ricavare dalle entalpie molari standard di formazione e dalle entropie assolute in condizioni standard, sulla base della definizione:

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T \Delta S_f^0$$

ΔG_f^0 : esempio

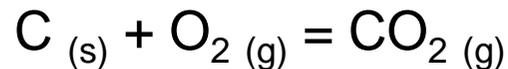
Calcolare ΔG_f^0 (CO_2) sapendo che:

$$\Delta H_f^0 (\text{CO}_2) = -393.51 \text{ kJ/mol}$$

$$S^0 (\text{CO}_2) = 213.73 \text{ J/mol K}$$

$$S^0 (\text{C}) = 5.74 \text{ J/mol K}$$

$$S^0 (\text{O}_2) = 205.03 \text{ J/mol K}$$



$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T \Delta S_f^0$$

$$\begin{aligned} \Delta G_f^0 (\text{CO}_2) &= \Delta H_f^0 (\text{CO}_2) - T(S^0 (\text{CO}_2) - (S^0 (\text{C}) + S^0 (\text{O}_2))) \\ &= -393.51 \cdot 10^3 - 298.15 \cdot (213.73 - (5.74 + 205.03)) \\ &= -394.36 \cdot 10^3 \text{ J/mol} = -394.36 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Effetto della temperatura sul ΔG

Parlando dell'equilibrio chimico, è stato introdotto il concetto di quoziente di reazione. Dal confronto del quoziente di reazione con la costante di equilibrio si può conoscere il verso in cui procede una certa reazione per raggiungere l'equilibrio:

- $Q < K$ la reazione procede verso destra
- $Q = K$ la reazione è già all'equilibrio
- $Q > K$ la reazione procede verso sinistra

Abbiamo appena visto che la variazione di energia libera di Gibbs ci dà esattamente lo stesso tipo di informazione e quindi il ΔG di una reazione deve essere in relazione con il quoziente di reazione

In effetti vale: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

dove R è la costante universale dei gas (8.314 J/mol K) e T la temperatura. ΔG° è la variazione di energia libera di Gibbs per la reazione quando questa viene fatta avvenire in condizioni standard.

All'equilibrio, si ha $\Delta G = 0$ e $Q = K$, per cui: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

Questa relazione consente di ricavare ΔG° da K o viceversa.

Effetto della temperatura sul ΔG

Sostituendo $-RT \ln K$ a ΔG° nella espressione $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ e riarrangiando si ottiene:

$$\Delta G = R T \ln (Q/K)$$

Questa relazione mette in risalto l'equivalenza del quoziente di reazione e della variazione di energia libera di Gibbs come criteri di spontaneità di una reazione.

Se per certe condizioni iniziali si ha $Q < K$, allora il termine logaritmico è negativo e così pure ΔG : la reazione diretta è spontanea. Viceversa, se il sistema parte con delle concentrazioni iniziali tali che $Q > K$, allora $\Delta G > 0$: la reazione diretta non è spontanea e il sistema si evolve nella direzione della reazione inversa. Infine, se $Q = K$, allora $\Delta G = 0$ e il sistema si trova all'equilibrio.

Dalla relazione $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ si vede che ΔG° e K sono due informazioni **perfettamente equivalenti** per una certa reazione: entrambe esprimono quantitativamente la tendenza della reazione ad avvenire. Una grande costante di equilibrio significa un grande valore negativo di ΔG° , cioè una grande tendenza della reazione ad avvenire spontaneamente.

Effetto della temperatura sul ΔG

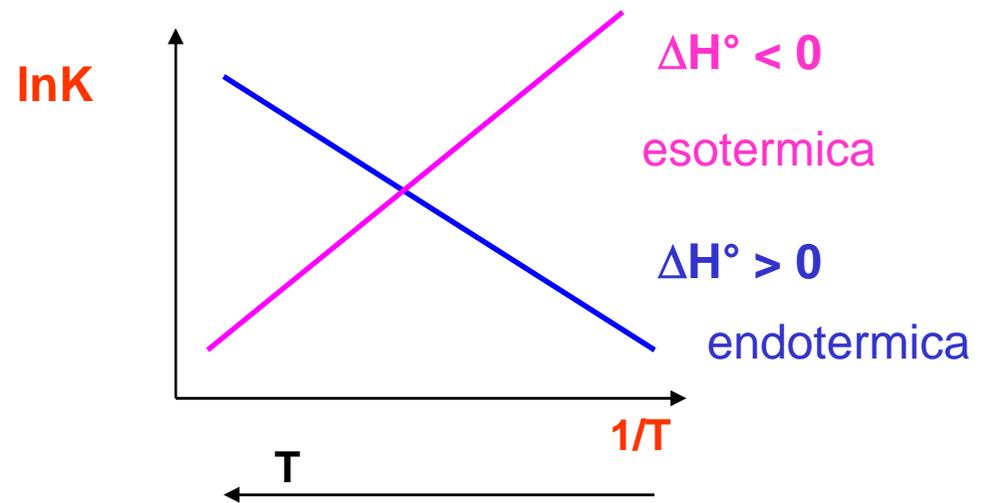
Siccome ΔG° dipende dalla temperatura, la relazione fra ΔG° e T consente di ricavare la dipendenza della costante di equilibrio dalla temperatura.

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

$$\ln K = -\Delta G^\circ / RT$$

$$\ln K = -(\Delta H^\circ - T \Delta S^\circ) / RT$$

$$\ln K = -\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R$$



Come avevamo già visto qualitativamente sulla base del principio di Le Chatelier, l'influenza della temperatura sulla costante di equilibrio dipende da ΔH° . Se $\Delta H^\circ > 0$, la pendenza della retta $\ln K$ in funzione di $1/T$ è negativa, e quindi K aumenta al diminuire di $1/T$, ovvero all'aumentare di T ; il viceversa vale se $\Delta H^\circ < 0$. Ciò è in perfetto accordo con le conclusioni a cui eravamo giunti in precedenza sulla base del principio di Le Chatelier: la costante di equilibrio cresce con la temperatura per reazioni endotermiche, mentre diminuisce al crescere della temperatura per reazioni esotermiche.