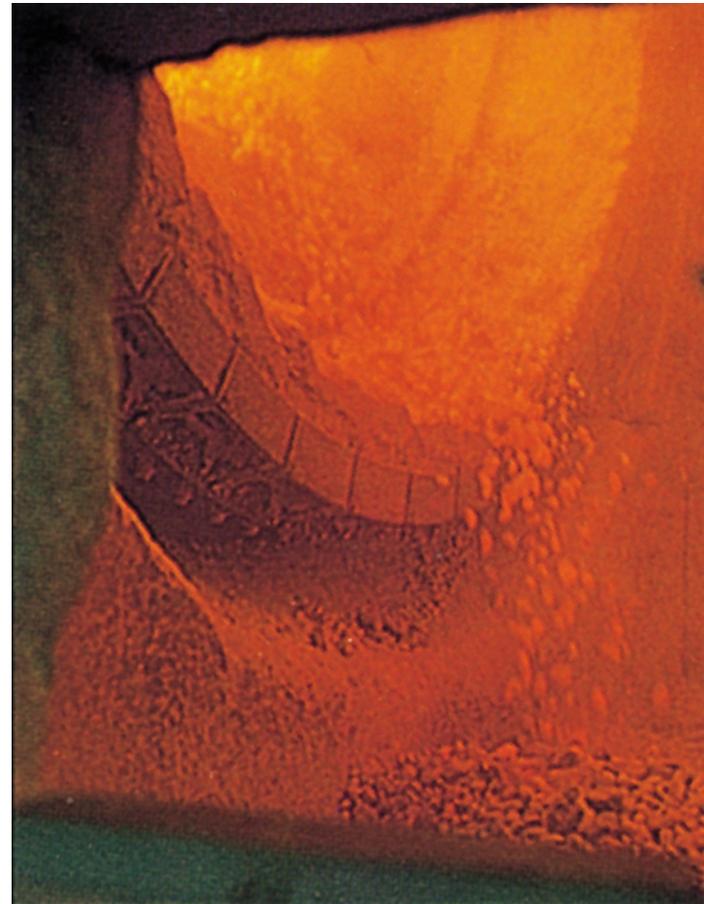


Entropia, energia libera ed equilibrio

Capitolo 17

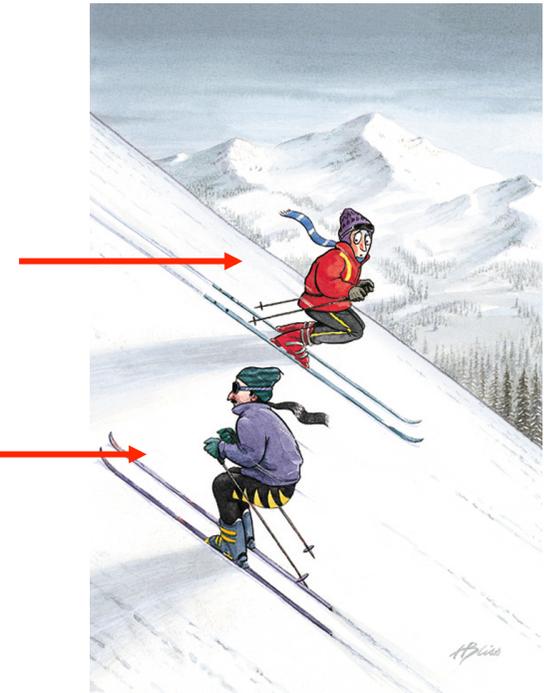


Processi chimici e fisici spontanei

- Una cascata cade verso il basso
- Una zolletta di zucchero si scioglie in una tazza di caffè
- Ad 1 atm, l'acqua ghiaccia sotto 0°C e il ghiaccio fonde sopra gli 0°C
- Il calore fluisce da oggetti più caldi verso quelli più freddi.
- Un gas si espande in un pallone vuoto
- Il ferro esposto ad acqua ed aria arrugginisce

spontaneo

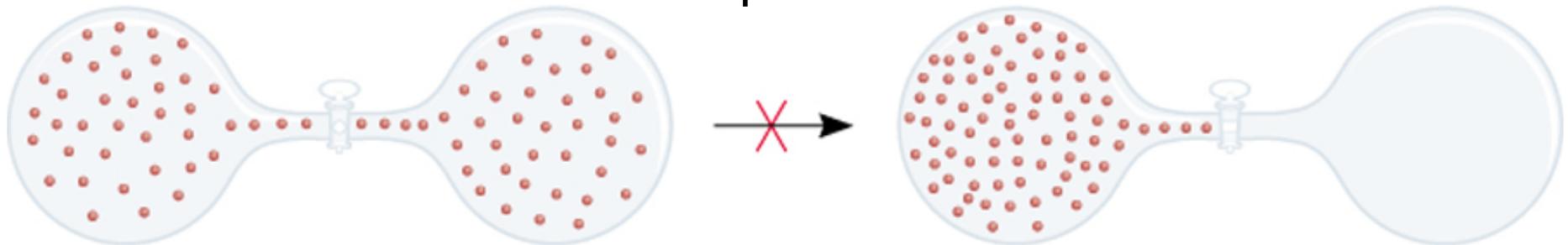
non spontaneo



spontaneo



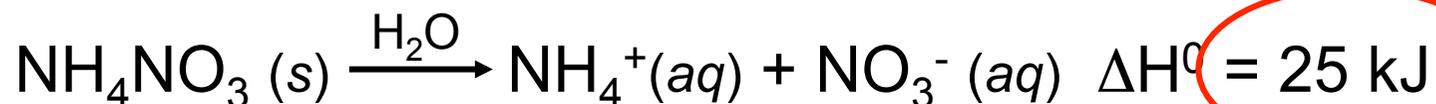
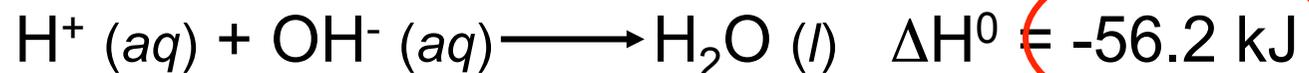
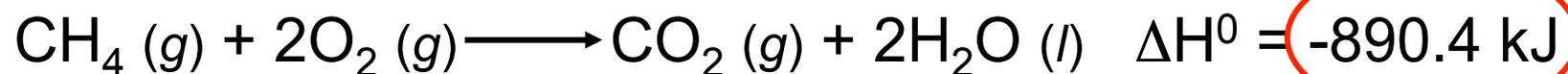
non spontaneo





Una diminuzione di entalpia significa che la reazione avviene spontaneamente?

Reazioni spontanee



L'entropia (S) è una misura della **casualità** o **disordine** di un sistema.



$$\Delta S = S_f - S_i$$

Se il cambiamento da iniziale a finale porta ad un aumento di casualità

$$S_f > S_i \qquad \Delta S > 0$$

Per ogni sostanza, lo stato solido è più ordinato di quello liquido, che a sua volta è più ordinato di quello gassoso.

$$S_{\text{solido}} < S_{\text{liquido}} \ll S_{\text{gassoso}}$$

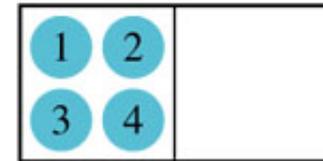


Entropia

Distribution

Microstates

I $W = 1$



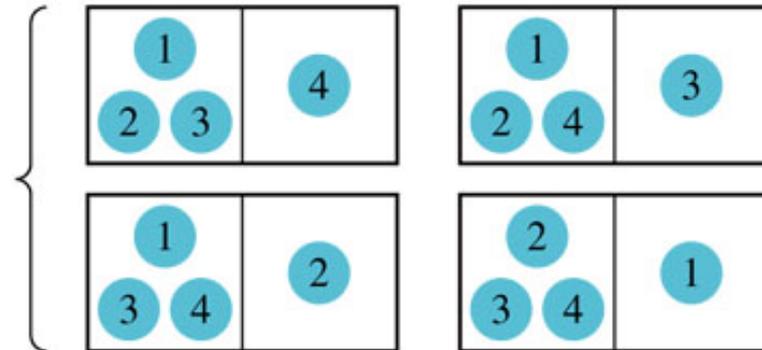
$W =$ numero di microstati

$$S = k \ln W$$

$$\Delta S = S_f - S_i$$

$$\Delta S = k \ln \frac{W_f}{W_i}$$

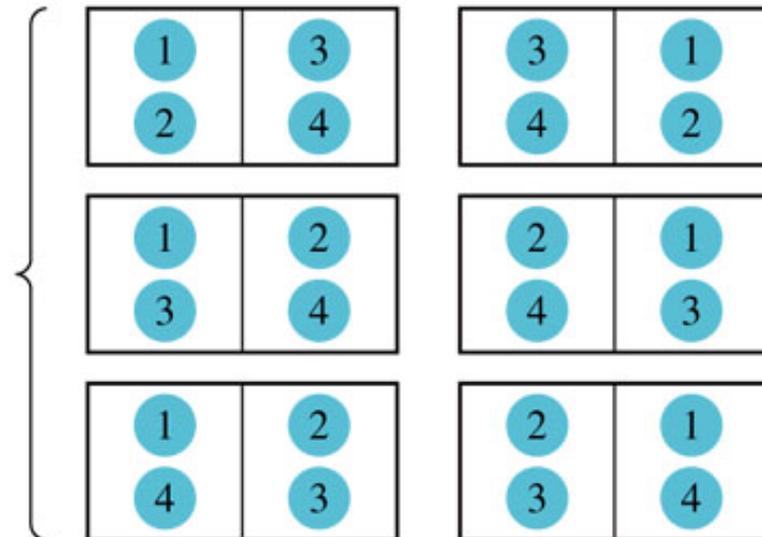
II $W = 4$



$W_f > W_i$ allora $\Delta S > 0$

$W_f < W_i$ allora $\Delta S < 0$

III $W = 6$



Processi che
portano ad un
aumento di
entropia ($\Delta S > 0$)



Solid



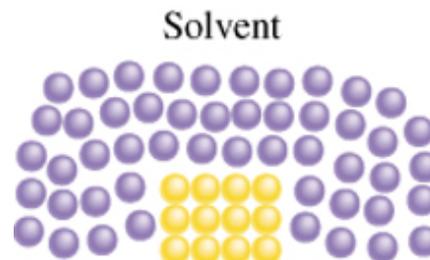
Liquid



Liquid

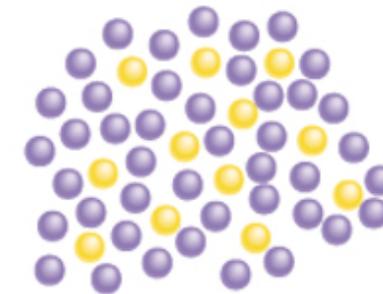


Vapor



Solvent

Solute



Solution



System at T_1



System at T_2 ($T_2 > T_1$)



Come cambia l' entropia di un sistema in ciascuno dei seguenti processi?

(a) Condensazione del vapore acqueo

Diminuisce il disordine

Diminuisce l' entropia ($\Delta S < 0$)

(b) Formazione di cristalli di saccarosio da una soluzione sovrasatura

Diminuisce la casualità

Diminuisce l' entropia ($\Delta S < 0$)

(c) Scaldare idrogeno gassoso da 60°C a 80°C

Aumenta la casualità

Aumenta l' entropia ($\Delta S > 0$)

(d) Sublimazione del ghiaccio secco

Aumenta la casualità

Aumenta l' entropia ($\Delta S > 0$)

Entropia

Le funzioni di stato sono proprietà che sono determinate dallo stato del sistema, indipendentemente da come si è raggiunto quello stato.

energia, entalpia, pressione, volume, temperatura, **entropia**



L'energia potenziale dello **scalatore 1** e dello **scalatore 2** è la stessa anche se hanno seguito due percorsi diversi.

TABLE 18.1

Standard Entropy Values (S°) for Some Substances at 25°C

Substance	S° (J/K · mol)
H ₂ O(l)	69.9
H ₂ O(g)	188.7
Br ₂ (l)	152.3
Br ₂ (g)	245.3
I ₂ (s)	116.7
I ₂ (g)	260.6
C (diamond)	2.4
C (graphite)	5.69
CH ₄ (methane)	186.2
C ₂ H ₆ (ethane)	229.5
He(g)	126.1
Ne(g)	146.2



Primo principio della termodinamica

L'energia può essere convertita da una forma ad un'altra ma non può essere né creata né distrutta.

Secondo principio della termodinamica

L'entropia dell'universo aumenta in un processo spontaneo e rimane invariata in un processo all'equilibrio.

Processo spontaneo: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}} > 0$

Processo all'equilibrio: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}} = 0$

Variazioni di entropia in un sistema (ΔS_{sis})

L' **entropia standard di reazione** (ΔS^0_{reaz}) è la variazione di entropia di una reazione condotta a 1 atm e a 25°C.



$$\Delta S^0_{\text{rxn}} = [cS^0(\text{C}) + dS^0(\text{D})] - [aS^0(\text{A}) + bS^0(\text{B})]$$

$$\Delta S^0_{\text{rxn}} = \sum nS^0(\text{prodotti}) - \sum mS^0(\text{reagenti})$$



Quanto è la variazione di entropia standard per la seguente reazione a 25°C? $2\text{CO} (g) + \text{O}_2 (g) \longrightarrow 2\text{CO}_2 (g)$

$$S^0(\text{CO}) = 197.9 \text{ J/K}\cdot\text{mol} \quad S^0(\text{CO}_2) = 213.6 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$S^0(\text{O}_2) = 205.0 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

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

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

Variazioni di entropia nel sistema (ΔS_{sis})

Quando si formano (o si consumano) gas

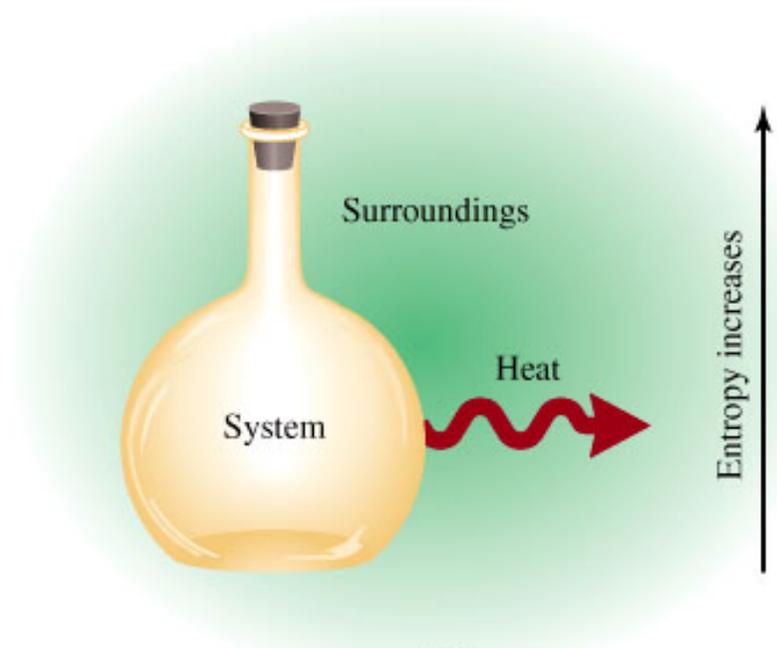
- Se una reazione produce più molecole di gas di quante se ne consumano, $\Delta S^0 > 0$.
- Se il numero totale di molecole gassose diminuisce, $\Delta S^0 < 0$.
- Se non c'è una variazione netta nel numero totale di molecole gassose, allora ΔS^0 può essere positiva o negativa MA ΔS^0 sarà un numero piccolo.



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

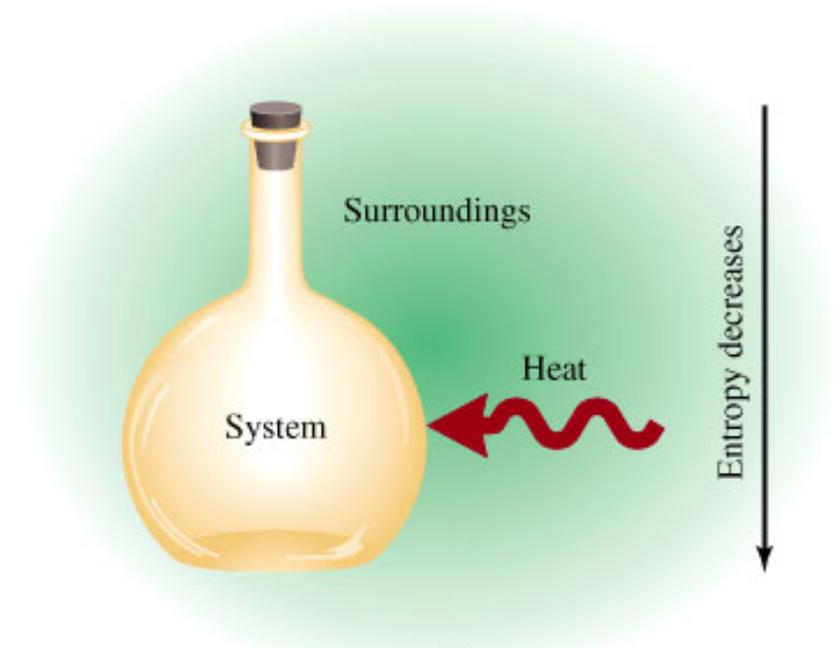
Il numero totale di molecole gassose diminuisce, ΔS è negativo.

Variazioni di entropia nell' ambiente (ΔS_{amb})



Processo esotermico

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



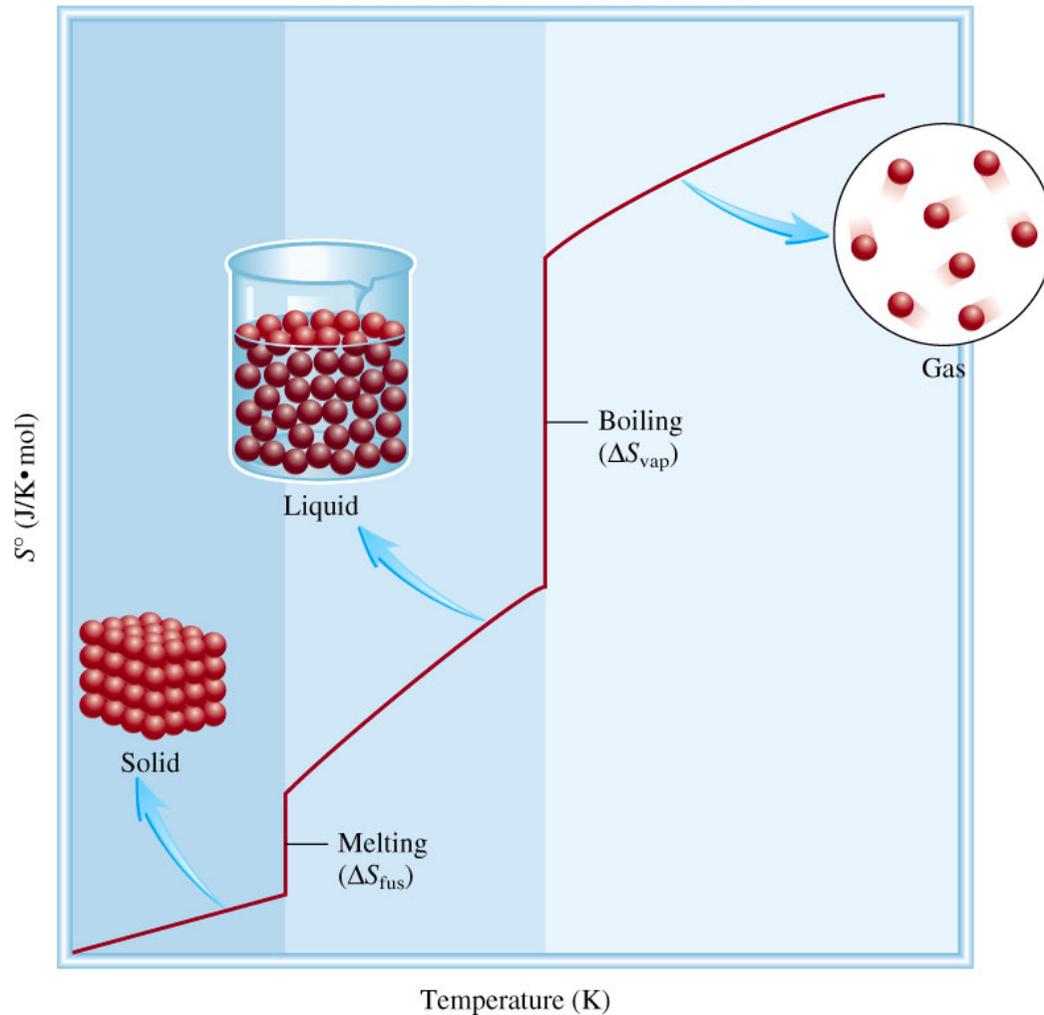
Processo endotermico

$$\Delta S_{\text{amb}} < 0$$



Terzo principio della termodinamica

L'entropia di una sostanza perfettamente cristallina è zero alla temperatura dello zero assoluto.



$$S = k \ln W$$

$$W = 1$$

$$S = 0$$

Energia libera di Gibbs

Processo spontaneo: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}} > 0$

Processo all' equilibrio: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}} = 0$

Per un processo a temperatura costante:

***Energia libera
di Gibbs (G)***

$$\Delta G = \Delta H_{\text{sis}} - T\Delta S_{\text{sis}}$$

$\Delta G < 0$ La reazione è spontanea nella direzione diretta

$\Delta G > 0$ La reazione, come è scritta, non è spontanea.
La reazione è spontanea nella direzione inversa.

$\Delta G = 0$ La reazione è all' equilibrio

L'energia libera standard di reazione (ΔG_{reaz}^0) è la variazione per una reazione che si verifica in condizioni standard.



$$\Delta G_{\text{rxn}}^0 = [c\Delta G_{\text{f}}^0(\text{C}) + d\Delta G_{\text{f}}^0(\text{D})] - [a\Delta G_{\text{f}}^0(\text{A}) + b\Delta G_{\text{f}}^0(\text{B})]$$

$$\Delta G_{\text{rxn}}^0 = \sum n\Delta G_{\text{f}}^0(\text{prodotti}) - \sum m\Delta G_{\text{f}}^0(\text{reagenti})$$

L'energia libera standard di formazione (ΔG_{f}^0) è la variazione di energia libera che si verifica quando **1 mole** del composto si forma dai suoi elementi costituenti nei loro stati standard.

ΔG_{f}^0 di qualsiasi elemento nel suo stato stabile è zero.

TABLE 18.2

Conventions for Standard States

State of Matter	Standard State
Gas	1 atm pressure
Liquid	Pure liquid
Solid	Pure solid
Elements*	$\Delta G_{\text{f}}^{\circ} = 0$
Solution	1 molar concentration

*The most stable allotropic form at 25°C and 1 atm.



Qual è la variazione di energia libera standard per la seguente reazione a 25 °C?



$$\Delta G_{\text{rxn}}^0 = \sum n\Delta G_{\text{f}}^0 (\text{prodotti}) - \sum m\Delta G_{\text{f}}^0 (\text{reagenti})$$

$$\Delta G_{\text{rxn}}^0 = [12\Delta G_{\text{f}}^0 (\text{CO}_2) + 6\Delta G_{\text{f}}^0 (\text{H}_2\text{O})] - [2\Delta G_{\text{f}}^0 (\text{C}_6\text{H}_6)]$$

$$\Delta G_{\text{rxn}}^0 = [12 \times -394.4 + 6 \times -237.2] - [2 \times 124.5] = -6405 \text{ kJ}$$



La reazione è spontanea a 25 °C?

$$\Delta G^0 = -6405 \text{ kJ} < 0$$

spontanea

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

TABLE 18.3 Factors Affecting the Sign of ΔG in the Relationship $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔH	ΔS	ΔG	Example
+	+	Reaction proceeds spontaneously at high temperatures. At low temperatures, reaction is spontaneous in the reverse direction.	$2\text{HgO}(s) \longrightarrow 2\text{Hg}(l) + \text{O}_2(g)$
+	-	ΔG is always positive. Reaction is spontaneous in the reverse direction at all temperatures.	$3\text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{O}_3(g)$
-	+	ΔG is always negative. Reaction proceeds spontaneously at all temperatures.	$2\text{H}_2\text{O}_2(aq) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{O}_2(g)$
-	-	Reaction proceeds spontaneously at low temperatures. At high temperatures, the reverse reaction becomes spontaneous.	$\text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(s)$

Temperatura e spontaneità delle reazioni chimiche



$$\Delta H^0 = 177.8 \text{ kJ}$$

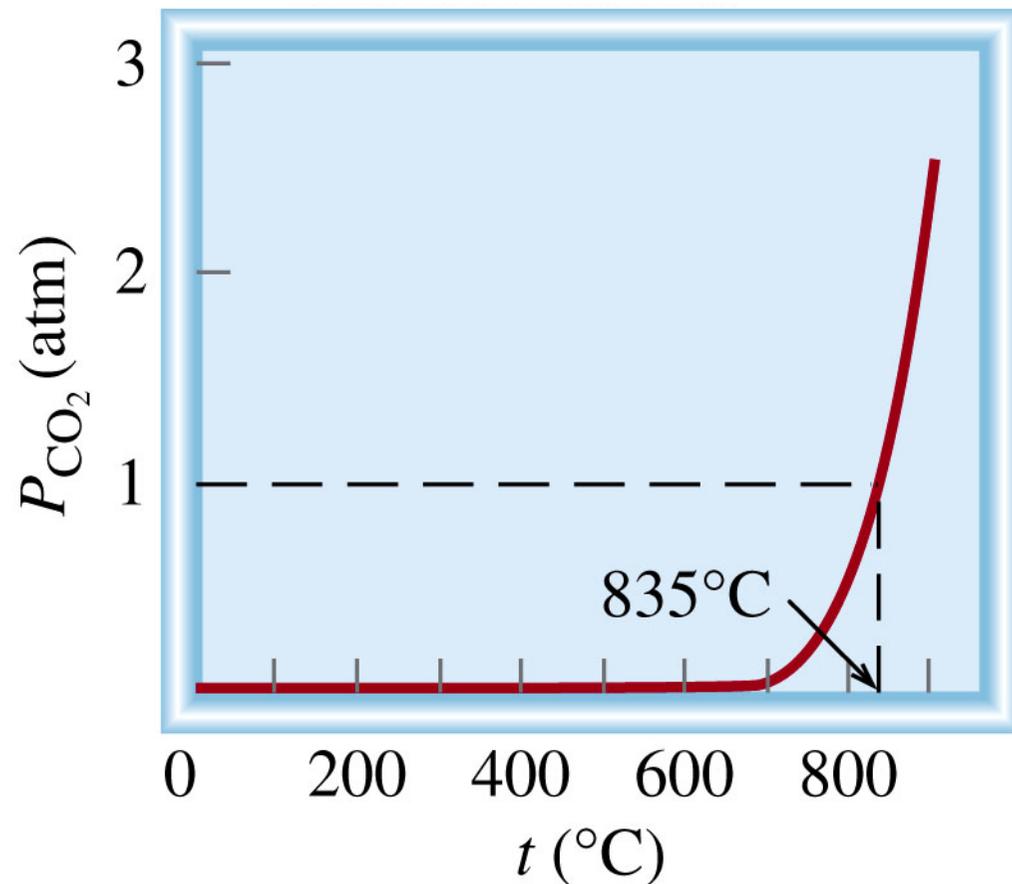
$$\Delta S^0 = 160.5 \text{ J/K}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\text{At } 25 \text{ } ^\circ\text{C}, \Delta G^0 = 130.0 \text{ kJ}$$

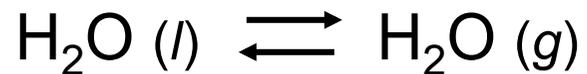
$$\Delta G^0 = 0 \text{ a } 835 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Pressione all'equilibrio di CO_2

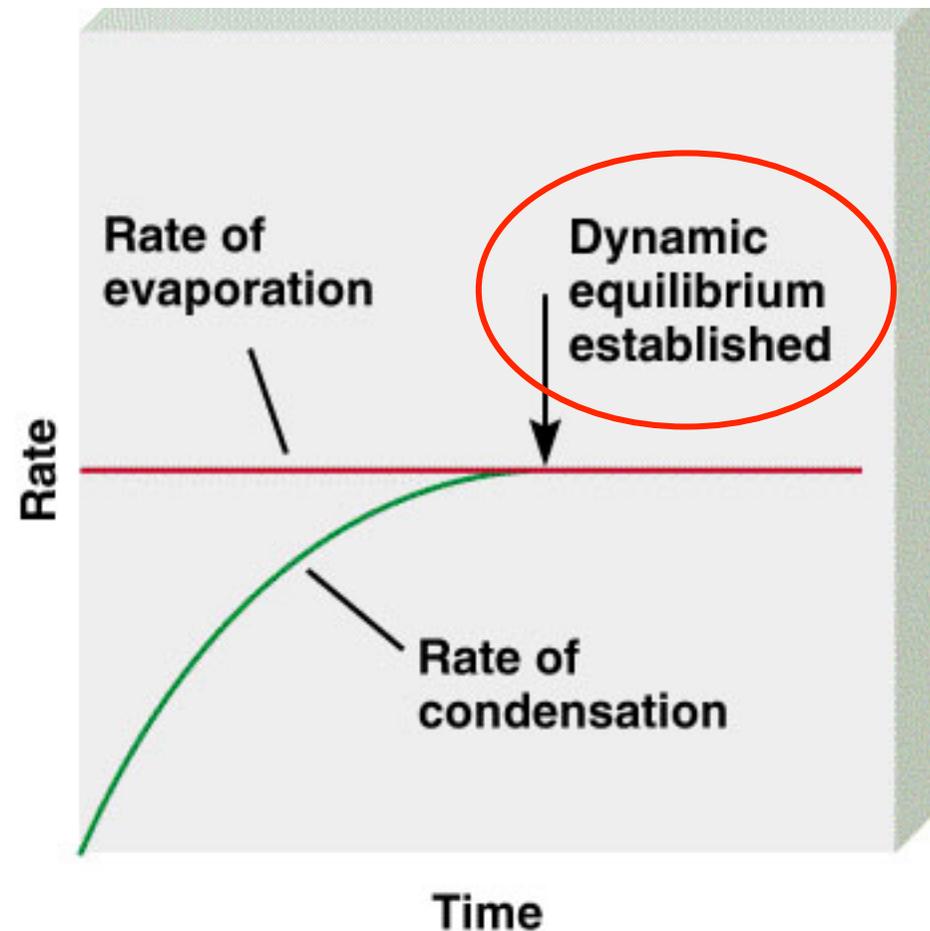


L'energia libera di Gibbs e le transizioni di fase

$$\Delta G^0 = 0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

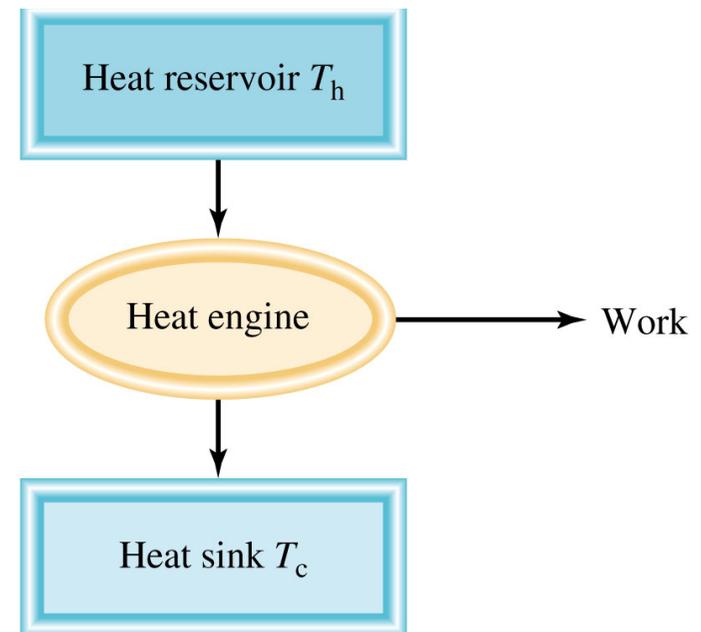
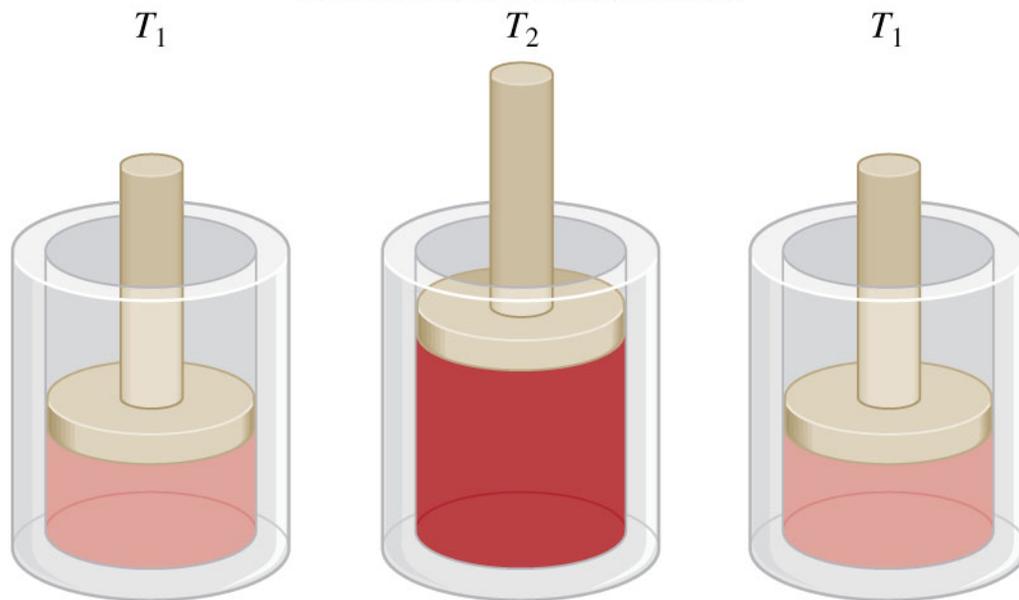


$$\begin{aligned}\Delta S &= \frac{\Delta H}{T} = \frac{40.79 \text{ kJ}}{373 \text{ K}} \\ &= 109 \text{ J/K}\end{aligned}$$



La chimica all'opera: l'efficienza delle macchine termiche

Una semplice macchina termica



$$\text{Efficienza} = \frac{T_h - T_c}{T_c} \times 100\%$$

Energia libera di Gibbs e l'equilibrio chimico

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

R è la costante dei gas (8.314 J/K·mol)

T è la temperatura assoluta (K)

Q è il quoziente di reazione

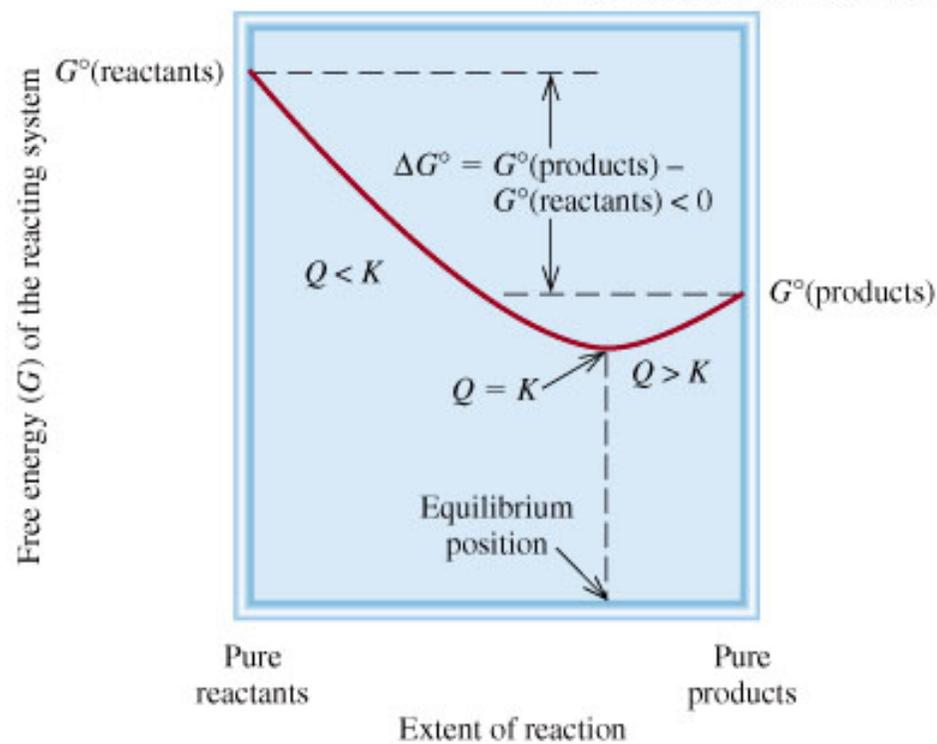
all'equilibrio

$$\Delta G = 0 \quad Q = K$$

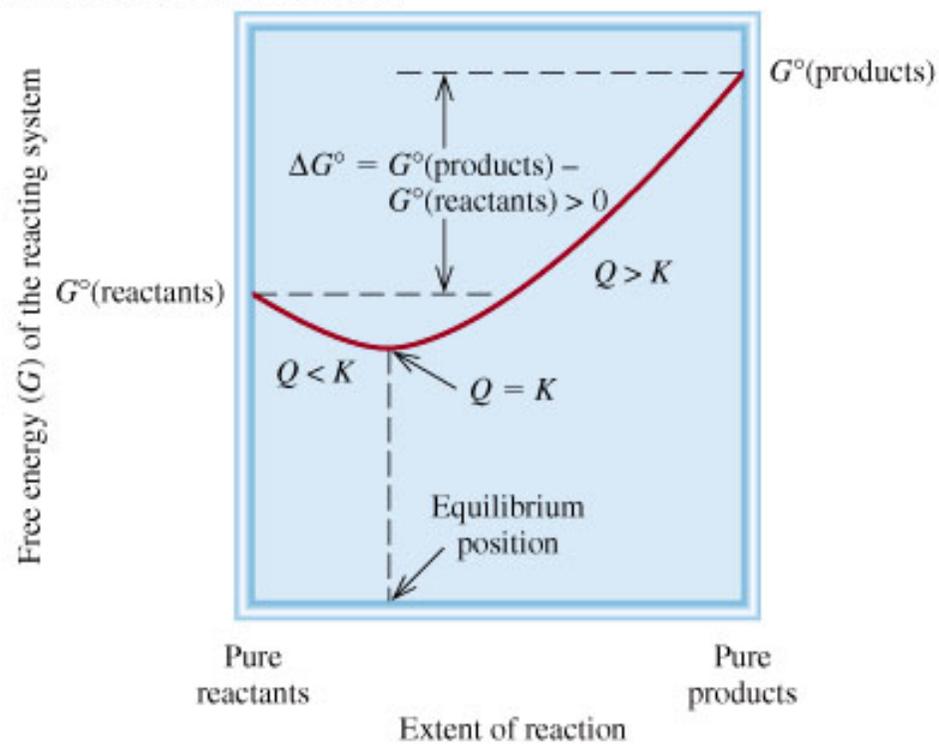
$$0 = \Delta G^0 + RT \ln K$$

$$\Delta G^0 = - RT \ln K$$

Energia libera in funzione del progredire della reazione



$$\Delta G^\circ < 0$$

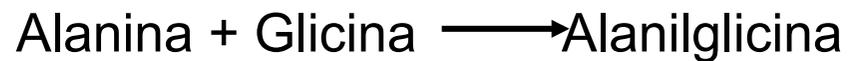
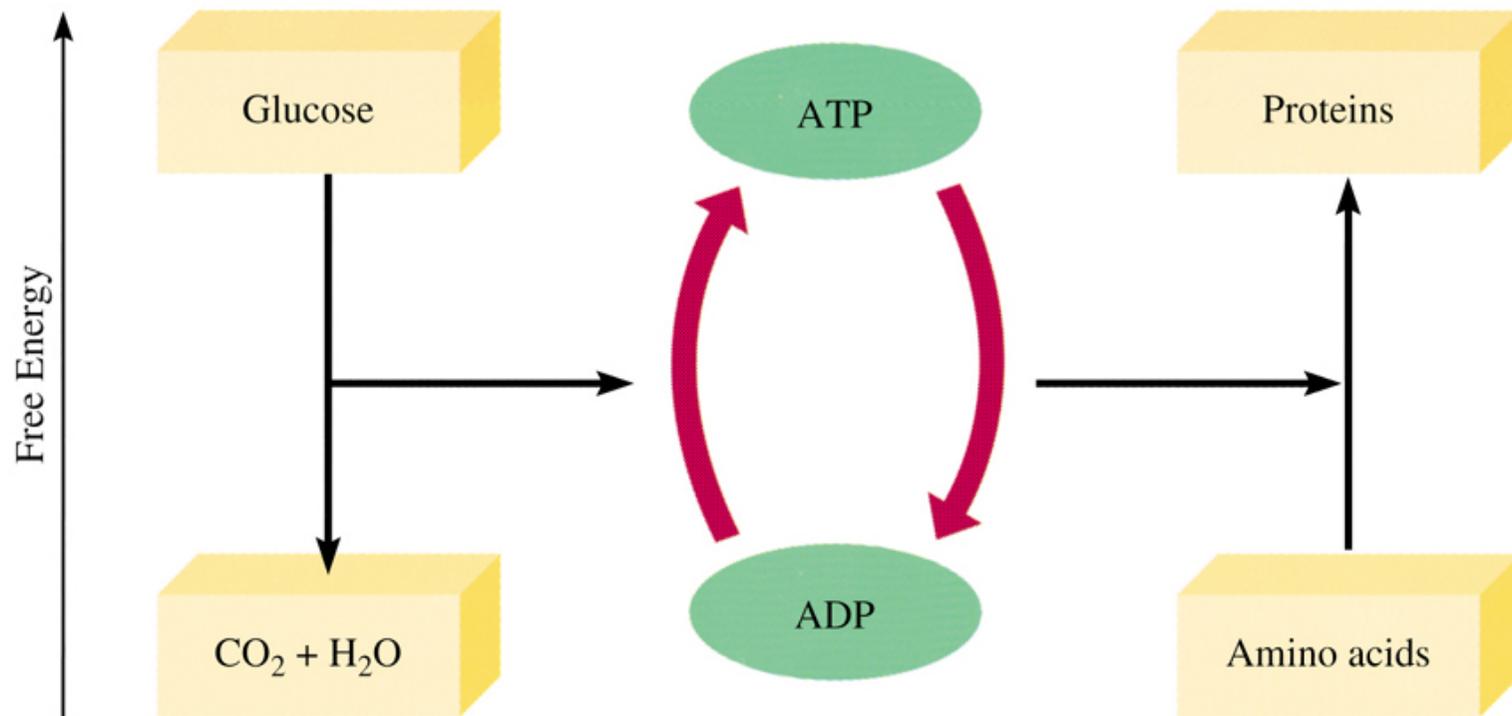


$$\Delta G^\circ > 0$$

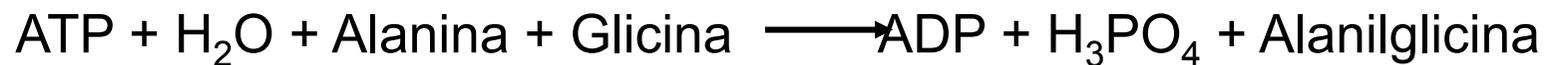
$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

TABLE 18.4**Relation Between ΔG° and K as Predicted by the Equation
 $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$**

K	$\ln K$	ΔG°	Comments
> 1	Positive	Negative	Products are favored over reactants at equilibrium.
$= 1$	0	0	Products and reactants are equally favored at equilibrium.
< 1	Negative	Positive	Reactants are favored over products at equilibrium.

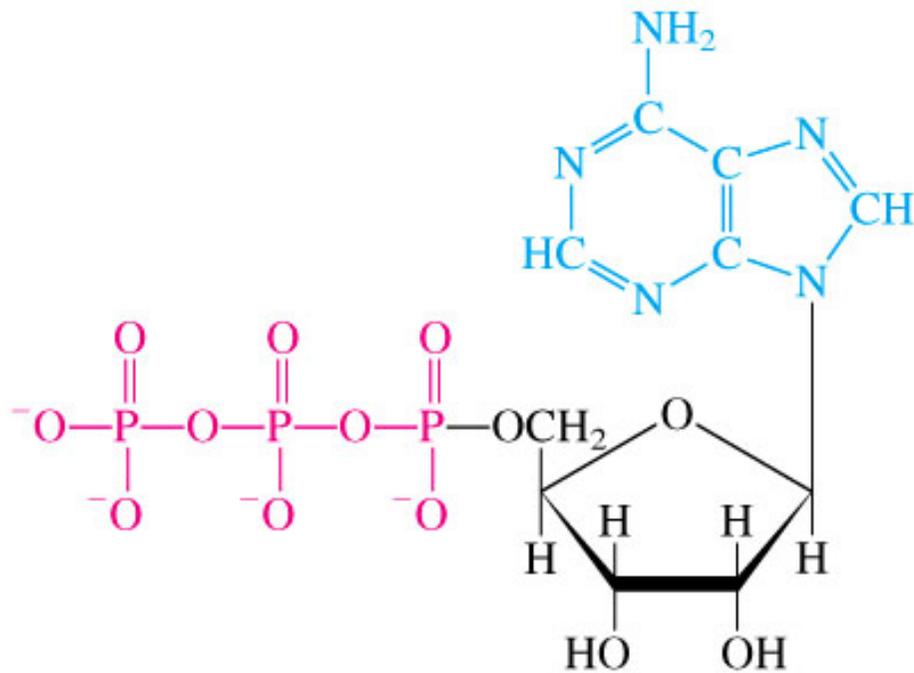


$$\Delta G^0 = +29 \text{ kJ} \quad K < 1$$

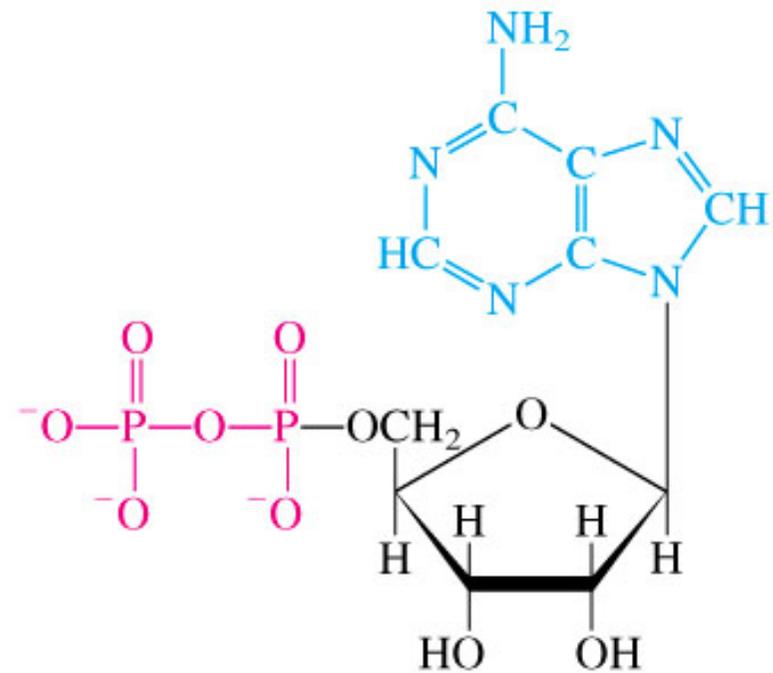


$$\Delta G^0 = -2 \text{ kJ} \quad K > 1$$

La struttura dell' ATP e dell' ADP in forma ionizzata



Adenosine triphosphate
(ATP)



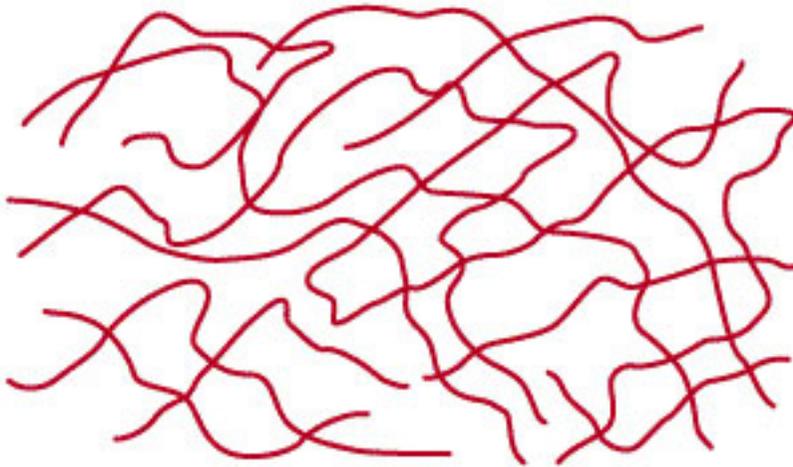
Adenosine diphosphate
(ADP)



La chimica all'opera: la termodinamica dell'elastico

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

Alta entropia



Bassa entropia

