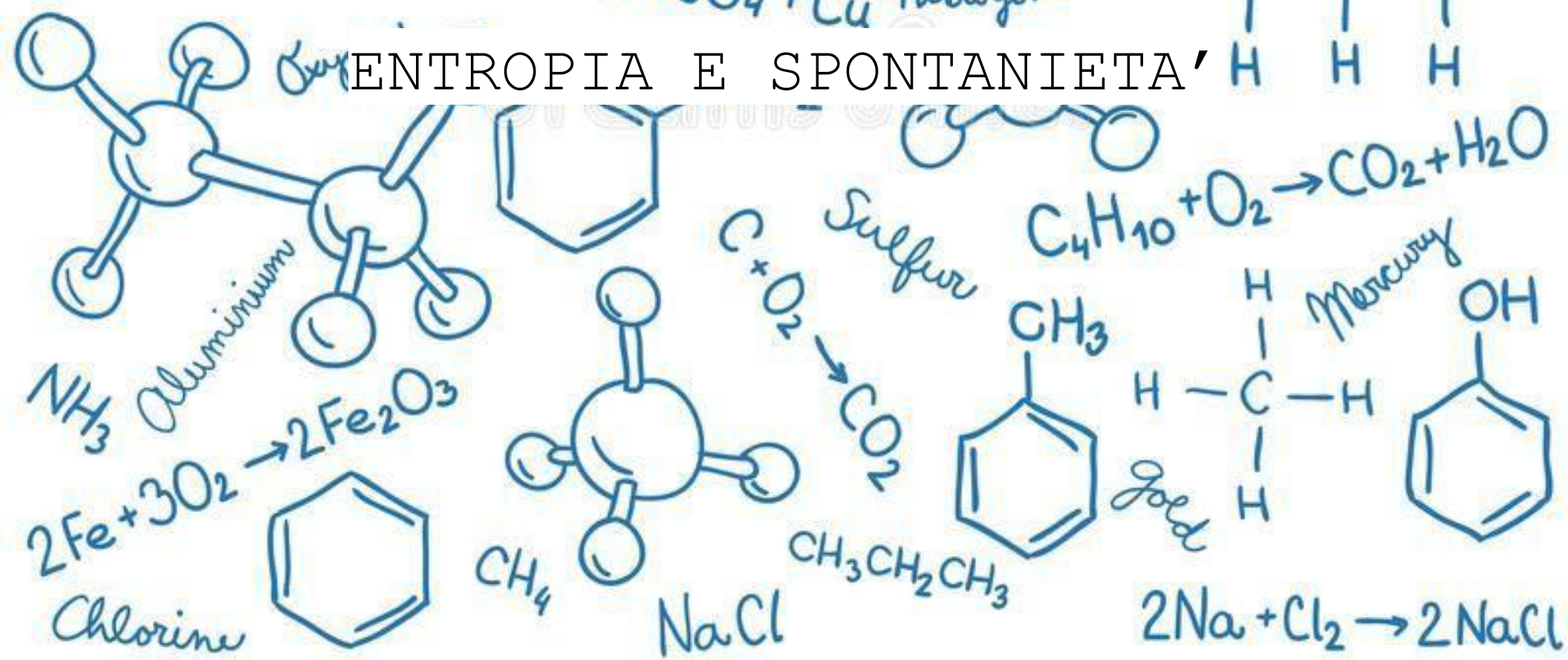


ENTROPIA E SPONTANETA'



# Entropia e Spontaneità

- Il passaggio di calore avviene spontaneamente soltanto da corpi più caldi a corpi più freddi, e mai viceversa.
- La seconda legge della termodinamica fa qualcosa di unico nella fisica, distingue il passato dal futuro.
- Impone una direzione per il prodursi di fenomeni naturali (freccia del tempo).

L'energia dell'Universo si mantiene costante.

L'entropia dell'Universo tende verso un massimo

# Entropia e Spontaneità

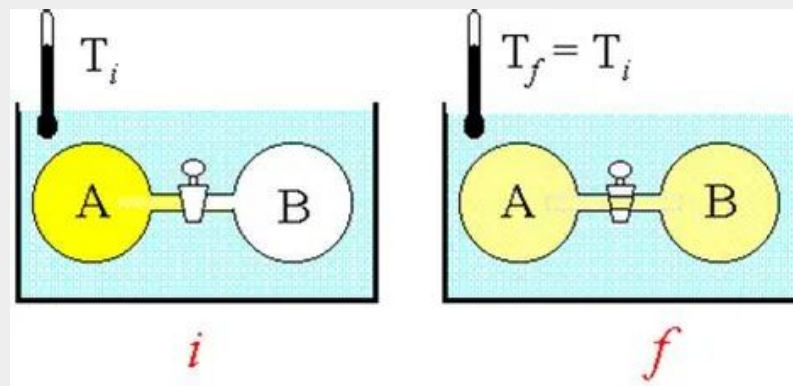
Nell'introdurre l'entropia possiamo farlo in due modi diversi:

- considerando il sistema termodinamico dal punto di vista della sua struttura microscopica;
- considerando il sistema termodinamico dal punto di vista delle sue proprietà macroscopicamente misurabili.

Vediamo prima l'interpretazione microscopia

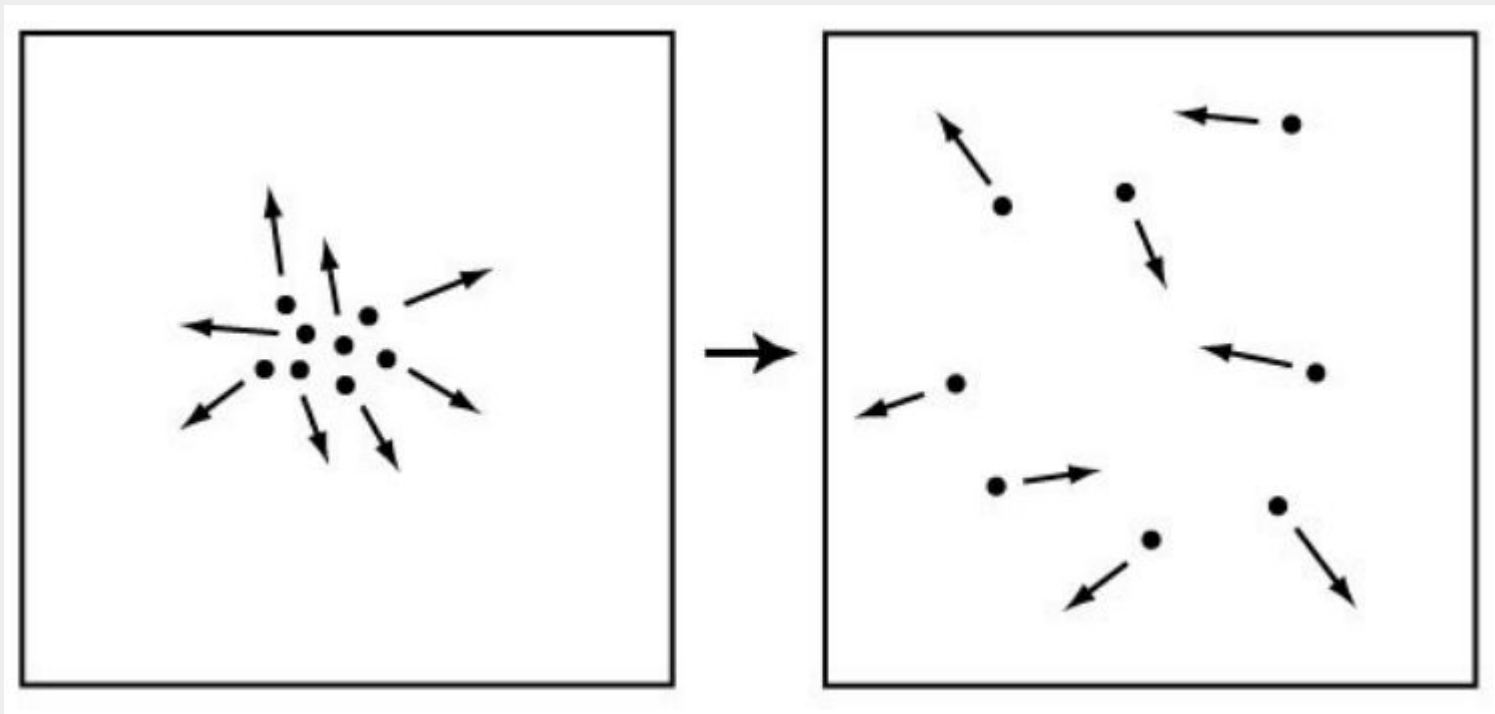
# Entropia e Spontaneità

- Un gas normalmente si espande ma dal punto di vista dell'energia interna per un gas ideale le due configurazioni sono isoenergetiche.
  - Il primo principio della termodinamica non spiega questo comportamento dunque
- Quindi come possiamo interpretare questo comportamento?
  - La risposta va ricercata nell'osservazione che l'espansione delle molecole di gas **ha prodotto una situazione più disordinata e lo stato finale è meno ordinato e quindi più probabile dello stato iniziale.**



# Entropia e Spontaneità

**Secondo Boltzmann il sistema evolve verso la configurazione piu' probabile, (il futuro si distingue dal passato perche' e' piu' probabile)**

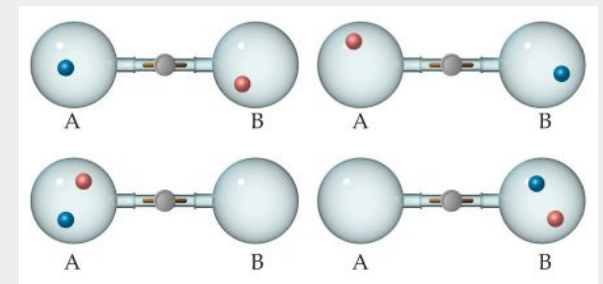
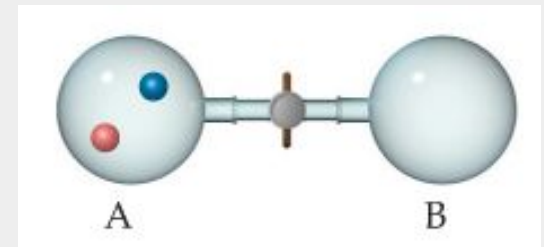


# Entropia e Probabilità

**Rendiamo quantitative le considerazioni fatte. Calcoliamo la probabilità che avvenga il processo inverso all'espansione, cioè che tutte le particelle di un gas rimangano nel contenitore A**

Consideriamo due particelle e vediamo i 4 modi in cui possono distribuirsi fra i due recipienti

- c'è solo 1 configurazione che corrisponde alla situazione in cui tutte e due le particelle di gas sono nel primo recipiente, quindi  $\frac{1}{4} = (\frac{1}{2})^2$
- mentre abbiamo due modi su 4 in cui le due particelle stanno distribuite fra i due contenitori



# Entropia e Probabilità

- Se le particelle di gas sono tre e' facile intuire che la probabilità che le tre particelle siano nel primo contenitore e':  $(1/2)^3$
- Se invece di 3 sono N allora la probabilità che tutte le N particelle di gas rimangano nel primo recipiente e' :  $(1/2)^N$
- **Se abbiamo una mole di gas, il numero delle molecole è  $6.022 \times 10^{23}$ . La probabilità p che tutte queste molecole vengano a trovarsi contemporaneamente nel recipiente A è allora:**

$$p = \left(\frac{1}{2}\right)^{6.022 \times 10^{23}} = \frac{1}{2^{6.022 \times 10^{23}}} = \frac{1}{10^{1.813 \times 10^{23}}}$$



# Entropia e Probabilità

Quindi il gas si espande semplicemente perché la probabilità della configurazione finale è enormemente più grande rispetto a quella di quella iniziale

**A livello microscopico la ragione per cui alcuni processi avvengono spontaneamente mentre altri no: un processo spontaneo corrisponde a una distribuzione di atomi o di molecole che porta da una situazione di minore probabilità a una di maggiore probabilità. Un processo non spontaneo corrisponde, al contrario, al passaggio da una situazione più probabile a una meno probabile;**

# Entropia e Disordine

Entropia e disordine una considerazione utile ad interpretare alcuni fenomeni:

- Ordine dei sistemi biologici viventi compatibile con la seconda legge che prescrive l'aumento dell'entropia dei sistemi isolati
  - Entropia totale aumenta, entropia dell'organismo diminuisce
  - Ma possiamo immaginare che un organismo vivente sia un evento poco probabile, quindi compatibile , per quanto detto sopra, ma poco probabile.
  - Organismo vivente compatibile con la seconda legge della termodinamica ma e' davvero poco probabile ?

# Entropia e Disordine

Per capire dobbiamo ricorrere alle **strutture dissipative**:

- **Strutture dissipative:** sistema aperto che lontano dall'equilibrio termodinamico scambia con l'ambiente energia, materia e/o entropia.
- Questi sistemi si spostano naturalmente verso configurazioni ordinate (ex: reazione di Belousov–Zhabotinsky ) (Prigogine)
- **Ma attraverso la creazione locale di ordine un sistema termodinamico così fatto permette all'entropia totale di aumentare più rapidamente.**

# TERMODINAMICA

# Processi spontanei

Un **processo spontaneo** è un processo fisico o chimico che ha luogo senza interventi esterni.

Alcuni esempi di processi spontanei sono:

- Passaggio di calore da un corpo caldo ad uno freddo
- Mescolamento di due gas
- Svolgimento di una reazione fortemente esotermica

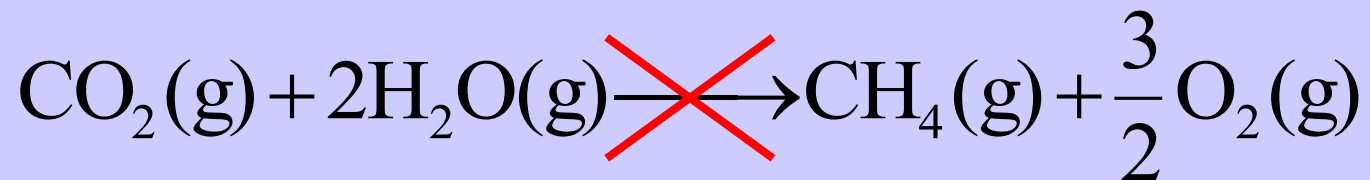
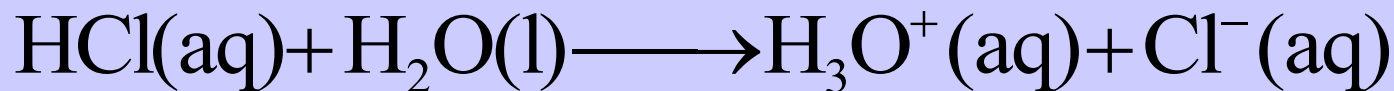
Nella direzione opposta tali processi non sono spontanei.

La tendenza naturale di sistemi meccanici semplici è di andare verso una diminuzione di energia.

In processi più complessi che implicano un enorme numero di particelle (mescolamento di gas, reazioni chimiche) il criterio di spontaneità è più complesso.

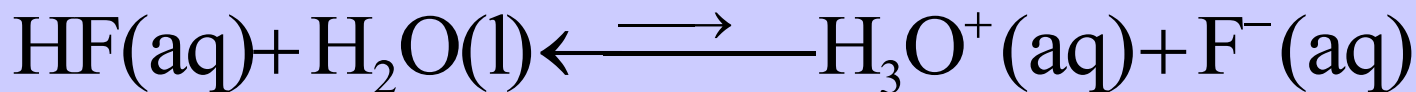
## Processi spontanei in chimica

Perché alcune reazioni avvengono mentre altre non avvengono?



Perché alcune reazioni all'equilibrio sono spostate verso i reagenti o verso i prodotti?

È possibile prevedere da che parte sarà spostato un equilibrio?



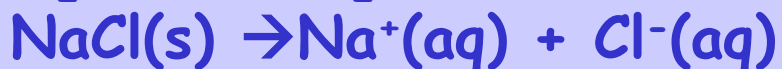
## Energia del sistema

Un tempo si pensava che le reazioni spontanee dovessero essere esotermiche ( $\Delta H < 0$ ) ma in realtà si possono osservare come spontanee diverse reazioni endotermiche ( $\Delta H > 0$ )

Ad esempio sono spontanee reazioni endotermiche quali



$$\Delta H_{\text{fus}} = +6.0 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{\text{sol}} = +6.4 \text{ kJ/mol}$$

o termoneutre quali il mescolamento di due gas

La spontaneità di una reazione (o in generale di un processo complesso) non è determinata univocamente dalla variazione di energia (o entalpia) del solo sistema.

Qualsiasi trasformazione del sistema determinerà una qualche variazione anche dell'ambiente.

Una nuova funzione di stato nota come **entropia** deve essere introdotta e affiancata all'entalpia.

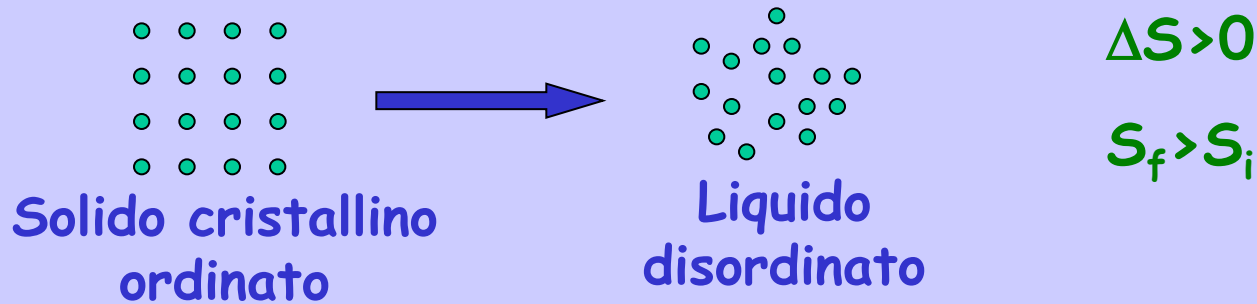
# Entropia

L'entropia  $S$  è una grandezza termodinamica che misura il grado di disordine (o della casualità) di un sistema.

Tale grandezza è una funzione di stato per cui per un dato processo è possibile definire univocamente una variazione di entropia

$$\Delta S = S_f - S_i$$

La variazione di entropia per alcuni processi è qualitativamente intuitiva: ad esempio per un processo di fusione si deve avere  $\Delta S > 0$  poiché il grado di disordine aumenta



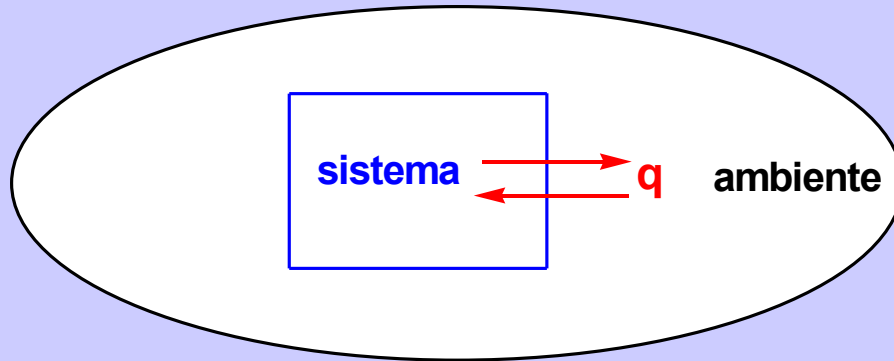


## II principio della termodinamica

per un processo spontaneo l'entropia totale di un sistema e del suo ambiente (cioè dell'universo) aumenta.

Si noti la differenza con il primo principio: l'energia totale rimane costante, mentre l'entropia totale aumenta.

È più utile esprimere il secondo principio in modo da riferirsi alle proprietà del sistema considerato più che a quelle di tutto l'universo. A tale scopo prendiamo in esame un sistema in cui ha luogo un dato processo e consideriamo lo scambio di calore tra esso e l'ambiente



Sia  $q$  il flusso di calore che entra o esce dal sistema verso l'ambiente: in generale l'entropia accompagna il flusso di calore in quanto tale calore contribuisce a rendere più disordinato il sistema verso cui fluisce.

Se il processo avviene in **condizioni di equilibrio o quasi equilibrio (reversibile)**, si può dimostrare che la variazione di entropia del sistema è data da:

$$\Delta S_{\text{sist}} = \frac{q}{T}$$

Le unità dell'entropia sono **joule/°K**

Se il processo è reversibile (all'equilibrio)

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{-q}{T}$$

Di modo tale che

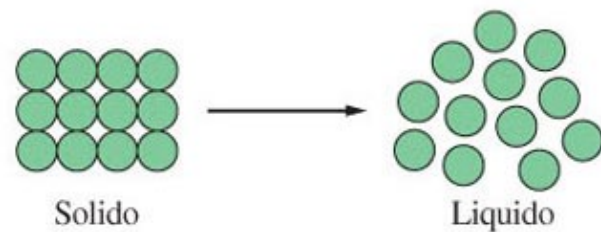
$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}} = 0$$

Se il processo è invece spontaneo si deve avere un aumento dell'entropia nel sistema cioè

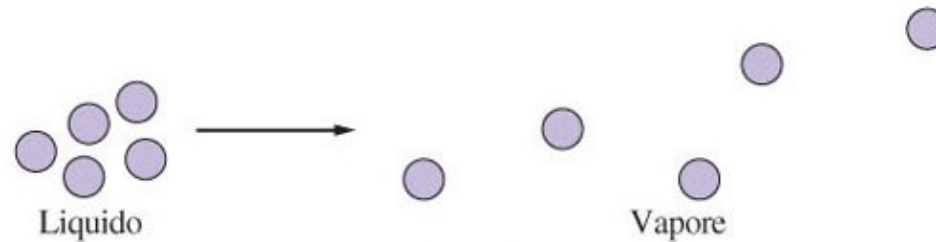
$$\Delta S_{\text{univ}} > 0 \quad \Delta S_{\text{sist}} > -\Delta S_{\text{amb}}$$

$$\Delta S_{\text{sist}} > \frac{q}{T}$$

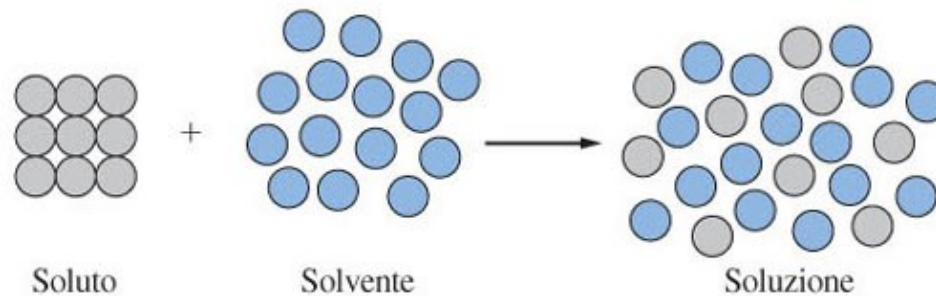
L'ultima equazione può essere considerata come una riformulazione del secondo principio



(a) Fusione:  $S_{\text{liquido}} > S_{\text{solido}}$



(b) Vaporizzazione:  $S_{\text{vapore}} > S_{\text{liquido}}$



(c) Solubilizzazione:  $S_{\text{sol}} > (S_{\text{solvente}} + S_{\text{solute}})$

▲ FIGURA 20-5 Tre processi in cui l'entropia aumenta

Ognuno dei processi indicati – (a) la fusione di un solido, (b) l'evaporazione di un liquido e (c) lo sciogliersi di un soluto – portano ad un aumento di entropia. Per la parte (c) la generalizzazione lavora meglio per soluzioni di nonelettroliti in cui non esistono forze ione-dipolo.

## Variazioni di entropia nelle transizioni di fase

Nell'equilibrio tra due fasi lo scambio di calore può avvenire reversibilmente, sono quindi processi quasi all'equilibrio.

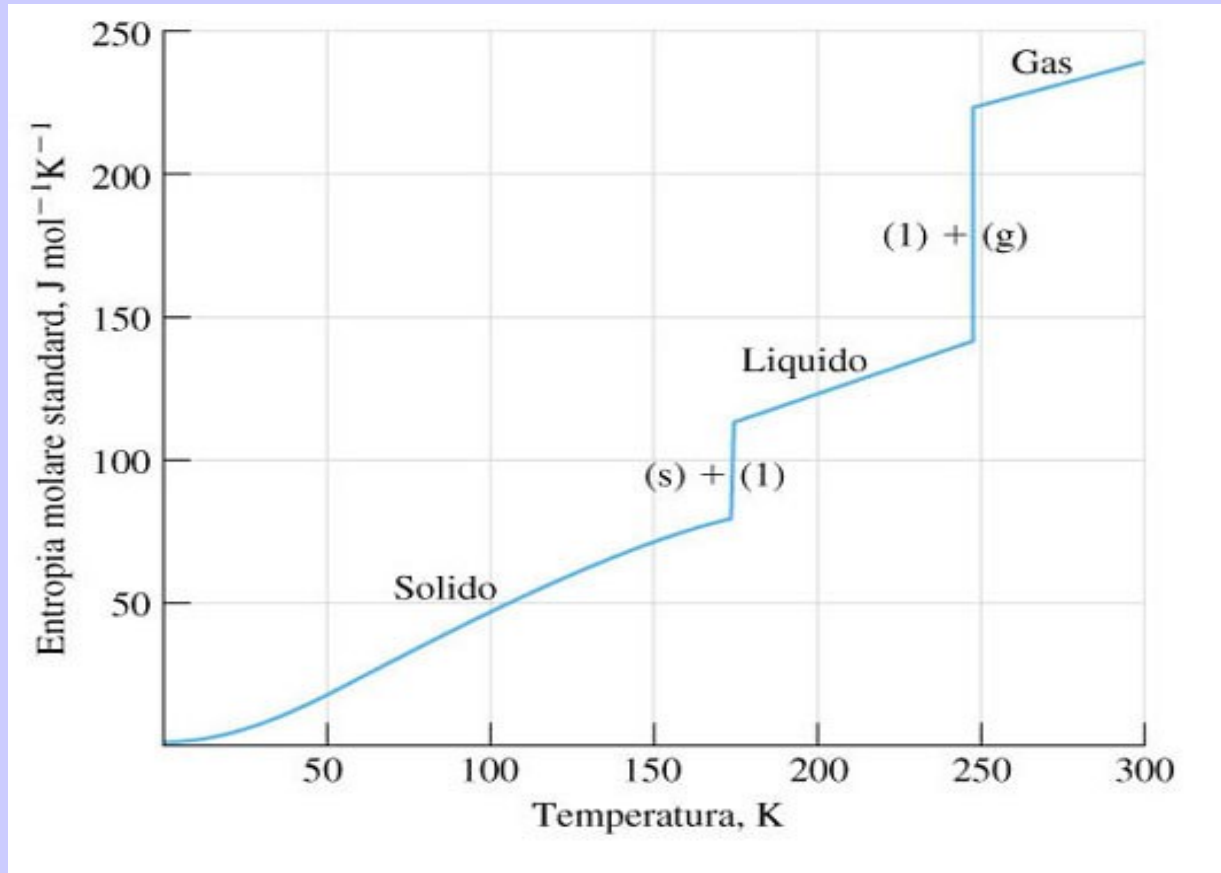
Nel caso di una transizione di fase alla temperatura  $T_{\text{trans}}$  si ha  $q = \Delta H_{\text{trans}}$  e il  $\Delta S$  è dato da

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{trans}}}{T_{\text{trans}}} \quad \text{trans} = \begin{cases} \text{Fusione} \\ \text{Evaporazione} \\ \text{Sublimazione} \end{cases}$$

Per la fusione di una mole di acqua a  $0^\circ\text{C}$ , con  $\Delta H_{\text{fus}} = 6,0 \text{ kJ}$ , si ha:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} = \frac{6,0\text{kJ}}{273\text{K}} = 22 \text{ J/K}$$

La seguente figura mostra come varia l'entropia di una sostanza con la temperatura



### III principio della termodinamica

È possibile definire l'entropia assoluta di una sostanza ad una data temperatura facendo uso del terzo principio della termodinamica, il quale afferma che una sostanza "perfettamente cristallina" allo zero assoluto (0 K) ha entropia zero.

Ciò è intuitivamente giustificato dal fatto che una sostanza perfettamente cristallina a 0 K è perfettamente ordinata e non presenta moti termici.

Aumentando la temperatura (cioè fornendo calore) le molecole aumentano non solo la loro energia cinetica ma anche il numero di gradi di libertà (più le particelle sono libere, più tipi diversi di moti potranno compiere).

Si ha quindi un aumento di  $S$  che assume valori positivi crescenti con la temperatura.

Per determinare l'entropia assoluta di una sostanza ad una data temperatura  $T$ , si scalda lentamente da  $0\text{ K}$  a  $T$  e per ogni piccola quantità di calore fornito  $\Delta q_i$  si misura l'aumento di temperatura  $\Delta T_i$  e si utilizza il valor medio della nuova temperatura  $T_i$  per calcolare il contributo alla variazione di entropia:

$$\Delta S_i = \frac{\Delta q_i}{T_i}$$

Tenendo conto della definizione di capacità termica (=quantità di calore necessaria per innalzare la temperatura di una mole di sostanza di un grado Celsius)

$$C_{p_i} = \frac{\Delta q_i}{\Delta T_i}$$

$$\Delta q_i = C_{p_i} \Delta T_i$$

Si può scrivere

$$\Delta S_i = \frac{C_{p_i} \Delta T_i}{T_i}$$



L'entropia totale è data dalla somma di tutti questi contributi

$$S = \sum_i \Delta S_i = \sum_i \frac{\Delta C_{p_i} \Delta T_i}{T_i}$$

Tale espressione è essenzialmente il calcolo numerico di un integrale che dà l'espressione formale di  $S$ :

$$S = \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT$$

Inoltre in corrispondenza di una transizione di fase dobbiamo aggiungere il corrispondente contributo  $\Delta S_{\text{trans}} = \Delta H_{\text{trans}}/T_{\text{trans}}$

## Entropie standard

L'entropia standard di una sostanza  $S^\circ$  è il valore dell'entropia della sostanza pura nello stato standard ad una atmosfera ed è in genere riportata a  $25^\circ\text{C}$  in opportune tabelle.

Tabelle di questo tipo permettono di calcolare la variazione di entropia standard  $\Delta S^\circ$  per una data reazione chimica usando la stessa espressione vista per calcolare il  $\Delta H^\circ$

$$\Delta S^\circ = \sum_{\text{prodotti}} nS^\circ_{\text{prod}} - \sum_{\text{reagenti}} mS^\circ_{\text{reag}}$$

Ad esempio per la reazione



$$S^\circ \rightarrow \quad 92.9 \qquad 38.2 \qquad 213.7 \qquad \text{J}/(\text{mol K})$$

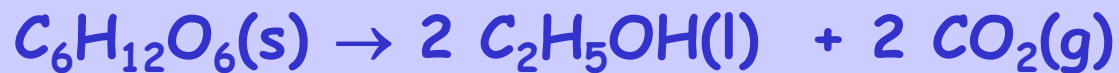
Si ha 
$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{CaO}) + S^\circ(\text{CO}_2) - S^\circ(\text{CaCO}_3) =$$
$$= 38.2 + 213.7 - 92.9 = +159\text{J/K}$$

Nell'esempio precedente  $\Delta S^\circ > 0$  cioè l'entropia aumenta come prevedibile in base al fatto che da un solido si ottiene un gas che ha un grado di disordine maggiore.

In generale si può affermare che l'entropia aumenta nei seguenti processi:

- 1 - Reazioni in cui una molecola si spezza in due o più molecole più piccole
- 2 - Reazioni in cui aumenta il numero di moli di gas
- 3 - Processi in cui un solido passa a liquido o gas o un liquido passa a gas

## Esempi:



# ENERGIA LIBERA

L'energia libera è una grandezza termodinamica definita come

$$G = H - TS$$

Poiché  $H$ ,  $S$  e  $T$  sono funzioni di stato anche  $G$  è funzione di stato e per un dato processo è possibile definire univocamente la variazione  $\Delta G$ .

La sua utilità deriva dal fatto che essa fornisce un criterio per stabilire la spontaneità di una reazione chimica a  $T$  e  $P$  costanti (basato sulle caratteristiche della reazione stessa).

In queste condizioni si ha per il  $\Delta G$  della reazione

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

Dividendo l'equazione del  $\Delta G$  per  $T$  e ricordando che a  $P$  costante  $\Delta H = q$ , si ha:

$$\frac{\Delta G}{T} = \frac{q}{T} - \Delta S < 0 \quad \text{Dal II principio } \Delta S_{\text{sist}} > q/T$$

Poiché  $T$  è solo positiva ne segue il seguente **criterio di spontaneità**:

$$\boxed{\Delta G < 0} \quad T, P \text{ costanti}$$

Per una reazione a  $T, P$  costanti si ha quindi:

|                |                                      |
|----------------|--------------------------------------|
| $\Delta G < 0$ | reazione spontanea                   |
| $\Delta G = 0$ | reazione all'equilibrio              |
| $\Delta G > 0$ | reazione spontanea nel senso inverso |

Si noti che  $\Delta G$  è costituito da due contributi, uno energetico  $\Delta H$  ed uno entropico  $T\Delta S$

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

energetico  $\nearrow$   $\Delta H$   $\nwarrow$  entropico  $T\Delta S$

La reazione è quindi tanto più favorita ( $\Delta G < 0$ ) quanto più essa:

- è esotermica  $\Delta H < 0$
- ha una variazione di entropia positiva  $\Delta S > 0$

In genere il contributo energetico è più grande di quello entropico e quindi per reazioni medio-fortemente esotermiche o endotermiche il segno di  $\Delta G$  è determinato da quello di  $\Delta H$ .

Per reazioni con  $\Delta H$  piccolo il termine entropico  $T\Delta S$  può determinare il segno di  $\Delta G$ : reazioni endotermiche ( $\Delta H > 0$ ) possono avvenire spontaneamente purché

$$\Delta S > 0 \quad e \quad T\Delta S > \Delta H$$

In tali casi il termine entropico diventa più importante all'aumentare della temperatura

Esempi sono:

**1** - Processi di fusione (evaporazione e sublimazione) per i quali:

$$\Delta G_{\text{fus}} = \Delta H_{\text{fus}} - T\Delta S_{\text{fus}}$$

con  $\Delta H_{\text{fus}} > 0$  e  $\Delta S_{\text{fus}} > 0$  : all'aumentare di  $T$  il contributo entropico  $T\Delta S_{\text{fus}}$  aumenta e per  $T > T_{\text{fus}}$  si ha  $\Delta G_{\text{fus}} < 0$  , cioè la fusione è spontanea.

**2** - Processi di mescolamento di gas ideali per i quali è  $\Delta H=0$  e  $\Delta S > 0$  per cui:

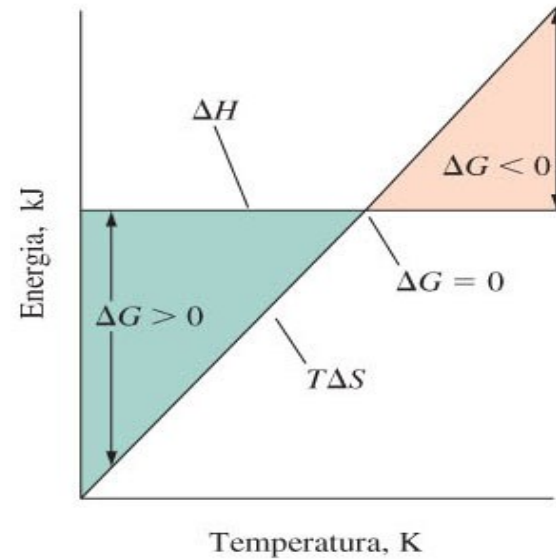
$$\Delta G = -T\Delta S < 0$$

a tutte le temperature, cosicché tali processi sono sempre spontanei.



### variazione di energia libera in funzione della temperatura

Il valore di  $\Delta G$  è dato dalla distanza tra le due linee; ovvero  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ . Nella figura sia  $\Delta H$  che  $\Delta S$  sono positive a tutte le temperature. Se  $\Delta H$  è maggiore di  $T \Delta S$ ,  $\Delta G > 0$  e la reazione è *non spontanea*. Se  $\Delta H$  è minore di  $T \Delta S$ ,  $\Delta G < 0$  e la reazione è *spontanea*. Si ha equilibrio,  $\Delta G = 0$ , alla temperatura alla quale le due linee si intersecano. Qui si assume che  $\Delta H$  e  $\Delta S$  siano essenzialmente indipendenti dalla temperatura.



Tenendo presente che  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  è facile vedere che la spontaneità di una reazione dipende dai segni di  $\Delta H$  e  $\Delta S$  (vedi equazione retta):

$\Delta H < 0$   $\Delta S > 0$  sempre spontanea

$\Delta H < 0$   $\Delta S < 0$  dipende dal valore di  $T$

$\Delta H > 0$   $\Delta S > 0$  dipende dal valore di  $T$

$\Delta H > 0$   $\Delta S < 0$  mai spontanea

## Energia libera standard ed energia libera di formazione

La variazione di energia libera standard di una reazione,  $\Delta G^\circ$ , può essere immediatamente espressa in termini delle variazioni di entalpia ed entropia standard  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  :

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

In genere si fa riferimento alla temperatura di 25°C (298K) anche se il  $\Delta G^\circ$  può essere calcolato a qualsiasi temperatura T.

Ricordiamo che:

$$\Delta H^\circ = \sum_{\text{prodotti}} n\Delta H_{\text{f}}^\circ - \sum_{\text{reagenti}} m\Delta H_{\text{f}}^\circ$$

$$\Delta S^\circ = \sum_{\text{prodotti}} nS_{\text{prod}}^\circ - \sum_{\text{reagenti}} mS_{\text{reag}}^\circ$$

Per ogni sostanza si può definire una energia libera standard di formazione,  $\Delta G_{\text{f}}^\circ$ , come:

$$\Delta G_{\text{f}}^\circ = \Delta H_{\text{f}}^\circ - T\Delta S_{\text{f}}^\circ$$

Dove  $\Delta G_{\text{f}}^\circ$ ,  $\Delta H_{\text{f}}^\circ$  e  $\Delta S_{\text{f}}^\circ$  sono tutti riferiti alla reazione di formazione di 1 mole di composto a 25 °C e 1 atm.

Come nel caso delle entalpie standard di formazione, l'energia libera standard di formazione di un elemento è posta pari a zero.

I valori di  $\Delta G_f^\circ$  a  $25^\circ\text{C}$  (298K) per le principali sostanze sono riportati in opportune tabelle e permettono immediatamente di calcolare il  $\Delta G^\circ$  di una qualsiasi reazione:

$$\Delta G^\circ = \sum_{\text{prodotti}} n\Delta G_f^\circ - \sum_{\text{reagenti}} m\Delta G_f^\circ$$

**Esempio** - Calcolare l'energia libera della reazione:



$$\Delta G_f^\circ \quad -16 \quad \quad -394,4 \quad \quad +138,8 \quad \quad -237,2 \quad \quad \text{kJ/mol}$$

Applicando l'espressione sopra si ha:

$$\Delta G_f^\circ = [+138,8 - 237,2] - [-16 \times 2 - 394,4] = -13,6 \text{ kJ/mol}$$

Il  $\Delta G^\circ$  di una reazione dà il criterio di spontaneità per la reazione tra reagenti e prodotti nei loro stati standard:

$$\Delta G^\circ < 0 \quad T, P \text{ costanti - reag. e prod. in stati standard}$$

Se ci si trova in condizioni non standard è necessario utilizzare il  $\Delta G$  appropriato che può differire dal  $\Delta G^\circ$  e può essere difficile da calcolare. Tuttavia la variazione di  $\Delta G^\circ$  può essere utilizzato per dare delle utili indicazioni qualitative sulla spontaneità di una reazione:

1- Se  $\Delta G^\circ$  è grande e negativo ( $\Delta G^\circ < -10 \text{ kJ/mol} \rightarrow G^\circ_{\text{prod}} \ll G^\circ_{\text{reag}}$ ) la reazione è spontanea nel verso in cui è scritta e procede fino a quando i reagenti si sono trasformati quasi interamente nei prodotti

2- Se  $\Delta G^\circ$  è grande e positivo ( $\Delta G^\circ > 10 \text{ kJ/mol} \rightarrow G^\circ_{\text{prod}} \gg G^\circ_{\text{reag}}$ ) la reazione non è spontanea nel verso in cui è scritta e i reagenti restano praticamente inalterati

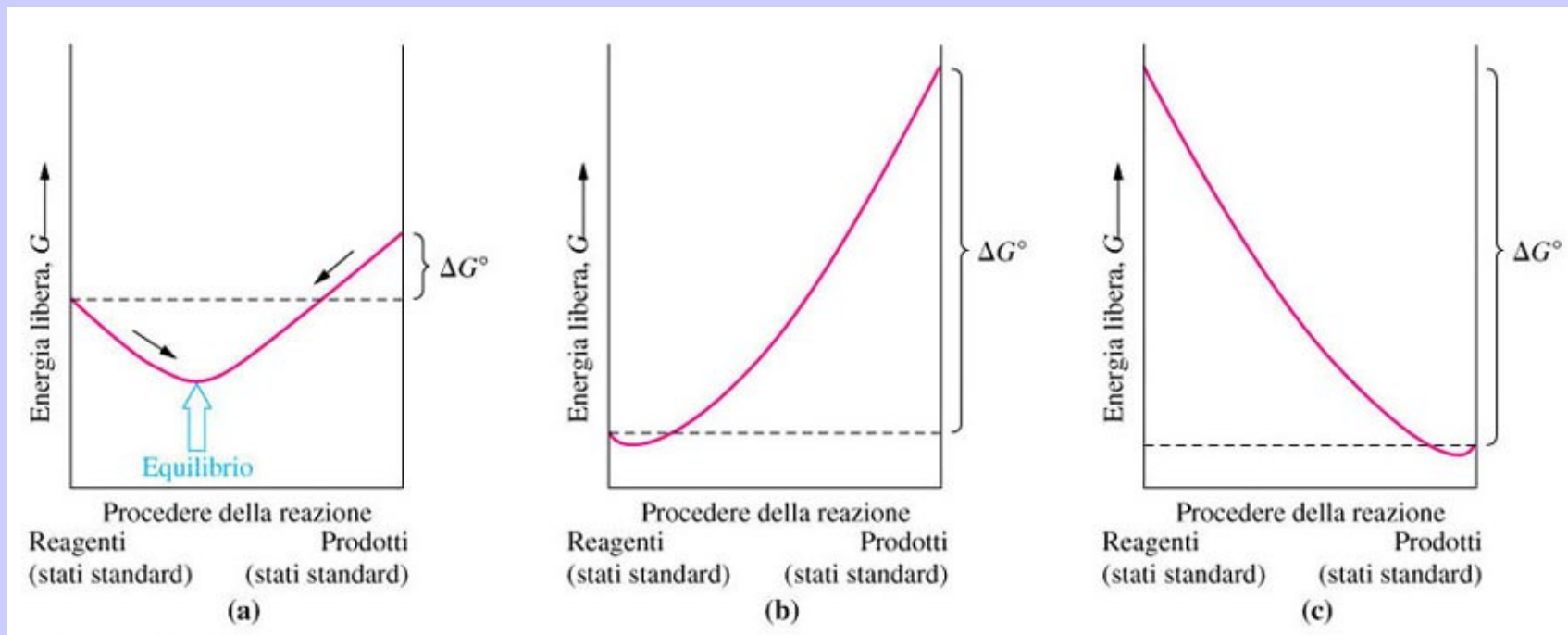
3- Se  $\Delta G^\circ$  è piccolo in valore assoluto ( $-10 \text{ kJ/mol} < \Delta G^\circ < 10 \text{ kJ/mol} \rightarrow G^\circ_{\text{prod}} \approx G^\circ_{\text{reag}}$ ) la reazione dà una miscela di equilibrio con quantità apprezzabili sia dei reagenti che dei prodotti

## Variazione di $G$ durante una reazione

Le tre conclusioni precedenti possono essere analizzate considerando che il valore assoluto di  $G$  varia nel corso di una reazione:

La reazione procede fino a che  $G$  assume un valore di minimo e in particolare:

$$G_{\text{minimo}} = G_{\text{reagenti}} = G_{\text{prodotti}} \rightarrow \Delta G = 0$$



$$-10 < \Delta G^\circ < 10 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^\circ > 10 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^\circ < -10 \text{ kJ}$$

## Energia libera e costante di equilibrio

Definiamo innanzitutto costante di equilibrio termodinamica  $K$  come la costante di equilibrio in cui le concentrazioni dei gas sono espresse in pressioni parziali e quelle dei soluti in concentrazioni molari.

A rigore per una reazione generale del tipo:



$K$  è definita come:

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

Cioè in termini delle cosiddette attività  $a_A$ ,  $a_B$ ,  $a_C$  e  $a_D$  che, per gas a pressioni basse e soluzioni diluite, sono date da:

$a_A = P_A / P_A^\circ$  valore numerico di  $P_A$  ma adimensionale poiché  
 $P_A^\circ = 1 \text{ atm}$  **A gassoso**

$a_A = [A] / [A]^\circ$  valore numerico di  $P_A$  ma adimensionale poiché  
 $[A]^\circ = 1 \text{ M}$  **A in soluzione**

Se tutti i reagenti ed i prodotti di una reazione sono gassosi  $K$  coincide con  $K_p$  mentre se sono tutti in soluzione  $K$  coincide con  $K_c$ .

Ad esempio per la reazione



$K$  è definita come:

$$K = \frac{[\text{NH}_2\text{CONH}_2]}{P_{\text{NH}_3}^2 P_{\text{CO}_2}}$$

Per l'equilibrio di solubilità:



$K$  coincide con la  $K_{ps}$ :

$$K = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-]^2$$

E' possibile dimostrare che per una data reazione la variazione di energia libera in condizioni non standard  $\Delta G$  è legata alla variazione in condizioni standard  $\Delta G^\circ$  (facilmente calcolabile dalle tabelle termodinamiche) dalla relazione:

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

in cui Q è il quoziente di reazione in forma termodinamica, cioè stessa forma di K ma concentrazioni non all'equilibrio. Da tale equazione si può ricavare immediatamente una relazione fra  $\Delta G^\circ$  e la costante termodinamica K. Infatti all'equilibrio deve aversi  $\Delta G=0$  e quindi:

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

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \qquad \Delta G^\circ = -2,303RT \log K$$

Tale relazione può essere esplicitata rispetto a K:

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

$$K = e^{-\Delta G^\circ / 2,303RT}$$



Esempio - Calcolare l'energia libera della reazione:



$$\Delta G_f^\circ \quad -16 \quad -394,4 \quad +138,8 \quad -237,2 \quad \text{kJ/mol}$$

Abbiamo già calcolato prima il  $\Delta G_f^\circ$  per il ne sopra si ha:

$$\Delta G_f^\circ = [+138,8 - 237,2] - [-16 \times 2 - 394,4] = -13,6 \text{ kJ/mol}$$

La costante di equilibrio sarà data da:

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

$$\begin{aligned} K &= e^{-\Delta G^\circ / RT} = e^{-(-13,6 \times 10^3 \text{ J/mol}) / 8,31 \text{ J/(molK)} \times 298 \text{ K}} \\ &= e^{+5,49} = 2,4 \times 10^2 \end{aligned}$$

## Variazione dell'energia libera con la temperatura

E' possibile calcolare la variazione di  $\Delta G^\circ$  (e quindi di K) con la temperatura assumendo che  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  siano costanti con la temperatura, cosa approssimativamente vera.

Si ha infatti

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

in cui  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  sono i valori a 25°C ottenibili dalle tabelle e T è la temperatura alla quale si vuole calcolare  $\Delta G^\circ$ .

Da  $\Delta G^\circ$  si può poi calcolare la costante K a quella temperatura T usando l'equazione

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

Si noti che la temperatura desiderata è esplicitamente usata nelle equazioni per  $\Delta G^\circ$  e per K mentre per  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  si usano di necessità i valori tabulati a 25°C assunti non variare con la temperatura. Si noti poi che le condizioni termodinamiche standard non implicano la temperatura di 25°C anche se spesso i valori standard sono riportati a questa temperatura.

**Esempio:** Dai dati sotto per la seguente reazione (a) calcolare il  $\Delta G^\circ$  e  $K$  a  $1000^\circ\text{C}$  (b) dire se la reazione è spontanea a  $1000^\circ\text{C}$  e  $P_{\text{CO}_2}=3,0$  atm



|                    |         |        |        |  |                             |
|--------------------|---------|--------|--------|--|-----------------------------|
| $\Delta H_f^\circ$ | -1206,9 | -635,1 | -395,5 |  |                             |
| $S^\circ$          | 92,9    | 38,2   | 213,7  |  |                             |
|                    |         |        |        |  | $\text{kJ}$<br>$\text{J/K}$ |

Calcoliamo prima  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  (a  $25^\circ\text{C}$ ) come:

$$\Delta H^\circ = [-635,1 - 395,5] - [-1206,9] = +178,3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ = [38,2 + 213,7] - [92,9] = +159,0 \text{ J/molK}$$

Il  $\Delta G^\circ$  a  $1000^\circ\text{C}$  (1273 K) è dato da:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 178,3 \text{ kJ/mol} - 1273 \text{ K} \times (159,0 \times 10^{-3} \text{ kJ/Kmol}) = \\ &= 178,3 \text{ kJ/mol} - 202,4 \text{ kJ/mol} = -24,1 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Si noti che  $\Delta H^\circ > 0$  ma  $\Delta G^\circ < 0$  a causa del fattore entropico

La costante a 1273 K è data da:

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

$$K = e^{-\Delta G^\circ / RT} = e^{-(-24,1 \times 10^3 \text{ J/mol}) / 8,31 \text{ J/(molK)} \times 1273 \text{ K}}$$
$$= e^{+2,28} = 9,75$$

Per la seconda domanda deve calcolare  $\Delta G$  da  $\Delta G^\circ$  con:

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

notando che  $Q = P_{\text{CO}_2} = 3,0$

$$\Delta G = -24,1 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol} - 8,31 \text{ J/(Kmol)} \times 1273 \text{ K} \times \log(3,0) =$$
$$= -12500 \text{ J/mol} = -12,5 \text{ kJ/mol}$$

Poiché  $\Delta G < 0$  la reazione è spontanea.

Alternativamente si può notare che poiché  $Q = P_{\text{CO}_2} = 3,0$  è minore di  $K = 9,75$  la reazione è spostata verso destra e quindi spontanea.

## Variazione di K con la temperatura

La dipendenza di K da T è a volte espressa direttamente dall'equazione di Van't Hoff originariamente ricavata empiricamente:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + A \quad A \text{ costante}$$

Questa equazione può essere facilmente ricavata dalla relazione tra  $\Delta G^\circ$  e  $\ln K$  e dalla dipendenza di  $\Delta G^\circ$  da T:

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

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

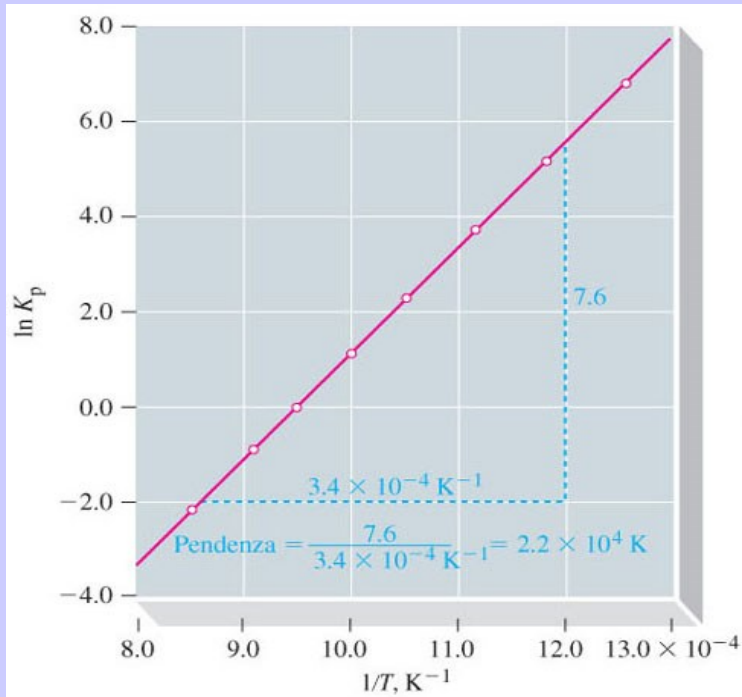
che implicano:

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

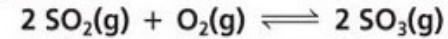
da cui:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Che permette di identificare la costante A con  $\Delta S^\circ/R$



Dipendenza dalla temperatura della costante di equilibrio  $K_p$  per la reazione



Questo grafico può essere usato per trovare l'entalpia di reazione,  $\Delta H^\circ$

$$\text{pendenza} = -\Delta H^\circ / R = 2.2 \times 10^4 \text{ K}$$

$$\Delta H^\circ = -8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 2.2 \times 10^4 \text{ K}$$

$$= -1.8 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$$

$$= -1.8 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

L'equazione di Van't Hoff è usualmente applicata in forma relativa a due diverse temperature  $T_1$  e  $T_2$  alle quali la costante assume i valori  $K_1$  e  $K_2$ , rispettivamente:

$$\log K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_1} \quad \log K_2 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_2}$$

Sottraendo membro a membro si ha:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Tale equazione contiene cinque variabili: note quattro di esse si può calcolare la quinta.

**Problema** - Per la seguente reazione



La costante di equilibrio è  $K=0,64$  a  $700^\circ\text{C}$  . Calcolare  $K$  a  $1000^\circ\text{C}$  sapendo che  $\Delta H^\circ=34,6$  kJ/mol

$$K_1=0,64$$

$$T_1= 973 \text{ K}$$

$$K_2=?$$

$$T_2= 1273 \text{ K}$$

$$\Delta H^\circ=34,6 \text{ kJ/mol}$$

$$\ln \frac{K_2}{0,64} = \frac{34,6 \times 10^3 \text{ J/mol}}{8,31 \text{ J/(K mol)}} \left( \frac{1}{973 \text{ K}} - \frac{1}{1273 \text{ K}} \right)$$

$$\ln \frac{K_2}{0,64} = 0,907$$

$$K_2 = 0,64 \times e^{0,907} = 1,75$$