

Limiti del criterio della variazione entropia

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} > 0 \quad (\text{nei processi irreversibili})$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} = 0 \quad (\text{nei processi reversibili})$$

Dalla valutazione di $\Delta S_{\text{universo}}$ è possibile stabilire se un processo è spontaneo, all'equilibrio oppure non è spontaneo.

$$\Delta S_{\text{universo}} > 0 \quad (\text{spontaneo})$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = 0 \quad (\text{all'equilibrio})$$

$$\Delta S_{\text{universo}} < 0 \quad (\text{non spontaneo})$$

Benchè questo sia un criterio del tutto generale per stabilire la spontaneità di un processo, esso richiede di calcolare la variazione di entropia sia del sistema che dell'ambiente. E' opportuno avere una funzione di stato che fornisca un criterio di spontaneità di un processo in un sistema senza dover considerare l'ambiente.

L'energia Libera

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

Per un processo a T e P costanti

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} - \frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T_{\text{ambiente}}}$$

$$- T_{\text{ambiente}} \Delta S_{\text{universo}} = \Delta H_{\text{sistema}} - T_{\text{ambiente}} \Delta S_{\text{sistema}}$$

$$G = H - TS$$

$$- T_{\text{ambiente}} \Delta S_{\text{universo}} = \Delta G_{\text{sistema}}$$

L'energia libera

La spontaneità di un processo dipende sia dall'entalpia che dall'entropia.

Queste due grandezze possono venire combinate in maniera tale da ottenere una singola grandezza il cui segno esprime la spontaneità di un processo.

Questa grandezza è l'energia libera di Gibbs G

$$**$G = H - TS$**$$

La variazione di energia libera di Gibbs, ΔG , calcolata in una reazione chimica a P e T costanti ci dice quanta energia è realmente disponibile per compiere lavoro a quella pressione e temperatura.

Termodinamica chimica

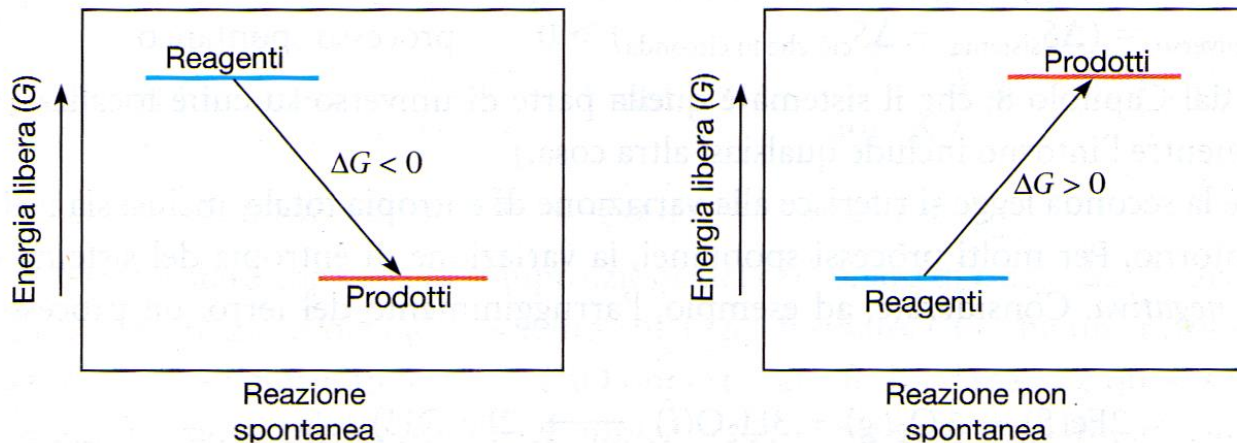
$$\Delta S_{\text{universo}} = - \frac{\Delta G_{\text{sistema}}}{T_{\text{ambiente}}}$$

$\Delta G < 0$: il processo è spontaneo. Il valore di ΔG ci indica il lavoro “utile” ottenibile.

$\Delta G > 0$: il processo non è spontaneo. Il valore di ΔG ci indica la quantità di lavoro, sottoforma di energia, che bisogna fornire al sistema per far avvenire il processo. Viceversa è spontaneo il processo inverso.

$\Delta G = 0$: il sistema è all'equilibrio

Termodinamica chimica

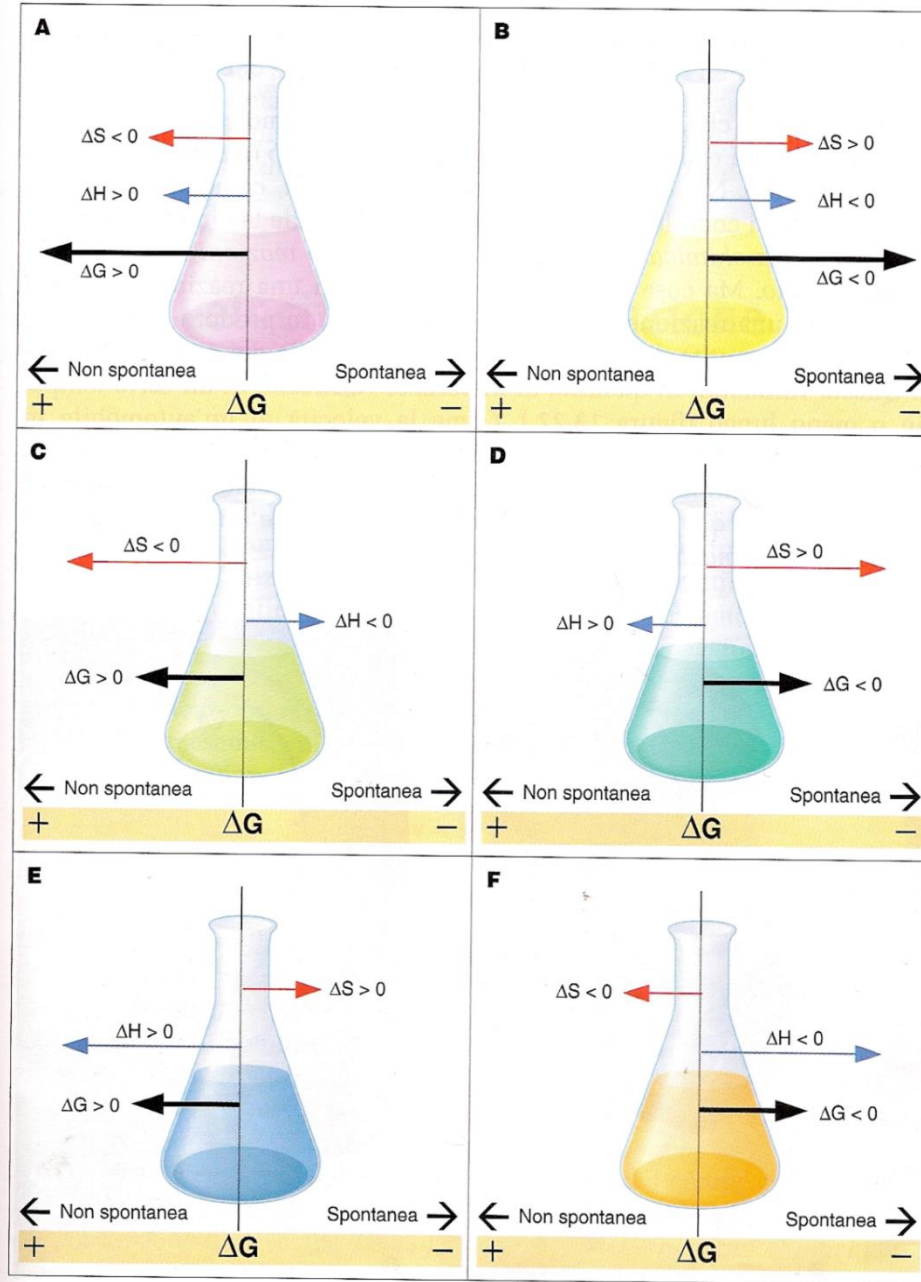


Segno dell'energia libera e spontaneità. In una reazione spontanea, l'energia libera dei prodotti è minore di quella dei reagenti: $\Delta G < 0$. In una reazione non spontanea è vero il contrario: $\Delta G > 0$.

Una reazione avviene in condizioni di temperatura e pressioni costanti nella direzione in cui si riduce l'energia libera del sistema

L'energia libera di Gibbs è una proprietà di stato. Dipende solo dalla natura e condizioni (T, P, concentrazioni) di prodotti e reagenti e non dal percorso seguito per passare dai prodotti ai reagenti.

Energia libera e spontaneità di una reazione



Termodinamica chimica

Equazione di Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r \quad (\text{a T e P costanti})$$

Il valore di ΔG_r dipende da ΔH_r e ΔS_r .

La spontaneità di un processo è favorita da valori negativi di ΔH_r (reazioni esotermiche) e valori positivi di ΔS_r (reazioni che portano a una riduzione di “ordine”)

In generale l'equazione di Gibbs-Helmholtz è applicata in condizioni standard, dove i gas sono alla pressione di 1 Atm e molecole, atomi o ioni in soluzione sono in concentrazione 1 M. In queste condizioni

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

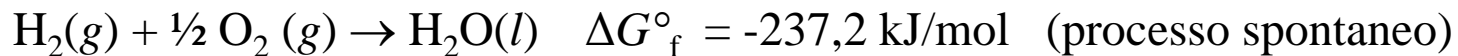
ΔG_r° è definita variazione di **energia libera standard** e corrisponde alla variazione di energia libera che accompagna le reazioni chimiche in cui i reagenti sono completamente convertiti in prodotti in condizioni standard (1 atm e generalmente 25 °C, concentrazione 1M).

Termodinamica chimica

L'equazione di Gibbs-Helmholtz può essere usata per ottenere l'energia libera standard di formazione di un composto, ΔG°_f , in maniera analoga a ΔH°_f .

ΔG°_f è la variazione di energia libera quando una mole del composto si forma a pressione costante e temperatura costante (generalmente fissate a 298 K e 1 Atm) a partire dagli elementi nel loro stato stabile a 298 K e 1 Atm (stato standard).

Il valore di ΔG°_f degli elementi nel loro stato standard è 0.



Entalpia standard di formazione (ΔH_f° , kJ mol⁻¹), energia libera standard di formazione (ΔG_f° , kJ mol⁻¹) ed entropia assoluta (S° , J mol⁻¹K⁻¹) di alcuni composti (stato standard: 298,15 K, 1 bar).

Composto	ΔH_f°	ΔG_f°	S°	Composto	ΔH_f°	ΔG_f°	S°
Idruri				Sali			
HF (g)	-272,5	-274,6	173,8	NaCl (s)	-181,4	-201,3	229,8
HCl (g)	-93,31	-95,29	186,9	Na ₂ CO ₃ (s)	-1131	-1048	138,8
HBr (g)	-35,38	-53,45	198,7	CaCO ₃ (s)	-1129	-1207	92,90
HI (g)	26,36	1,56	206,6	BaCO ₃ (s)	-1216	-1138	112,1
H ₂ O (g)	-241,8	-228,6	189,0	Idrocarburi			
H ₂ O (l)	-285,8	-237,1	69,95	CH ₄ , metano (g)	-74,87	-50,76	186,2
H ₂ S (g)	-20,50	-33,33	205,8	C ₂ H ₂ , etino (g)	226,7	209,2	201,0
NH ₃ (g)	-45,94	-16,41	192,8	C ₂ H ₄ , etene (g)	52,47	68,42	219,3
N ₂ H ₄ (g)	95,19	158,6	240,3	C ₂ H ₆ , etano (g)	-84,68	-32,83	229,6
B ₂ H ₆ (g)	35,61	86,76	232,1	C ₃ H ₆ , propene (g)	20,42	62,82	267,0
Ossidi				C ₃ H ₈ , propano (g)	-103,8	-23,37	270,0
Li ₂ O (s)	-598,7	-562,1	37,89	C ₄ H ₁₀ , butano (g)	-126,1	-16,98	310,2
Na ₂ O (s)	-418,0	-379,1	75,04	C ₆ H ₁₄ , esano (l)	-198,8	-4,035	296,0
MgO (s)	-601,2	-568,9	26,92	C ₆ H ₁₂ , cicloesano (l)	-156,2	26,89	204,3
CaO (s)	-635,1	-603,5	38,07	C ₆ H ₆ , benzene (l)	49,04	124,5	173,3
BaO (s)	-553,4	-525,3	70,42	Altri comp. org.			
B ₂ O ₃ (s)	-1272	-1193	53,95	CF ₄ (g)	-933,2	-888,5	261,4
CO (g)	-110,5	-137,2	197,7	CH ₃ Cl (g)	-86,32	-62,84	234,6
CO ₂ (g)	-393,5	-394,4	213,8	CH ₂ Cl ₂ (g)	-95,52	-68,91	270,3
SiO ₂ (s)	-910,9	-856,4	41,4	CHCl ₃ (g)	-101,25	-68,46	295,8
N ₂ O (g)	82,05	104,2	220,0	CCl ₄ (g)	-100,4	-58,15	310,2
NO (g)	90,29	86,60	210,8	CH ₃ OH (l)	-238,6	-166,2	126,8
NO ₂ (g)	33,09	51,26	240,0	CH ₃ CH ₂ OH (l)	-277,0	-174,0	160,7
Fe ₂ O ₃ (s)	-824,2	-742,3	87,40	HCOOH (l)	-424,8	-361,4	129,1
Fe ₃ O ₄ (s)	-1118	-1015	146,1	HCHO (g)	-115,9	-109,9	218,8
Idrossidi				CH ₃ CHO (g)	-166,4	-133,2	264,3
LiOH (s)	-484,9	-439,0	42,80	HCN (g)	135,1	124,7	201,8
NaOH (s)	425,9	-379,7	64,43	C ₂ N ₂ , cianogeno (g)	309,1	297,6	241,6
Ca(OH) ₂ (s)	-986,1	-898,5	83,39	COCl ₂ , fosgene (g)	-220,1	-205,9	283,9
Ba(OH) ₂ (s)	-946,3	-859,5	107,1	CS ₂ (g)	280,3	228,8	210,6

Termodinamica chimica

L'energia libera standard di formazione ΔG_f° a 298 K ci dice quali composti sono termodinamicamente instabili rispetto agli elementi a condizioni ambiente, cioè che non si possono formare spontaneamente dai reagenti a 1 Atm e 298 K.

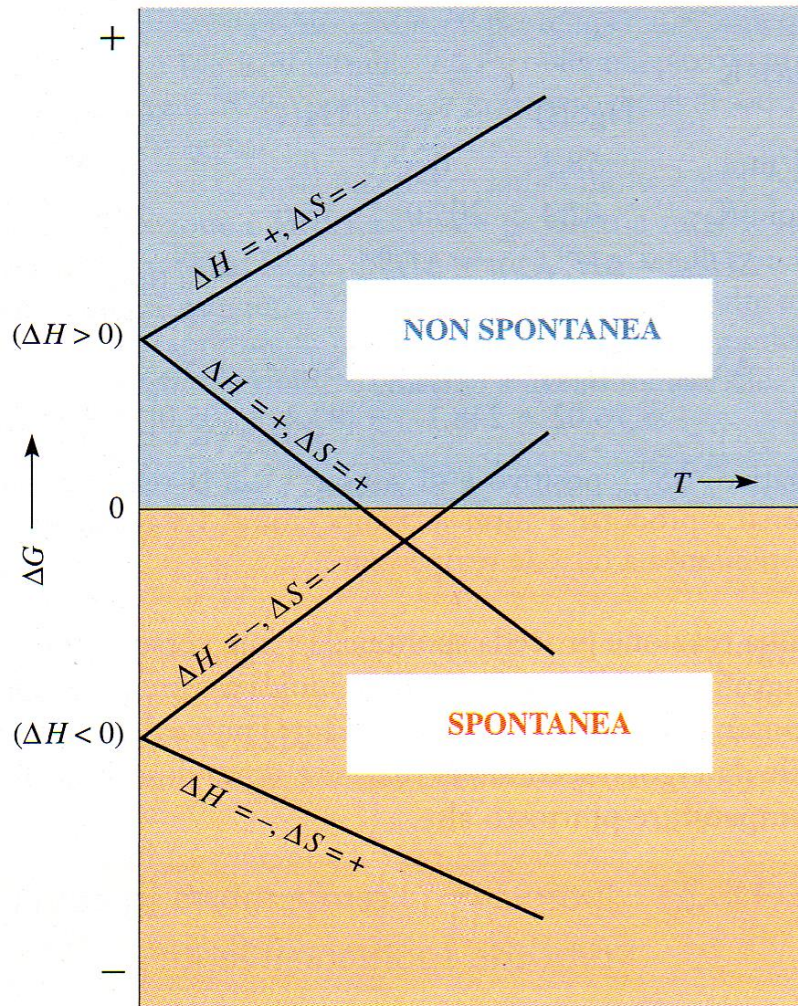
Come per l'entalpia, i valori di ΔG_f° così ottenuti possono essere utilizzati per ottenere la variazione di energia libera per una reazione chimica:

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

$$\Delta G_r^\circ = \sum_i^{\text{prodotti}} n_i \Delta G_f^\circ (\text{prodotti}) - \sum_i^{\text{reagenti}} n_i \Delta G_f^\circ (\text{reagenti})$$

Termodinamica chimica

Effetto della temperatura su ΔG_r



$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r$$

Se ΔH e ΔS sono entrambi positivi o negativi al variare della temperatura, è possibile invertire la spontaneità di una reazione variando la temperatura.

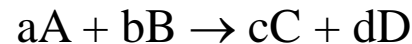
Se ΔH e ΔS hanno segni opposti al variare della temperatura, non è possibile la spontaneità di una reazione non dipende dalla T (è sempre spontanea o sempre non spontanea).

Quanto vale G in condizioni diverse da quelle standard (T, P)?

$$G = G^\circ + RT \ln P/P^\circ \quad \text{Gas puro } P^\circ = 1 \text{ atm}$$

$$G = G^\circ + RT \ln M/M^\circ \quad M^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ per soluzioni}$$

$$\Delta G_r (T,P) = \sum n_i G_{\text{prodotti}} - \sum n_i G_{\text{reagenti}}$$

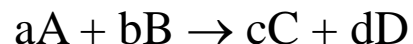


$$\Delta G_r (T,P) = cG_C + dG_D - aG_A - bG_B = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Termodinamica chimica

Effetto della pressione e concentrazione su ΔG_r

Per una reazione **non all'equilibrio**:



È possibile definire un coefficiente di reazione Q :
$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

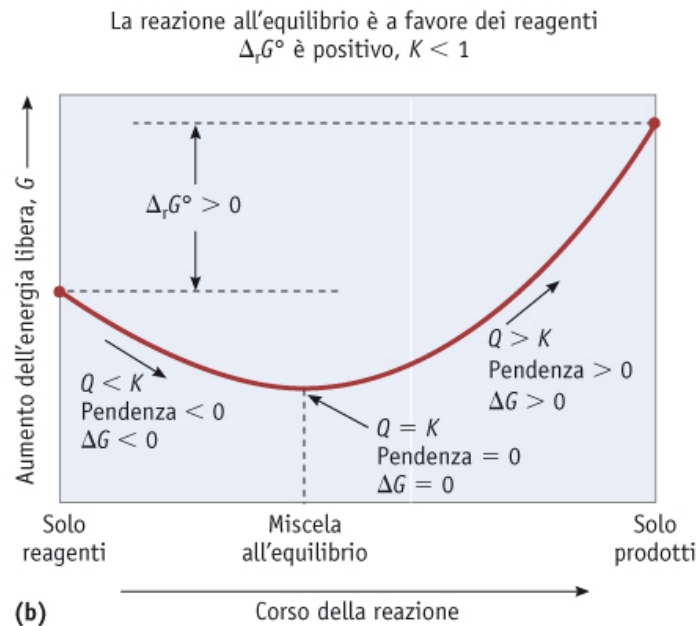
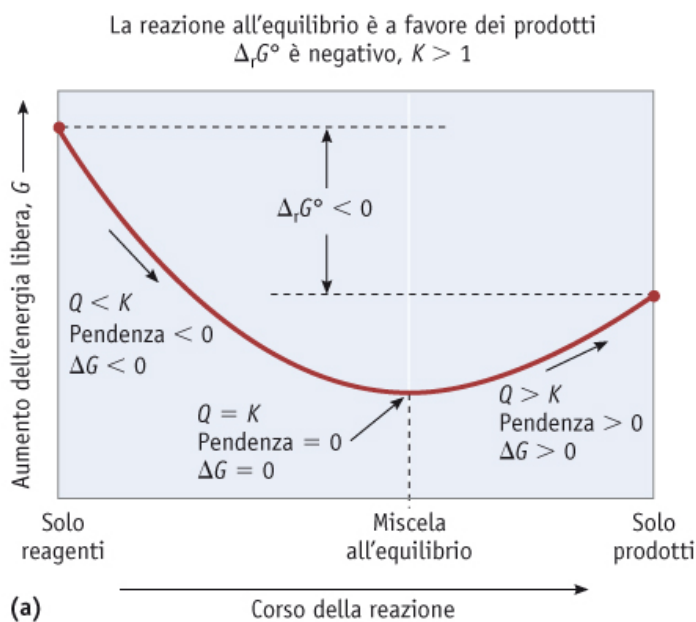
Se nella reazione compaiono specie gassose, queste vengono espresse come pressioni parziali in atmosfere.

Nell'espressione di Q non compaiono i composti solidi, i liquidi puri e i solventi.

In generale, per un sistema **non all'equilibrio** è possibile definire una variazione energia libera ΔG_r ,

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

Termodinamica chimica



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

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta G_r = -RT \ln K_{eq} + RT \ln Q$$

Solo la variazione di energia libera standard è svincolata dall'influenza delle masse attive dei reagenti e dei prodotti in accordo con il fatto che il rendimento di una reazione è indipendente dalla quantità arbitraria dei reagenti e prodotti.

Il Significato dell'energia libera

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = dw + dq + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = dw_{\text{rev}} + dq_{\text{rev}} + PdV + VdP - TdS - SdT$$

(per una trasformazione reversibile dove il sistema è capace del massimo lavoro)

$$dG = dw_{\text{rev, utile}} + dw_{\text{rev, meccanico}} + dq_{\text{rev}} + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$dG = dw_{\text{rev, utile}} + VdP - SdT$$

$$dq_{\text{rev}} = TdS$$

$$(dG)_{T,P} = dL_{\text{utile}}$$

$$(dG)_T = VdP$$

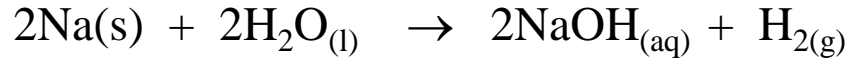
La variazione di energia libera per un processo reversibile è uguale al massimo lavoro non espansivo (utile) che il sistema può compiere a pressione e temperatura costanti)

Obiettivi minimi

- 1) Comprendere la connessione tra variazione di entalpia e entropia e la variazione di energia libera di Gibbs per un processo
- 2) Comprendere la relazione tra ΔG_r° , ΔG , Q e K e spontaneità di una reazione, e se una reazione è a favore dei reagenti o dei prodotti.
- 3) Calcolare variazione di energia libera in condizioni standard per una reazione a partire dalla variazione di entalpia e entropia in condizioni standard o dall'energia libera di formazione di reagenti e prodotti.

Esercizi

1) Usando i valori di ΔH_f^0 e S^0 , calcolare ΔG^0 per le seguenti reazioni a 25 °C:



Quali di queste reazioni saranno a favore dei prodotti? Sono reazioni favorite dall'entalpia o dall'entropia?

2) La formazione di $\text{NO}_{(g)}$ dagli elementi che lo compongono ha una variazione di energia libera standard di +86.56 kJ/mol a 25 °C. Calcolare K_p a questa temperatura per la reazione $\frac{1}{2} \text{N}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{NO}_{(g)}$. Commentare la relazione tra il segno di ΔG_r^0 e il valore di K_p . In condizioni standard, la reazione è spontanea?