

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione  
Insegnamento di **Chimica Generale**  
083424 - CCS *CHI* e *MAT*

 POLITECNICO DI MILANO



# Riassunto Termodinamica (cap. 15 e18)

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC "Giulio Natta" ù

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/general-chemistry-lessons/>



- **La Termodinamica** esamina le relazioni tra calore e lavoro in una trasformazione.
  - *La spontaneità* dice se un processo può aver luogo senza aiuto esterno o meno.
  - *L'Entropia* è una misura di come l'energia è distribuita tra gli atomi e le molecole di un sistema.
  - *L'Energia Libera* è una funzione termodinamica che correla l'entalpia e l'entropia alla spontaneità.
  - L'energia libera è correlata alle **costanti di equilibrio** di un processo fisico o chimico.



## Trasformazioni Spontanee e non

- Un **processo spontaneo** è quello che può avvenire in un sistema lasciato a se stesso; non è necessaria alcuna azione dall'esterno del sistema per indurlo.
- Un **processo non-spontaneo** è quello che non può aver luogo in un sistema lasciato a se stesso.
- *Se un processo è spontaneo, il processo inverso è non-spontaneo e vice versa.*
- Il termine “spontaneo” non dice nulla su quanto velocemente avverrà la trasformazione.



## Trasformazioni Spontanee (G e v)

- La **termodinamica** determina lo **stato di equilibrio** di un sistema. La termodinamica si usa per predire le proporzioni di prodotti e reagenti all'equilibrio.
- La **cinetica** determina il **cammino** attraverso cui si raggiunge l'equilibrio (velocità  $v$ ). Una elevata **energia di attivazione** può bloccare efficacemente una reazione che è termodinamicamente favorita. Le reazioni di combustione sono generalmente termodinamicamente favorite, ma fortunatamente per la vita sulla Terra, la maggior parte presenta un'elevata energia di attivazione.

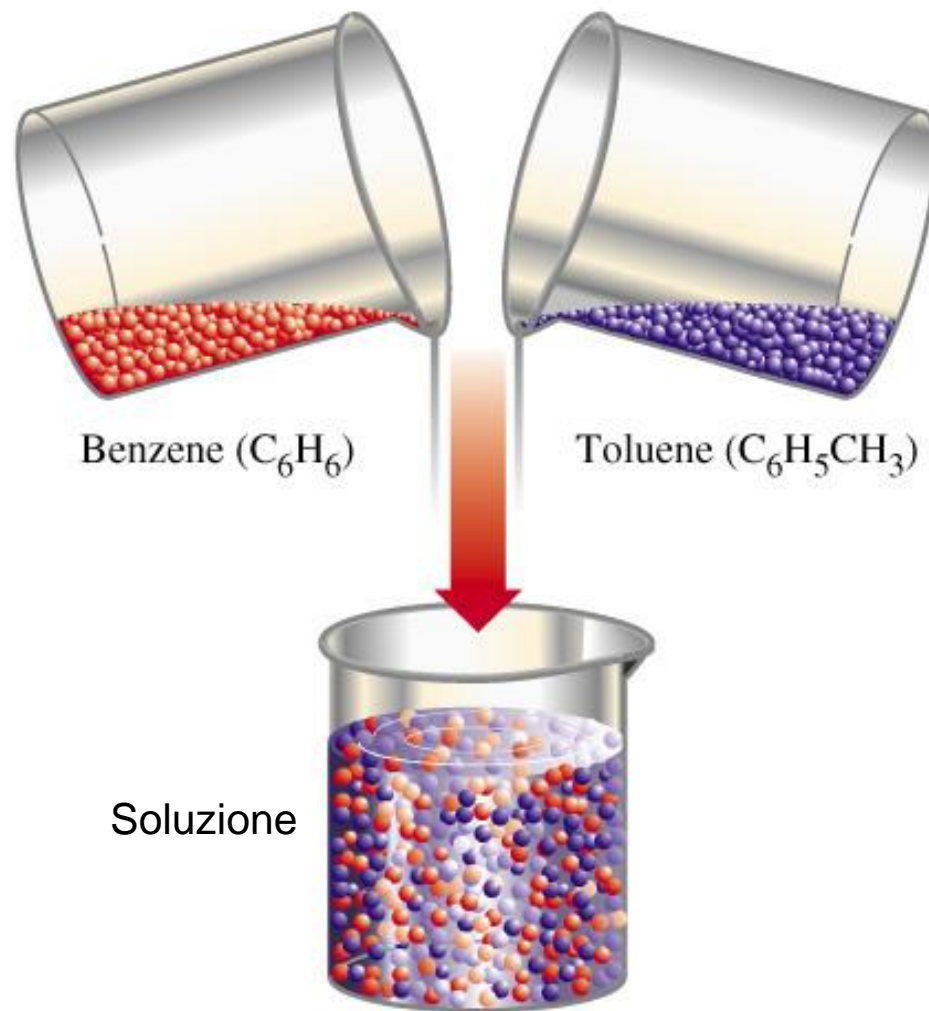
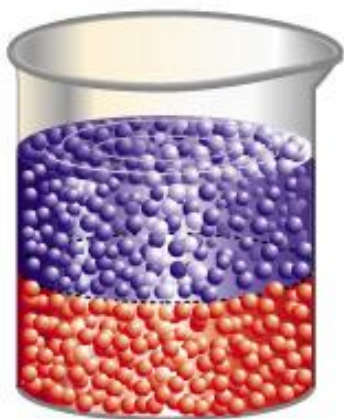
# $\Delta S > 0$ - Formazione di una Soluzione Ideale

Il simile scioglie il simile.

Trasformazioni con aumento del grado di dispersione sono spontanee.

L'entropia è in aumento!

Risultato impossibile





## Il Concetto di Entropia

- La spontaneità del mescolamento di due liquidi a dare una soluzione ideale (o di due gas) senza significativa variazione di entalpia implica che deve esserci un altro fattore implicato nel processo.
  - Questo altro fattore è la funzione termodinamica **entropia**, un concetto matematico legato alle possibili alternative di stati di un sistema.
  - **L'entropia (S)** è una funzione termodinamica che (semplificando) misura il numero di microstati del sistema (casualità o disordine in un sistema).
  - Si esprime in Unità:  $J \cdot K^{-1}$  (entropia termica)



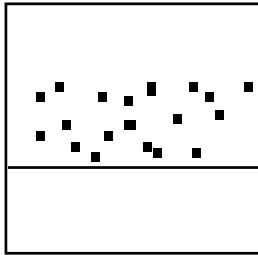
## Il Concetto di Entropia

Più disordinata è la distribuzione delle molecole, maggiore è l'entropia (configurazionale).

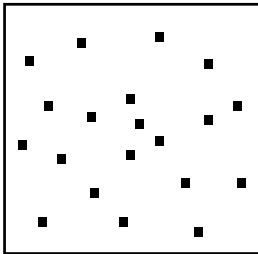
- I liquidi sono più disordinati ed hanno entropie superiori a quelle dei solidi.  $S_l > S_s$
- I gas sono molto più disordinati ed hanno entropie molto superiori a quelle dei liquidi.  $S_g \gg S_l$
- Le miscele sono più disordinate dei componenti puri ed hanno entropie superiori.
- Una sostanza ha entropia superiore più elevata è la temperatura del sistema (entropia termica).



# Entropia Configurazionale e Termica



$$S = k \ln W_1$$

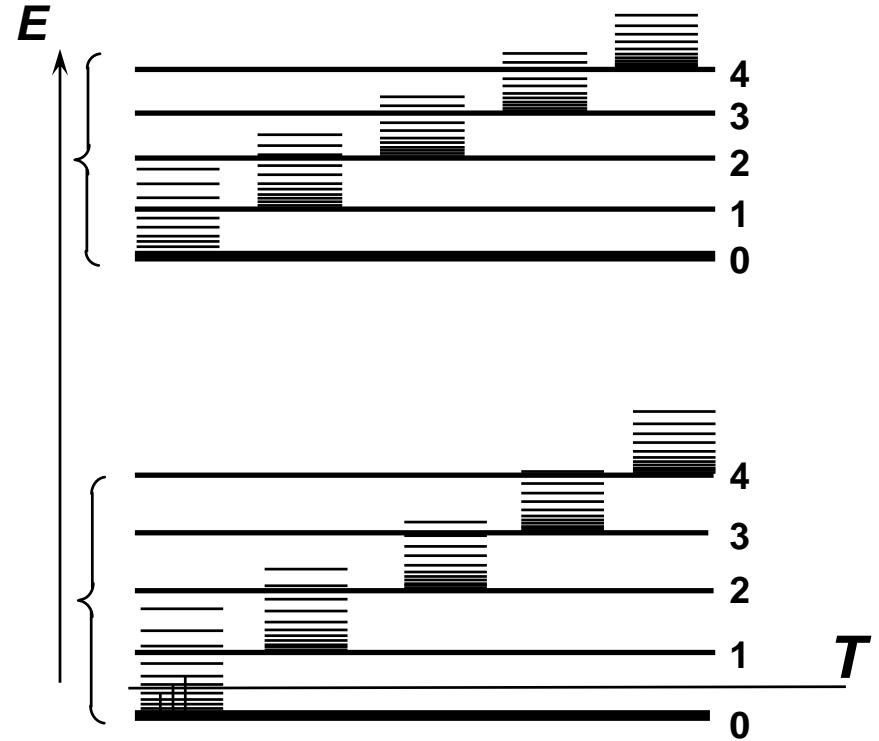


$$S = k \ln W_2$$

Disordine  
configurazionale

$$\Delta S = k \ln \frac{W_2}{W_1}$$

$$k = \frac{R}{N} \text{ (costante di Boltzmann)}$$



Disordine termico

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





## Il Concetto di Entropia

L'entropia è una funzione di stato.

La differenza in entropia ( $S$ ) tra due stati è la **variazione di entropia** ( $\Delta S$ ).

$$\Delta S = S_{finale} - S_{iniziale}$$

In generale, l'entropia aumenta per i seguenti processi:

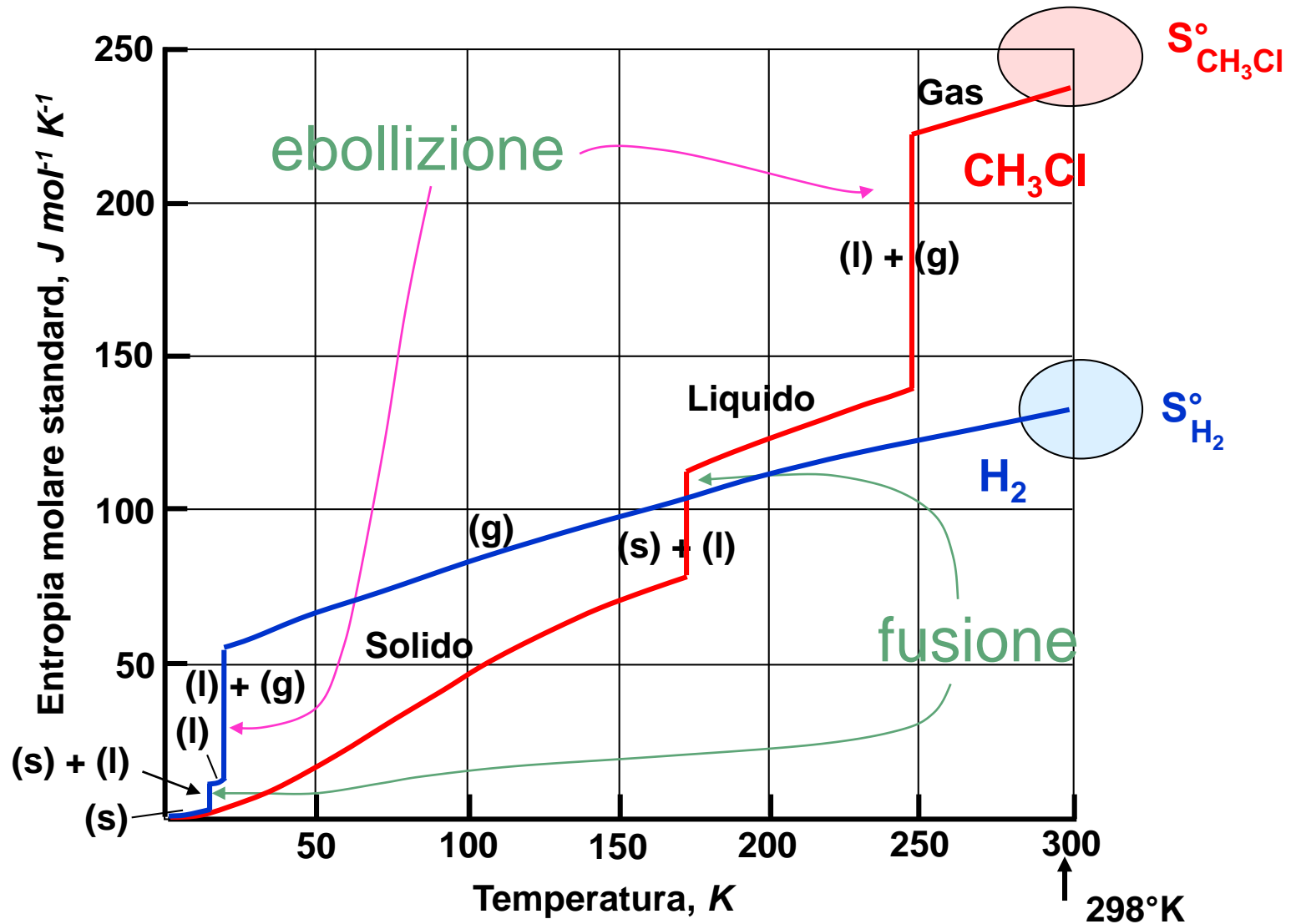
- Nella fusione di solidi a liquidi.  $\Delta S = S_l - S_s > 0$  (poiché  $S_l > S_s$ )
- Nella vaporizzazione di solidi o i liquidi a formare gas.

$$\Delta S = S_g - S_s \text{ (o } S_l) > 0 \text{ (poiché } S_g > S_s \text{ o } S_l)$$

- Nella dissoluzione di solidi o i liquidi in solventi a formare soluzioni.
- Quando una reazione chimica produce un aumento nel numero di molecole di gas.
- Quando una sostanza o un sistema viene scaldato.



# Entropia in Funzione della Temperatura





## Entropie Standard Molari

L' **entropia standard molare**,  $S^0$ , è l'entropia di una mole di una sostanza nel suo stato standard.

### Stato Standard

*per solidi o liquidi:* elemento o composto puro a  
1 atm e temperatura di interesse.

*per gas:* gas puro con comportamento da gas ideale a  
1 atm e temperatura di interesse (25°C)

Variazioni di entropia standard in reazioni chimiche:

$$\Delta S^0 = \sum \nu_p S^0_{(prodotti)} - \sum \nu_r S^0_{(reagenti)}$$



## Variazioni di Entropia per Reazioni

$$\Delta S^0 = \sum \nu_p S^0_{(prodotti)} - \sum \nu_r S^0_{(reagenti)}$$

$S^0$  - valore dell'entropia standard molare per una sostanza -  
normalmente a 298K

$\nu_p$ ,  $\nu_r$  - coefficienti stechiometrici della reazione

La formula è del tutto simile alla Legge di Hess per l'entalpia:

$$\Delta H^0_{rxn} = \sum \nu_p H^0_{(prodotti)} - \sum \nu_r H^0_{(reagenti)}$$

I valori di  $S^0$  dei vari composti sono tabulati in manuali.

## La Seconda Legge della Termodinamica

- Per poter usare l'aumento di entropia come solo criterio per trasformazioni spontanee, è d'obbligo prendere in considerazione la variazione di entropia del sistema e del suo intorno (ambiente). Questa variazione totale di entropia si indica come variazione di entropia dell'universo.
- **La Seconda Legge della Termodinamica** stabilisce che tutti i processi spontanei o naturali fanno aumentare l'entropia dell'universo.

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente} > 0$$



## Funzione Energia Libera (G)

Dall'analisi di Gibbs si recupera:

$$q_{\text{amb}} = -q_p = -\Delta H_{\text{sis}}$$

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{q_{\text{amb}}}{T} = \frac{-\Delta H_{\text{sis}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \frac{-\Delta H_{\text{sis}}}{T}$$

moltiplicando per  $-T$ :

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

si definisce la nuova funzione:  $\Delta G = -T \Delta S_{\text{univ}}$



## Variazione di Energia Libera

La **variazione di energia libera** ( $\Delta G$ ) per un processo a temperatura e pressione costante è data dall'*equazione di Gibbs* :

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

- Se  $\Delta G < 0$  (negativo), un processo è *spontaneo*.
- Se  $\Delta G > 0$  (positivo), un processo è *non-spontaneo*.
- Se  $\Delta G = 0$ , non è favorito né il processo diretto né quello inverso; non c'è variazione nel sistema e il processo è all'*equilibrio*.

## Variazione di Energia Libera Standard

- La **variazione di energia libera standard**,  $\Delta G^0$ , di una reazione è la variazione di energia libera quando reagenti e prodotti sono nei loro stati standard.
- L'**energia libera standard di formazione**,  $\Delta G_f^0$ , è la variazione di energia libera che si ha per la **formazione di 1 mole di una sostanza nel suo stato standard a partire dalle forme stabili dei suoi elementi componenti nei loro stati standard**.
- La variazione di energia libera standard in reazioni chimiche è determinabile dalla relazione:

$$\Delta G_{rxn}^0 = \sum \nu_p \Delta G_f^0(\text{prodotti}) - \sum \nu_r \Delta G_f^0(\text{reagenti})$$





- Per definizione, le entalpie di formazione e le energie libere di formazione di tutti gli elementi nei loro stati stabili alle condizioni standard (1 *atm*; 298 *K*) valgono ZERO
- In contrasto, l'entropia di una sostanza è zero solo a 0 *K* in un solido cristallino perfetto. Le entropie per le sostanze alle condizioni standard sono sempre positive.
- I valori di entropie, entalpie ed energie libere standard di sostanze sono raccolte in manuali.



## Variazione di Energia Libera Standard

Due modi per calcolare il  $\Delta G^0$ :

$$(1) \quad \Delta G_{rxn}^0 = \Delta H_{rxn}^0 - T \Delta S_{rxn}^0$$

$$(2) \quad \Delta G_{rxn}^0 = \sum \nu_p \Delta G_{f(\text{prodotti})}^0 - \sum \nu_r \Delta G_{f(\text{reagenti})}^0$$



# Equilibrio Chimico e Potenziali Chimici

Energia Interna

$$G = U + pV - TS$$

Potenziale di Gibbs

$$dG = Vdp - SdT + \sum_j \mu_j dn_j$$

Potenziale Chimico

$$\mu_j \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T, P, n_{i \neq j}}$$

Il potenziale chimico descrive le variazioni di energia interna dovute alla variazione di composizione del sistema.

Equilibrio:

$$(dG)_{T, P} = \sum_j \mu_j dn_j = 0$$

Per due fasi  $j=1,2$   
l'equilibrio si instaura se:

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$$

→ separazione di fase



## Equilibrio di Fase ed Equilibrio Chimico

- **All'equilibrio,  $\Delta G = 0$ .** Ma  $\Delta G_{\text{sis}} = \Delta H_{\text{sis}} - T\Delta S_{\text{sis}}$
- Perciò, all'equilibrio ad una certa temperatura, l'espressione della variazione di energia libera diventa:

$$\Delta H = T\Delta S \quad \text{o} \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

In condizioni standard  $\longrightarrow \Delta H^0 = T\Delta S^0$

Questa equazione è particolarmente preziosa per le transizioni di fase: ebollizione, solidificazione, fusione, sublimazione, ecc.



## Relazione tra $\Delta G^0$ e $K_{eq}$

- $\Delta G^0 = 0$  è un criterio per l'equilibrio ad una sola temperatura, quella in cui lo stato di equilibrio ha tutti i reagenti e prodotti nei loro stati standard.
- In condizioni non standard, tra  $\Delta G$  e  $\Delta G^0$  esiste una correlazione attraverso il quoziente di reazione,  $Q$ , secondo la seguente equazione:

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

- Nelle condizioni di  $\Delta G = 0$  e  $Q = K_{eq}$ , l'equazione diventa:

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_{eq}$$

# Espressioni della Costante di Equilibrio K

$$K_p = \frac{p_C^\gamma \cdot p_D^\delta}{p_A^\alpha \cdot p_B^\beta} = \frac{\left[ \frac{(\gamma' - \gamma r_e) P}{\Sigma} \right]^\gamma \cdot \left[ \frac{(\delta' - \delta r_e) P}{\Sigma} \right]^\delta}{\left[ \frac{(\alpha' - \alpha r_e) P}{\Sigma} \right]^\alpha \cdot \left[ \frac{(\beta' - \beta r_e) P}{\Sigma} \right]^\beta}$$

$$K_p = K_\chi \cdot P^{(\gamma + \delta - \alpha - \beta)} \longleftarrow \Delta$$

↑  
Costante delle  
frazioni molari

$$K_f = \frac{f_C^\gamma \cdot f_D^\delta}{f_A^\alpha \cdot f_B^\beta}$$

Costante delle fugacità

$$K_c = \frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta}$$

Costante delle conc.

$$K_a = \frac{a_C^\gamma \cdot a_D^\delta}{a_A^\alpha \cdot a_B^\beta}$$

Costante delle attività



## Costante di Equilibrio, $K_{eq}$

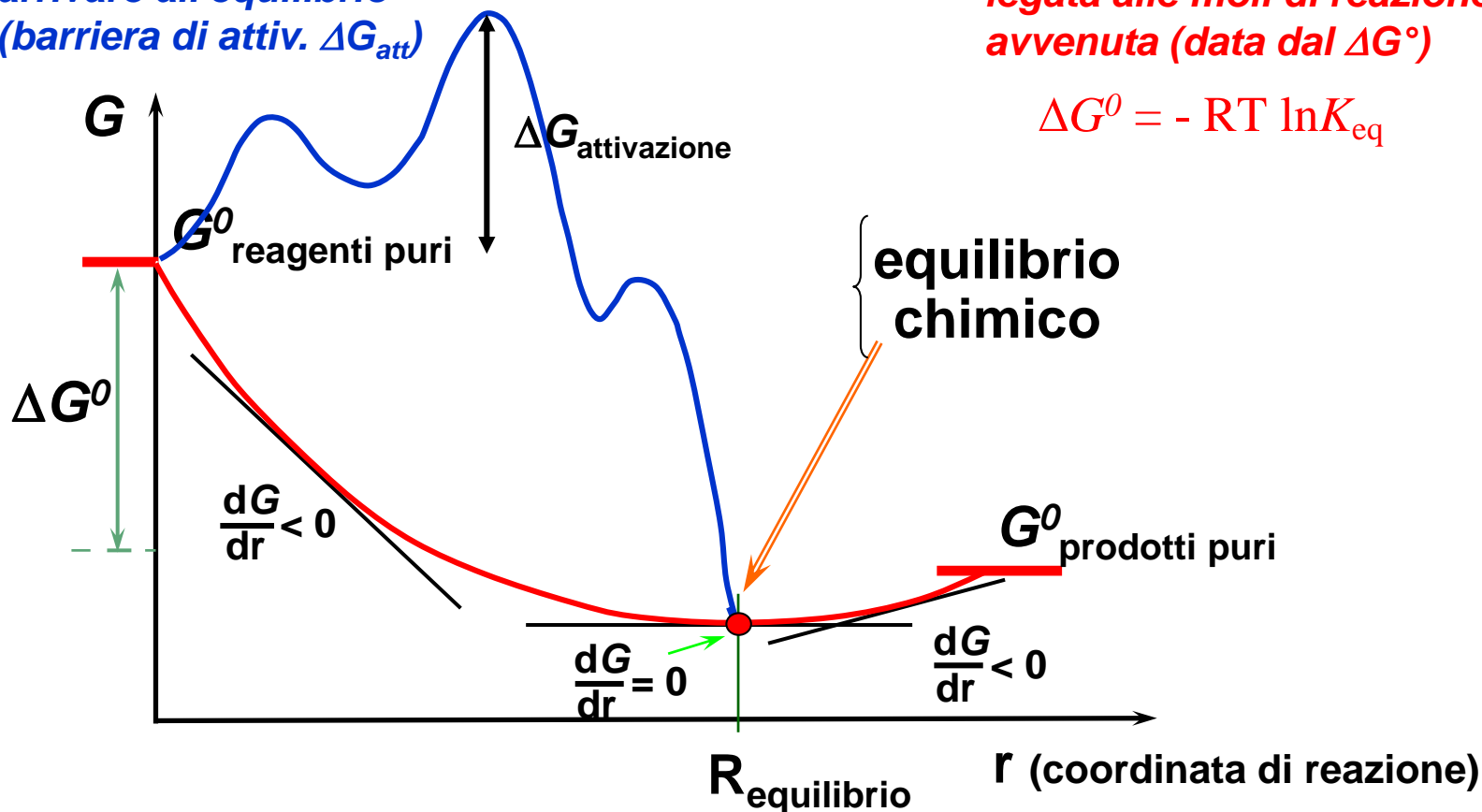
- Le attività sono quantità adimensionali nelle costanti di equilibrio,  $K_{eq}$ , che tengono conto del comportamento reale della specie nel sistema.
- Per *fasi solide e liquide pure*: L'attività vale  $a = 1$ .
- Per i *gas*: Se la miscela segue la legge dei gas ideali, sostituire l'attività con il valore numerico della pressione parziale del gas in *atm*.
- Per *soluti in soluzioni acquose*: In prima istanza, assumere che le interazioni intermolecolari o inter-ioniche siano trascurabili - per esempio, che le soluzioni siano diluite - e sostituire l'attività del soluto con il valore numerico della molarità del soluto.  
Correttamente valutare sperimentalmente o stimare mediante relazioni empiriche i valori dei coefficienti di attività delle specie.



**Cinetica (sperimentale):**  
Definisce il cammino per arrivare all'equilibrio  
(barriera di attiv.  $\Delta G_{att}$ )

**Termodinamica (prevedibile):**  
composizione all'equilibrio legata alle moli di reazione avvenuta (data dal  $\Delta G^\circ$ )

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





Potenziale	<b>Energia Interna</b> <b>U(S,V)</b>	<b>Entalpia</b> <b>H(S,P)</b> H=U+PV	<b>Energia libera di Helmholtz</b> <b>F(T,V)</b> F=U -TS	<b>Energia libera di Gibbs</b> <b>G(T,P)</b> G=U -TS+PV
differenziali	dU=TdS-PdV	dH=TdS+VdP	dF=-SdT-PdV	dG=-SdT+VdP
Componenti campo vettor.	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P, V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$	$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$	$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$
Relazioni di Maxwell	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$	$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$
Proprietà	1 <sup>a</sup> legge: $\Delta U = Q - W$	Processo isobarico $\Delta H = Q$	T=cost, V=cost $\Delta F \leq 0$	T=cost, P=cost $\Delta G \leq 0$