

16

Termodinamica

Processi spontanei ed Entropia

L'equazione di Boltzmann

2° Principio della Termodinamica

3° Principio della Termodinamica

Energia libera di Gibbs

Energia libera e K di equilibrio

Processi spontanei ed entropia

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

Alcuni esempi di processi spontanei sono:

- Caduta verso il basso di un corpo
- 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.

Noi ci interesseremo essenzialmente di reazioni chimiche cercando di determinare i criteri di spontaneità cioè di capire in che direzione esse avvengono spontaneamente.

Il primo principio della termodinamica non permette di rispondere a questo quesito.

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



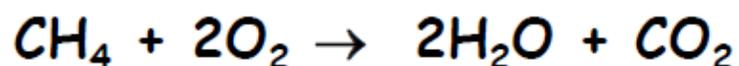
o termoneutre quali il mescolamento di due gas

La spontaneità di una reazione (o in generale di un processo complesso) non è determinata univocamente dalla variazione di energia (o entalpia) ma richiede una nuova grandezza nota come **entropia**

SPONTANEITÀ DI UNA REAZIONE

Direzione in cui evolve spontaneamente una reazione:

Molti processi spontanei e molte reazioni avvengono con diminuzione di energia o entalpia. Ad esempio le combustioni:



ΔH : deriva dal bilancio energetico dei legami rotti e formati



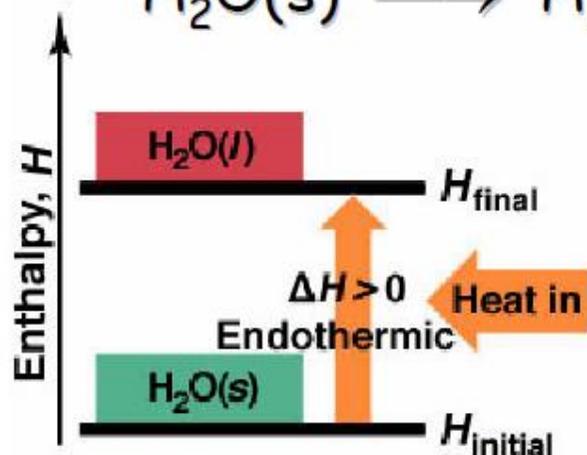
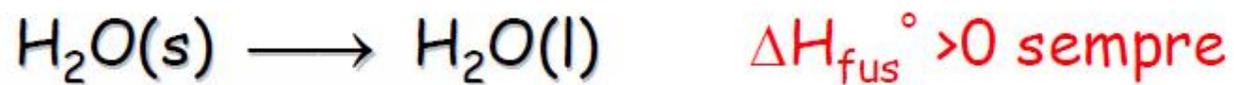
Un indice di spontaneità per una reazione

$\Delta H < 0$: processo **esotermico**

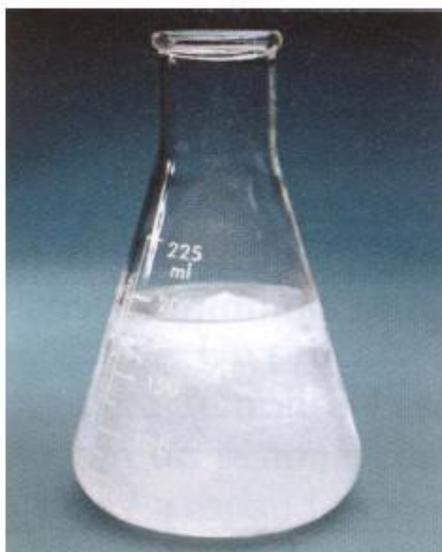
$\Delta H > 0$: processo **endotermico**

Ma ci sono molte eccezioni...

Reazioni endotermiche spontanee



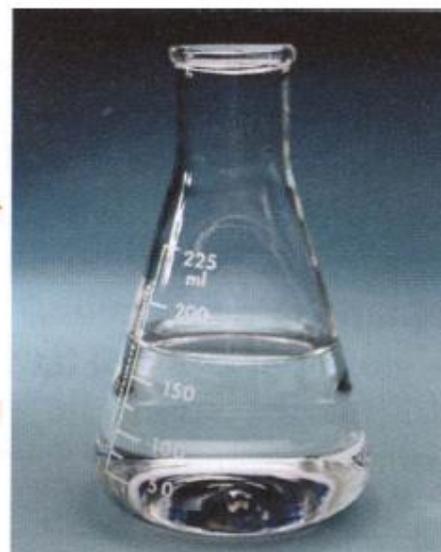
Fusione ghiaccio
Processo spontaneo a T
ambiente anche se
endotermico



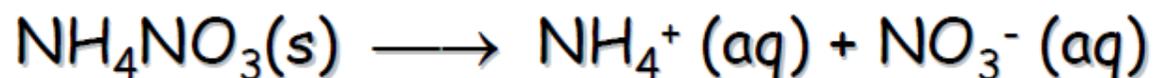
Spontaneo per $T > 0^\circ\text{C}$



Spontaneo per $T < 0^\circ\text{C}$

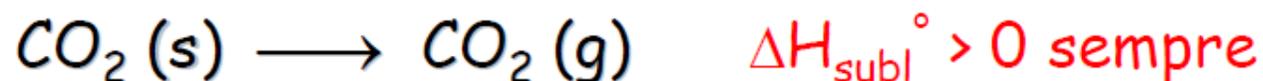


Reazioni endotermiche spontanee



Si scioglie in H_2O spontaneamente

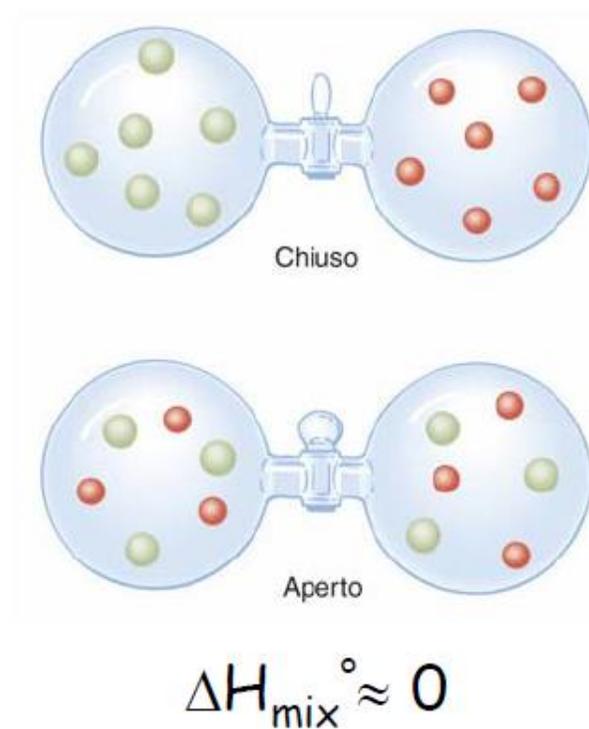
$$\Delta H^\circ_{\text{solubil}} = 25.7 \text{ kJ mol}^{-1} > 0$$



In determinate condizioni, e.g. a T e P ambiente, questa reazione è spontanea

ORDINE-DISORDINE e processi spontanei

Gli esempi visti e altri suggeriscono che, insieme a ΔE , il disordine o la probabilità relativa degli stati, contribuiscano a determinare la direzione di evoluzione spontanei delle trasformazioni.



ENTROPIA S

Funzione che mi permette di valutare il grado di disordine dello stato di un sistema e quindi esprime la sua "probabilità termodinamica".

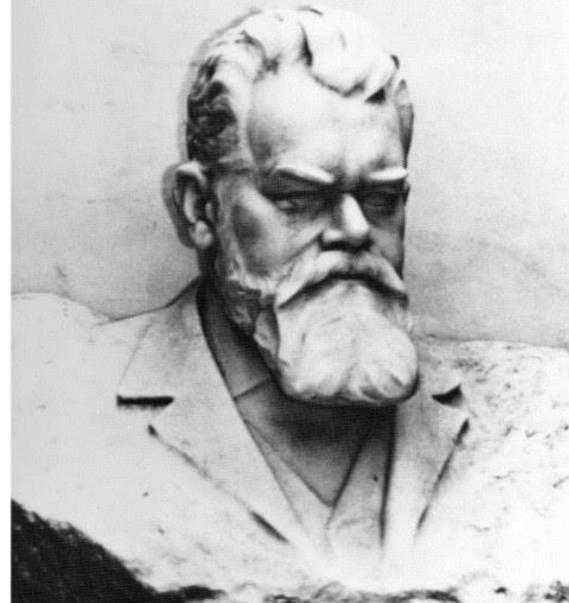
$$S = k_B \ln \Omega$$

k_B = costante di Boltzmann =

$$= R/N_A = 8.315 / (6.022 \cdot 10^{23}) \text{ J K}^{-1} = 1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

Ω = numero di microstati distinguibili, accessibili al sistema, a parità di energia totale

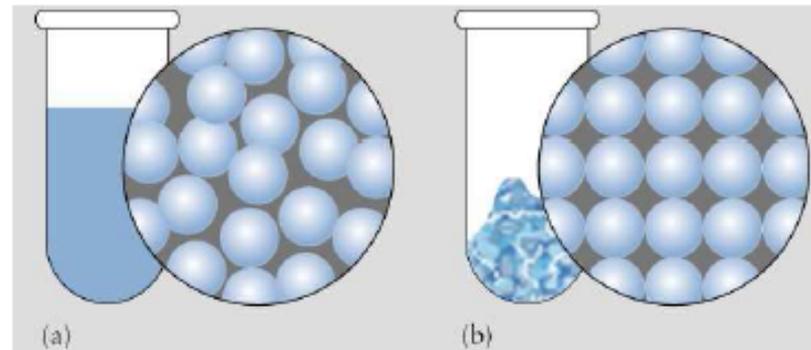
$$S = k \cdot \log W$$



LVDWIG
BOLTZMANN
1844 - 1906

Entropia e Disordine

- L'entropia è una misura del disordine del sistema
- L'energia interna è una misura della quantità di energia
- L'entropia è una misura di come è immagazzinata.
- L'Entropia tende a crescere (rompere la vetreria, usare la biblioteca, pulizia di una camera, ecc.)

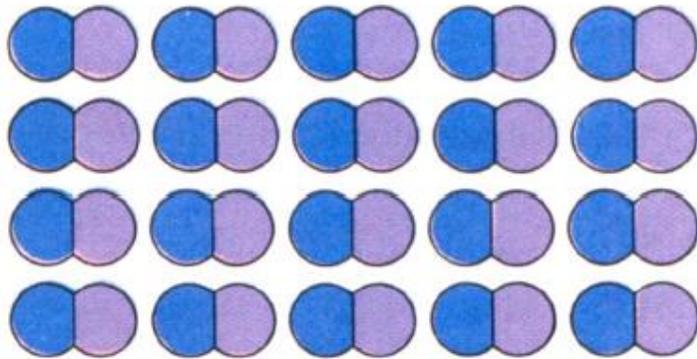


L'energia dell'universo è costante
(1^a legge della termodinamica)

L'entropia dell'universo è in aumento
(2^a legge della termodinamica)

ENTROPIA S e microstati

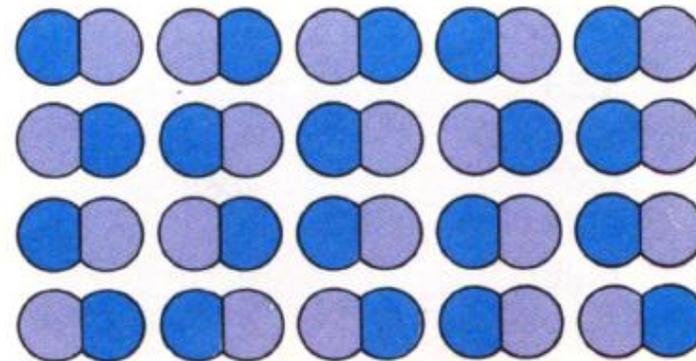
Ω , numero dei microstati, per un cristallo di 20 molecole di CO a 0 K.



a) tutte le molecole devono essere orientate nello stesso verso: $\Omega = 1$,

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \ln 1 = 0$$

$$k_B = 1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$



b) tutte le molecole possono orientarsi indifferentemente in uno dei due versi:

$$\Omega = 2 \cdot 2 \cdot \dots \cdot 2 = 2^{20}$$

$$S = k_B \ln \Omega = k_B \ln 2^{20} =$$

$$= k_B \cdot 20 \ln 2 = 1.91 \cdot 10^{-22} \text{ JK}^{-1}$$

Se il cristallo avesse una mole di molecole (N_A) indifferentemente orientate in uno dei due versi: $\Omega = 2 \cdot 2 \cdot \dots \cdot 2 = 2^{N_A}$

$$S = N_A k_B \ln 2 = R \ln 2 = 8.31 \cdot 0.693 \text{ JK}^{-1} = 5.76 \text{ J K}^{-1}$$

L'Entropia è una Funzione di Stato

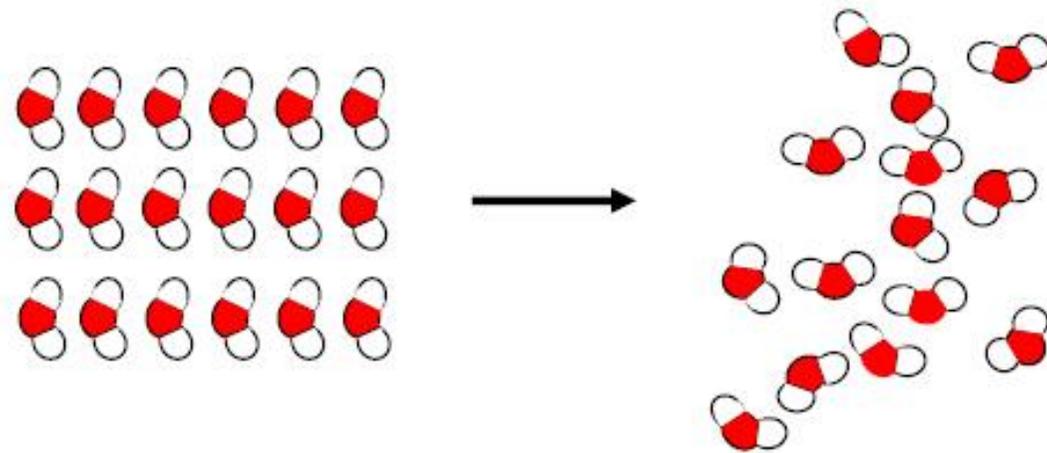
$$\Delta S = S_{\text{finale}} - S_{\text{iniziale}}$$

la via percorsa è irrilevante
la velocità della trasformazione è irrilevante

$\Delta S > 0$ per:

- fusione
- evaporazione
- formazione di una soluzione
- reazione che produce un aumento nel numero di moli
- riscaldamento di una sostanza

Trasformazione $\text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$



ordinato,
bassa W
bassa S

meno ordinato,
alta W
alta S



$$\Delta S > 0$$

Trasformazione $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$

Alta entropia

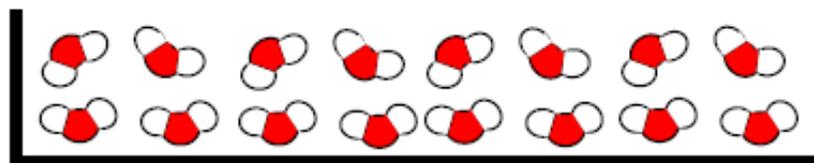


gas



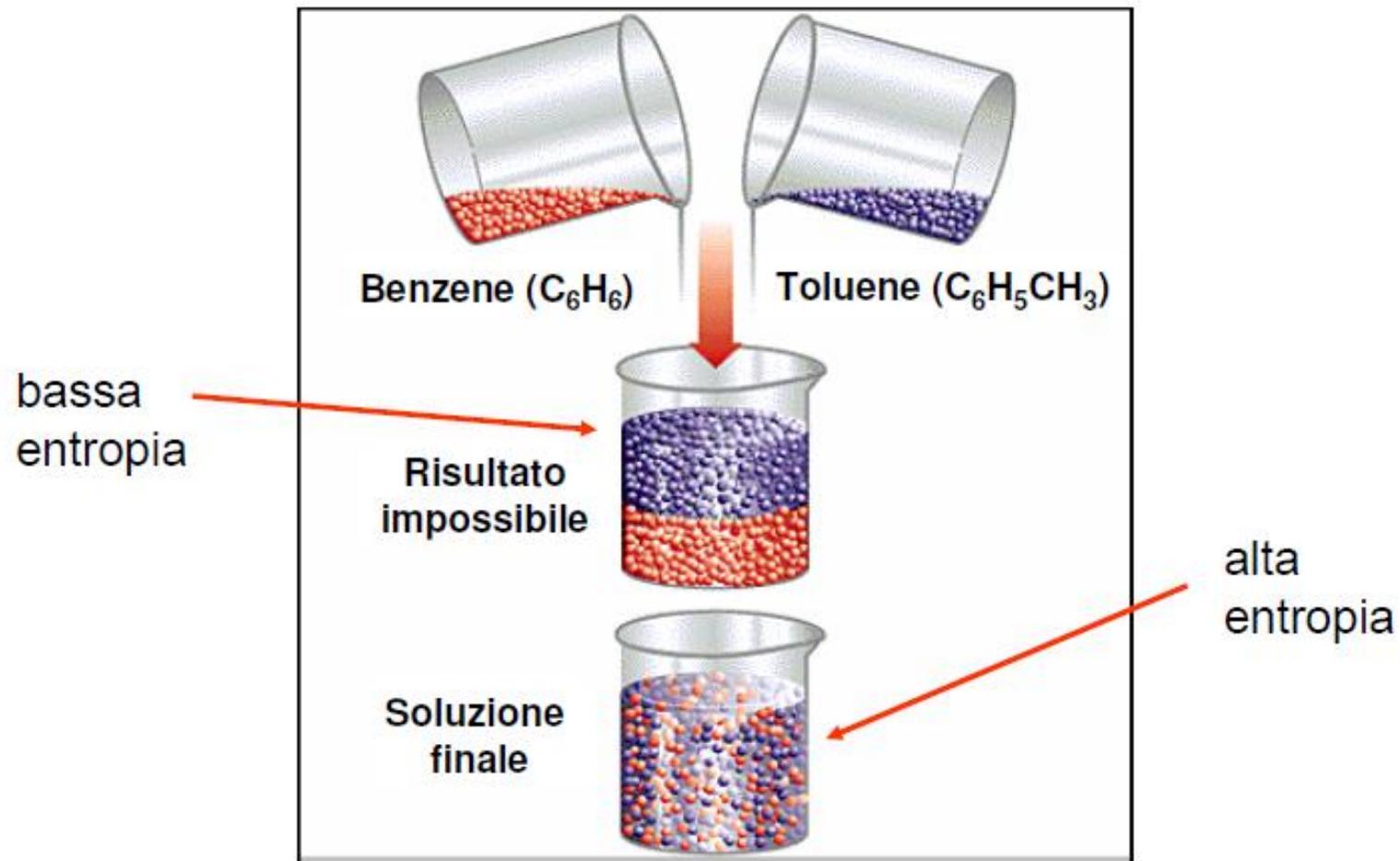
liquido

Entropia inferiore

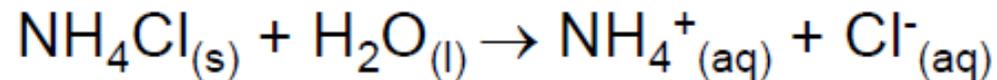


$$\Delta S > 0$$

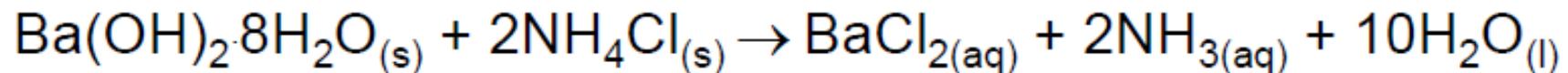
Spontaneità nella Formazione di Soluzioni



Processi Endotermici Spontanei



$\Delta H > 0$ (sfavorevole) $\Delta S > 0$ (favorevole!!)



$\Delta H = +80.3 \text{ kJ}$ (sfavorevole) $\Delta S > 0$ (favorevole)

3 moli \rightarrow 13 moli

L'aumento del numero delle moli nei prodotti rispetto ai reagenti corrisponde ad un aumento di Entropia della trasformazione.

Da tutte le osservazioni sperimentali su sistemi complessi si deduce che un processo avviene naturalmente come risultato di un aumento complessivo del disordine del sistema: in altre parole vi è una tendenza naturale dei sistemi a mescolarsi e deteriorarsi o, in generale, a dare un aumento del disordine.

Questo concetto è espresso in modo più preciso dal **secondo 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

Secondo principio della termodinamica

Non esiste dispositivo che possa trasferire calore da un corpo più freddo ad uno più caldo senza richiedere lavoro (Clausius)

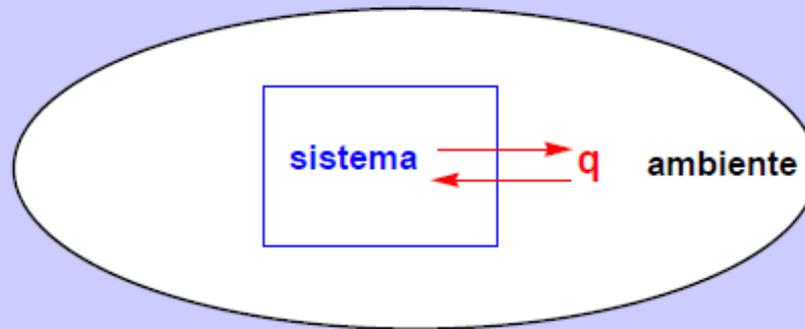
L'entropia di qualsiasi sistema isolato aumenta in qualunque trasformazione spontanea.



L'universo può essere visto come un sistema isolato. Quindi :

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

L'entropia dell'universo aumenta per qualsiasi trasformazione spontanea



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:

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

Per l'ambiente si ha analogamente

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

Di modo tale che

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

Processo quasi
all'equilibrio

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

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

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

Processo spontaneo

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

la conclusione che il **calore assorbito reversibilmente da un sistema è massimo** è ragionevole perché, in pratica do al sistema un tempo illimitato per assorbire calore



Inoltre, assorbendo la massima quantità di calore possibile nelle condizioni di T date, e considerando $\Delta E = w + q$

il sistema potrà fare il massimo lavoro possibile compatibile con ΔE .

Quindi:

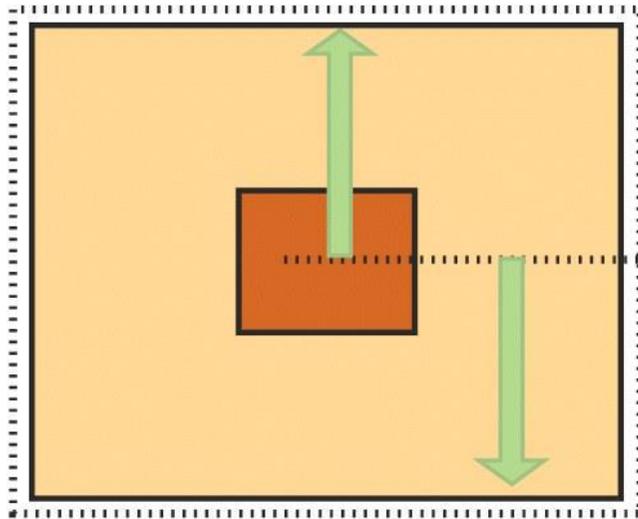
$$q_{\text{irr}} < q_{\text{rev}} = q_{\text{max}}$$

funzione di stato

$$-w_{\text{irr}} < -w_{\text{rev}} = w_{\text{max}}$$

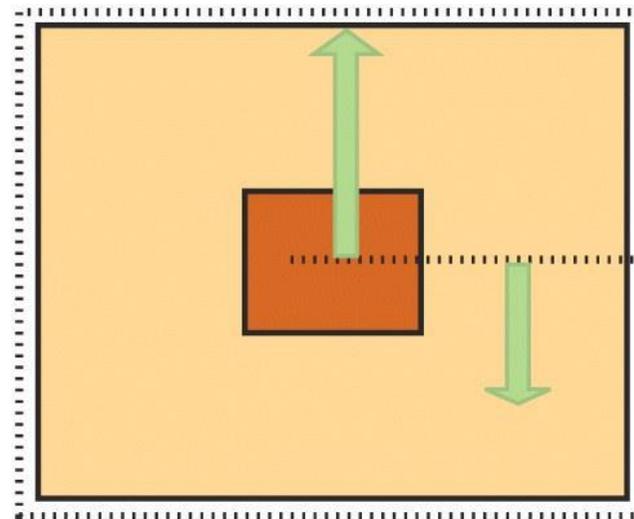
lavoro massimo che il sistema può fare, funzione di stato

Queste osservazioni sono valide per qualsiasi trasformazione



(a) Reversible process

$$\Delta S_{\text{tot}} = 0$$



(b) Irreversible process

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

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_{trans} si ha $q = \Delta H_{\text{trans}}$ e il ΔS 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°C , con $\Delta H_{\text{fus}} = 6,0 \text{ kJ}$, si ha:

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

Entropie standard e terzo 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 il loro moto termico e 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 K a T e per ogni piccola quantità di calore fornito Δq_i si misura l'aumento di temperatura ΔT_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

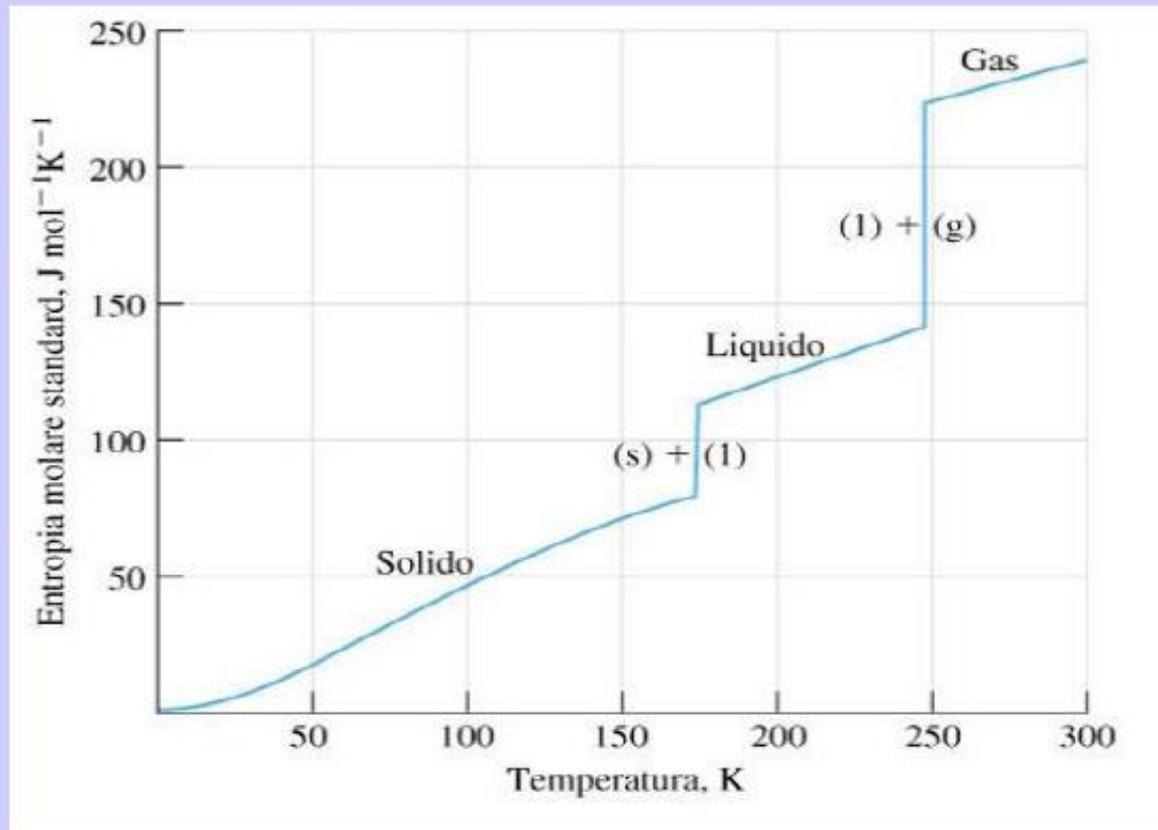
$$S = \sum_i \Delta S_i = \sum_i \frac{C_{p_i} \Delta T_i}{T_i}$$

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 $\Delta S_{\text{trans}} = \Delta H_{\text{trans}} / T_{\text{trans}}$

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



L'entropia standard di una sostanza S° è il valore dell'entropia della sostanza pura nello stato standard ad una atmosfera ed è in genere riportata a 25°C in opportune tabelle.

Per gli S° di una sostanza si può affermare che:

- l'entropia standard di una sostanza gassosa è maggiore di quella di una sostanza liquida e l'entropia di una sostanza liquida è maggiore di quella di una solida
- molecole più grandi hanno entropie maggiori di molecole più piccole
- per una data sostanza l'entropia standard aumenta con la temperatura

Tabelle di questo tipo permettono di calcolare la variazione di entropia standard ΔS° per una qualsiasi reazione chimica usando un'espressione analoga a quella per calcolare il ΔH°

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

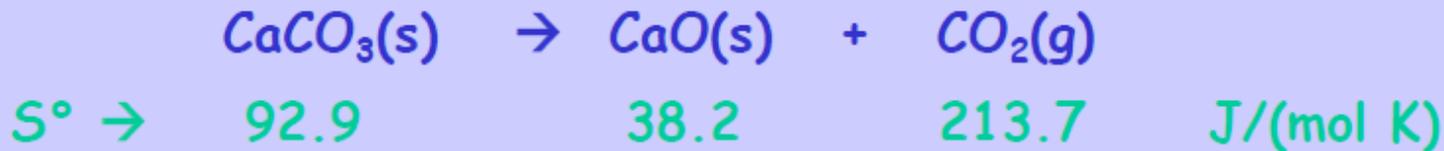
Entropie molari standard S°

tabulate a $P = 1 \text{ atm}$ e T , salvo altra indicazione, 25°C (298.15 K)

Elementi	Entropia, S° (J/K mol)	Composto	Entropia, S° (J/K mol)
C(grafite)	5.6	CH ₄ (g)	186.3
C(diamante)	2.377	C ₂ H ₆ (g)	229.2
C(vapore)	158.1	C ₃ H ₈ (g)	270.3
Ca(s)	41.59	CH ₃ OH(ℓ)	127.2
Ar(g)	154.9	CO(g)	197.7
H ₂ (g)	130.7	CO ₂ (g)	213.7
O ₂ (g)	205.1	H ₂ O(g)	188.84
N ₂ (g)	191.6	H ₂ O(ℓ)	69.95
F ₂ (g)	202.8	HCl(g)	186.2
Cl ₂ (g)	223.1	NaCl(s)	72.11
Br ₂ (ℓ)	152.2	MgO(s)	26.85
I ₂ (s)	116.1	CaCO ₃ (s)	91.7

A parità di stato di aggregazione S° cresce con la complessità molecolare

Ad esempio per la reazione



si ha

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

Si noti che $\Delta S > 0$ 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:

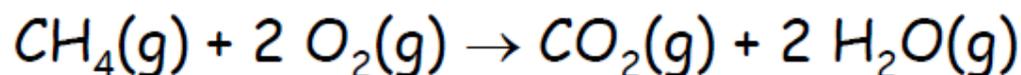
- 1 - Reazioni in cui una molecola si spezza in due o più molecole più piccole
- 2 - Reazioni in cui aumenta il numero di moli di gas
- 3 - Processi in cui un solido passa a liquido o gas o un liquido passa a gas

Entropia di Reazione

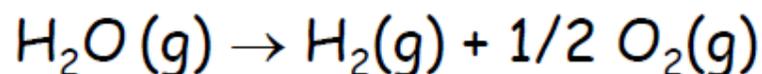
La variazione di entropia per una reazione chimica a

$$T = \text{cost è } \Delta S = \sum S_{\text{prodotti}} - \sum S_{\text{reagenti}}.$$

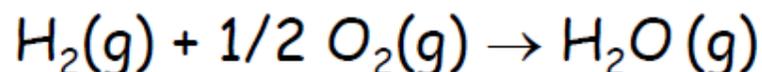
Se in una reazione non si ha variazione del numero di moli di gas allora $\Delta S \cong 0$



Se aumenta il numero di moli di gas allora $\Delta S > 0$



Se diminuisce il numero di moli di gas allora $\Delta S < 0$



Da un punto di vista qualitativo possiamo dire che, a parità di complessità molecolare e T, l'entropia di solidi e liquidi è trascurabile rispetto a S di gas. Quindi l'entropia aumenta nella direzione in cui aumentano le moli di gas. Se la reazione comprende solo solidi o solo liquidi, o $\Delta n_g = 0$, non si possono fare previsioni qualitative generali.

Seconda legge della termodinamica e spontaneità di una reazione

In base alla seconda legge della termodinamica una reazione è spontanea se si ha un aumento di entropia dell'universo.

Deve cioè essere:

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

Ad esempio per la reazione seguente in condizioni standard:



si ha

$$\Delta S^\circ_{\text{sist}} = S^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - [S^\circ(\text{CO}) + 2S^\circ(\text{H}_2)] = -331.9 \text{ J/mol K}$$

Per l'ambiente:

$$\Delta S^\circ_{\text{amb}} = -\frac{q}{T} = -\frac{\Delta H^\circ}{T}$$

Calcoliamoci ora il ΔH° della reazione dai dati entalpici:



si ha

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - [\Delta H_f^\circ(\text{CO}) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2)] = -127,9 \text{ kJ/mol}$$

da cui:

$$\Delta S_{\text{amb}}^\circ = -\frac{\Delta H^\circ}{T} = -\frac{-127900 \text{ J/mol}}{298 \text{ K}} = 429,2 \text{ J/mol K}$$

Si ha quindi:

$$\Delta S_{\text{univ}}^\circ = \Delta S_{\text{sist}}^\circ + \Delta S_{\text{amb}}^\circ = -331,9 + 429,2 = +97,3 \text{ J/mol}$$

L'entropia dell'universo aumenta e la reazione è spontanea. Stesso risultato utilizzando la riformulazione in termini di proprietà del sistema:

$$\Delta S_{\text{sist}} > \frac{q}{T} = \frac{\Delta H}{T} \quad \Delta S_{\text{sist}} = -339,7 \text{ J/mol K}$$

$$\frac{q}{T} = -429,3 \text{ J/mol K}$$

Il criterio di spontaneità è:

L'entropia di qualsiasi sistema isolato aumenta in qualunque trasformazione spontanea.

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

A temperatura T costante, supponendo $P = \text{cost}$ abbiamo

$$q_{\text{amb}} = q_{\text{rev}} = -\Delta H_{\text{sist}}$$

$$\Delta S_{\text{amb}} = -\Delta H_{\text{sist}}/T$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sist}} - \Delta H_{\text{sist}}/T > 0$$

Se il sistema è all'equilibrio si avrà una trasformazione reversibile:

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sist}} - \Delta H_{\text{sist}}/T = 0$$

$$\text{e } \Delta S_{\text{sist}} = \Delta H_{\text{sist}}/T_{\text{eq}}$$

Trasformazioni con:

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sist}} - \Delta H_{\text{sist}}/T < 0$$

sono impossibili.



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 ΔG .

La sua utilità deriva dal fatto che essa fornisce un criterio per stabilire la spontaneità di una reazione chimica a T e P costanti.

In queste condizioni si ha per il ΔG della reazione

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

Ricordiamo che in base al secondo principio della termodinamica un processo è spontaneo se

$$\Delta S > q / T$$

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

$$\frac{\Delta G}{T} = \frac{q}{T} - \Delta S < 0 \quad \text{poiché } \Delta S > q / T$$

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 ΔG è costituito da due contributi, uno energetico ΔH ed uno entropico $T\Delta S$

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

energetico \nearrow \nwarrow entropico

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 ΔG è determinato da quello di ΔH . Per reazioni con ΔH piccolo il termine entropico $T\Delta S$ può determinare il segno di ΔG : 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.

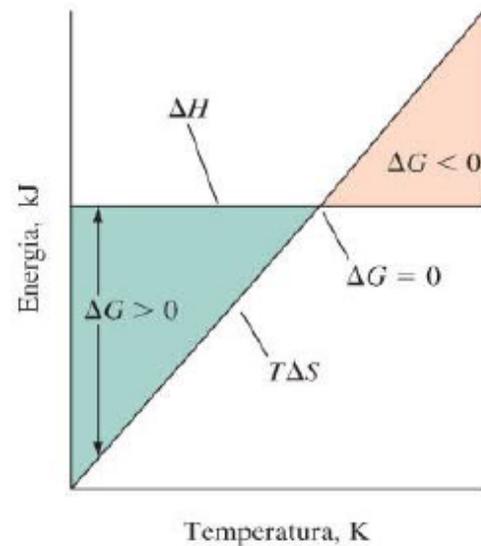
2 - Processi di mescolamento di gas ideali per i quali è $\Delta H=0$ e $\Delta S > 0$ per cui:

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

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

Variazione di energia libera in funzione della temperatura

Il valore di ΔG è dato dalla distanza tra le due linee; ovvero $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Nella figura sia ΔH che ΔS sono positive a tutte le temperature. Se ΔH è maggiore di $T\Delta S$, $\Delta G > 0$ e la reazione è *non spontanea*. Se ΔH 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 ΔH e ΔS 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 ΔH e ΔS :

$$\Delta H < 0 \quad \Delta S > 0$$

sempre spontanea

$$\Delta H < 0 \quad \Delta S < 0$$

{ spontanea se $|T\Delta S| < |\Delta H|$
non spontanea se $|T\Delta S| > |\Delta H|$

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

{ spontanea se $T\Delta S > \Delta H$
non spontanea se $T\Delta S < \Delta H$

$$\Delta H > 0 \quad \Delta S < 0$$

mai spontanea

Quando è $\Delta G < 0$? $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔH°	ΔS°	ΔG°	Spontanea?
-	+	-	sempre
+	-	+	mai
-	-	+ 0 -	a basse T
+	+	+ 0 -	ad alte T

Variazione di energia libera standard

La variazione di energia libera standard di una reazione, ΔG° , è la variazione di energia libera che si ha quando i reagenti nei loro stati standard si trasformano nei prodotti anch'essi nei loro stati standard.

Essa può essere immediatamente espressa in termini delle variazioni di entalpia ed entropia standard ΔH° e ΔS° :

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

Ricordiamo che gli stati standard di riferimento sono:

- per liquidi e solidi puri: 1 atm di pressione esterna
- per gas: 1 atm di pressione parziale
- per soluzioni: concentrazione 1M

In genere si fa riferimento alla temperatura di 25°C (298K) anche se il ΔG° può essere calcolato a qualsiasi temperatura T.

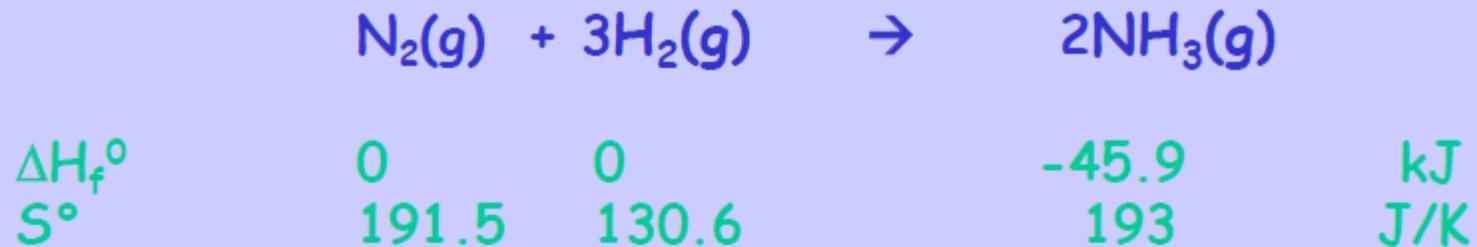
Ricordiamo che:

$$\Delta H^0 = \sum_{\text{prodotti}} n \Delta H_{f \text{ prod}}^0 - \sum_{\text{reagenti}} m \Delta H_{f \text{ reag}}^0$$

$$\Delta S^0 = \sum_{\text{prodotti}} n S_{\text{prod}}^0 - \sum_{\text{reagenti}} m S_{\text{reag}}^0$$

Note le ΔH_f^0 (entalpie standard di formazione) e le S^0 (entropie standard) di tutte le sostanze implicate in una data reazione chimica, è facile calcolare ΔG^0 .

Esempio: Calcolare il ΔG° a 25°C per la reazione



$$\Delta H^\circ = 2 \times (-45,9) - [0 + 3 \times 0] = -91,8 \text{ kJ/K}$$

$$\Delta S^\circ = 2 \times (193) - [191,5 + 3 \times (130,6)] = -197 \text{ J/K}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -91,8 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \times (-197 \times 10^{-3} \text{ kJ/K}) = \\ &= -33,1 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Si noti che questo valore di ΔG° si riferisce al ΔG della reazione fatta avvenire in modo tale che le pressioni parziali di N_2 , H_2 e NH_3 siano tutte di 1 atm; se la reazione è fatta avvenire in condizioni diverse, ad esempio a pressioni elevate come nel processo industriale, il ΔG sarà diverso da ΔG° .

Esempio di Determinazione di G

Stabilire l'energia libera per la trasformazione di 1 mole di acqua a 100 °C e 1 atm in vapore alla stessa temperatura e pressione

$$G = H - T S \quad \text{e a } T = \text{cost.} \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\text{ma, } \Delta H = \Delta H_{eb} \quad \text{mentre} \quad \Delta S = -\Delta S_{R.T.} = \frac{\Delta H_{eb}}{T}$$

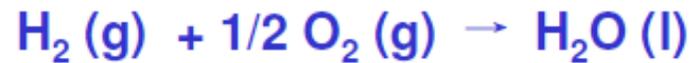
cosicché

$$\Delta G = \Delta H_{eb} - \Delta H_{eb} = 0 \quad \text{(sistema all'equilibrio)}$$

Nella formazione del vapore in queste condizioni il fattore energetico ΔH opera, richiamando calore e abbassando il contenuto di entropia dell'ambiente, opponendosi al processo, mentre il fattore entropico $T\Delta S$ del sistema aumenta e favorisce il processo.

Esempio di Determinazione di G (2)

Determinare il cambio di energia libera nella formazione di una mole di acqua dai suoi elementi a 25 °C e 1 atm di pressione.



$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{dove} \quad \Delta H = \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})(\text{l}) = - 285.84 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \text{mentre} \quad \Delta S^\circ &= S^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - 1/2 S^\circ_{\text{O}_2} - S^\circ_{\text{H}_2} = 69.94 - 1/2 (205.03) - 130.59 \\ &= - 163.16 \text{ J/K} \end{aligned}$$

cosicché

$$\Delta G = - 285.84 - 298 \times (- 0.163) = - 237.19 \text{ kJ}$$

Reazione spontanea

**La reazione procede con forte
diminuzione di energia libera**

Esempio di Determinazione di G (3)

La reazione $4 \text{KClO}_{3(s)} \rightarrow 3 \text{KClO}_{4(s)} + \text{KCl}_{(s)}$ procede a $25 \text{ }^\circ\text{C}$?

$$\begin{aligned}\Delta H &= \sum(n_i \Delta H_{f,i}^\circ) = 3 \Delta H_{f,4(s)}^\circ(\text{KClO}_4) + \Delta H_{f,(s)}^\circ(\text{KCl}) \\ &\quad - 4 \Delta H_{f,3(s)}^\circ(\text{KClO}_3) \\ &= 3(-432.8) + (-436.7) - 4(-397.7) = -144.3 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S &= \sum(n_i S_i^\circ) = 3 S_{4(s)}^\circ(\text{KClO}_4) + S_{(s)}^\circ(\text{KCl}) - 4 S_{3(s)}^\circ(\text{KClO}_3) \\ &= 3(151.0) + (82.6) - 4(143.1) = -36.8 \text{ J K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 144.3 \text{ kJ} - 298 \text{ K} (-0.0368 \text{ kJ K}^{-1}) = \mathbf{-133.3 \text{ kJ}}$$

Reazione spontanea!



Energia libera standard di formazione

Per ogni sostanza si può definire una energia libera standard di formazione, ΔG°_f , come la variazione di energia libera per la reazione in cui una mole di sostanza si forma a partire dagli elementi costituenti nei loro stati standard alla pressione di una atmosfera e alla temperatura di 25°C.

In pratica essa può essere calcolata come:

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

in cui ΔH°_f è l'entalpia standard di formazione della sostanza e ΔS°_f è il ΔS° riferito alla stessa reazione di formazione.

Ad esempio, l'energia libera standard di formazione di $\text{NH}_3(\text{g})$ è la variazione di energia libera per la reazione:



in cui reagenti e prodotti sono entrambi ad 1 atm, ed è quindi la metà del valore del ΔG° calcolato nell'esempio precedente in cui la reazione era riferita a 2 moli di NH_3 (-33,1 kJ/mol):

$$\Delta G^\circ_f(\text{NH}_3) = -33,1/2 = -16,6 \text{ kJ/mol}$$

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 ΔG°_f a 25°C (298K) per le principali sostanze sono riportati in opportune tabelle e permettono immediatamente di calcolare il ΔG° di una qualsiasi reazione:

$$\Delta G^\circ = \sum_{\text{prodotti}} n \Delta G^\circ_{f \text{ prod}} - \sum_{\text{reagenti}} m \Delta G^\circ_{f \text{ reag}}$$

Esempio - Calcolare l'energia libera della reazione:

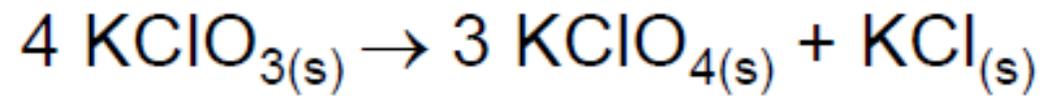


$$\Delta G^\circ_f \quad -16 \quad \quad -394,4 \quad \quad +138,8 \quad \quad -237,2 \quad \text{kJ/mol}$$

Applicando l'espressione sopra si ha:

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

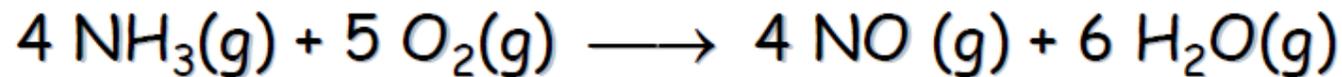
Esempio (Valutazione via ΔG°_f)



$$\begin{aligned}\Delta G &= \Sigma(n_i \Delta G^{\circ}_{f,i}) = 3 \Delta G^{\circ}_f(\text{KClO}_{4(s)}) + \Delta G^{\circ}_f(\text{KCl}_{(s)}) \\ &\quad - 4 \Delta G^{\circ}_f(\text{KClO}_{3(s)}) \\ &= 3(-303.2) + (-409.2) - 4(-296.3) \\ &= -133.6 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Determinazione $\Delta G^\circ_{\text{reaz}}$ dai ΔG°_f

$$\Delta G_r^\circ = \sum n \Delta G_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum m \Delta G_f^\circ(\text{reagenti})$$



$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ &= 4 \Delta G_f^\circ(\text{NO}) + 6 \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 4 \Delta G_f^\circ(\text{NH}_3) - 5 \Delta G_f^\circ(\text{O}_2) \\ &= 4 \text{mol}(86.55 \text{kJ mol}^{-1}) + 6(-228.57) - 4(16.45) - 5(0.0) \text{kJ} = \\ &= -959.42 \text{kJ} \end{aligned}$$

Si possono utilizzare per calcolare ΔG° e ovviamente anche ΔH° e ΔS° di formazione, i quali ovviamente sono nulli per elementi nel loro stato standard, a qualsiasi T.

Il ΔG° di una reazione dà il criterio di spontaneità per la reazione tra reagenti e prodotti nei loro stati standard:

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

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

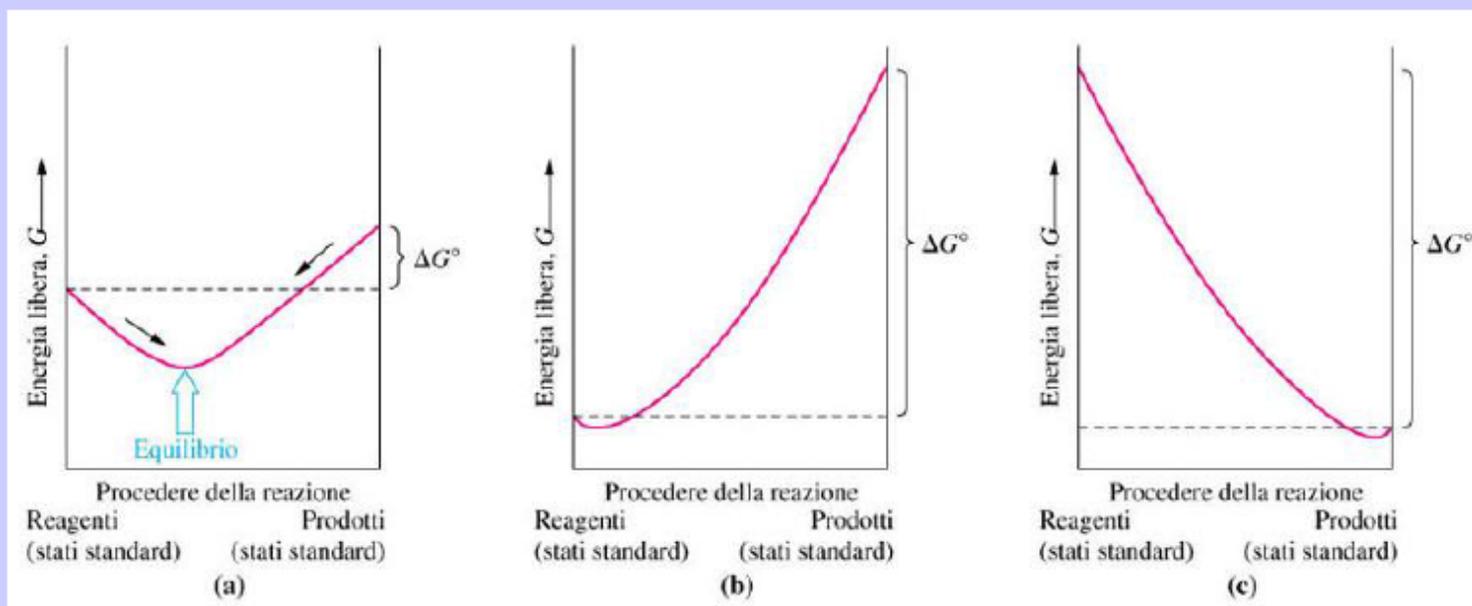
1- Se ΔG° è grande e negativo ($\Delta G^\circ < -10 \text{ kJ/mol}$) la reazione è spontanea nel verso in cui è scritta e procede fino a quando i reagenti si sono trasformati quasi interamente nei prodotti

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

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

Variazione di G durante una reazione

Un diagramma dell'energia libera G con il procedere di una reazione presenta un minimo (corrispondente a $\Delta G=0$). Se ΔG° è piccolo il minimo è a metà strada fra reagenti e prodotti, se è grande e positivo è molto vicino ai reagenti e se è grande e negativo è molto vicino ai prodotti. La reazione procede nella direzione in cui G diminuisce

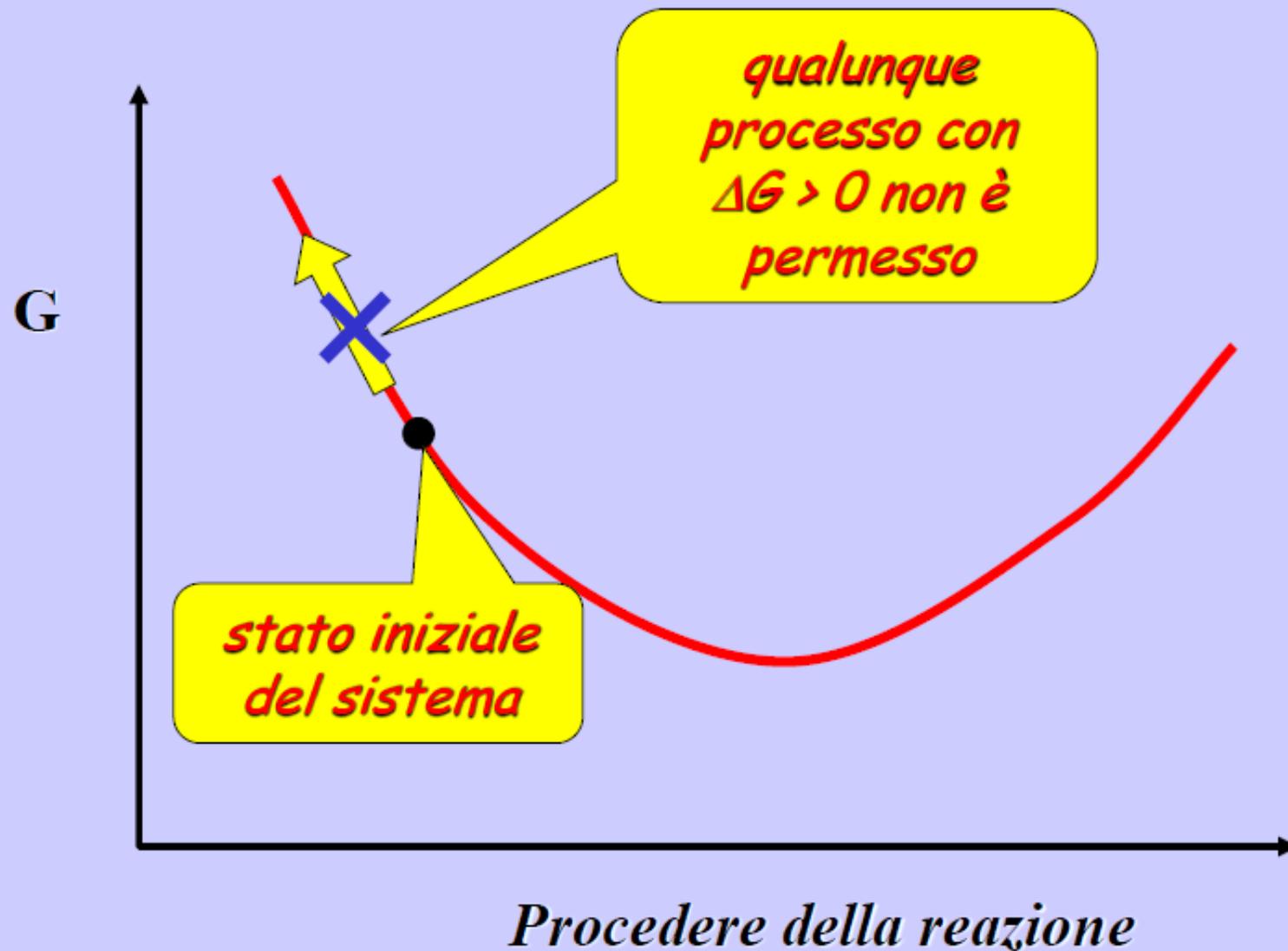


$$-10 < \Delta G^\circ < 10 \text{ kJ}$$

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

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

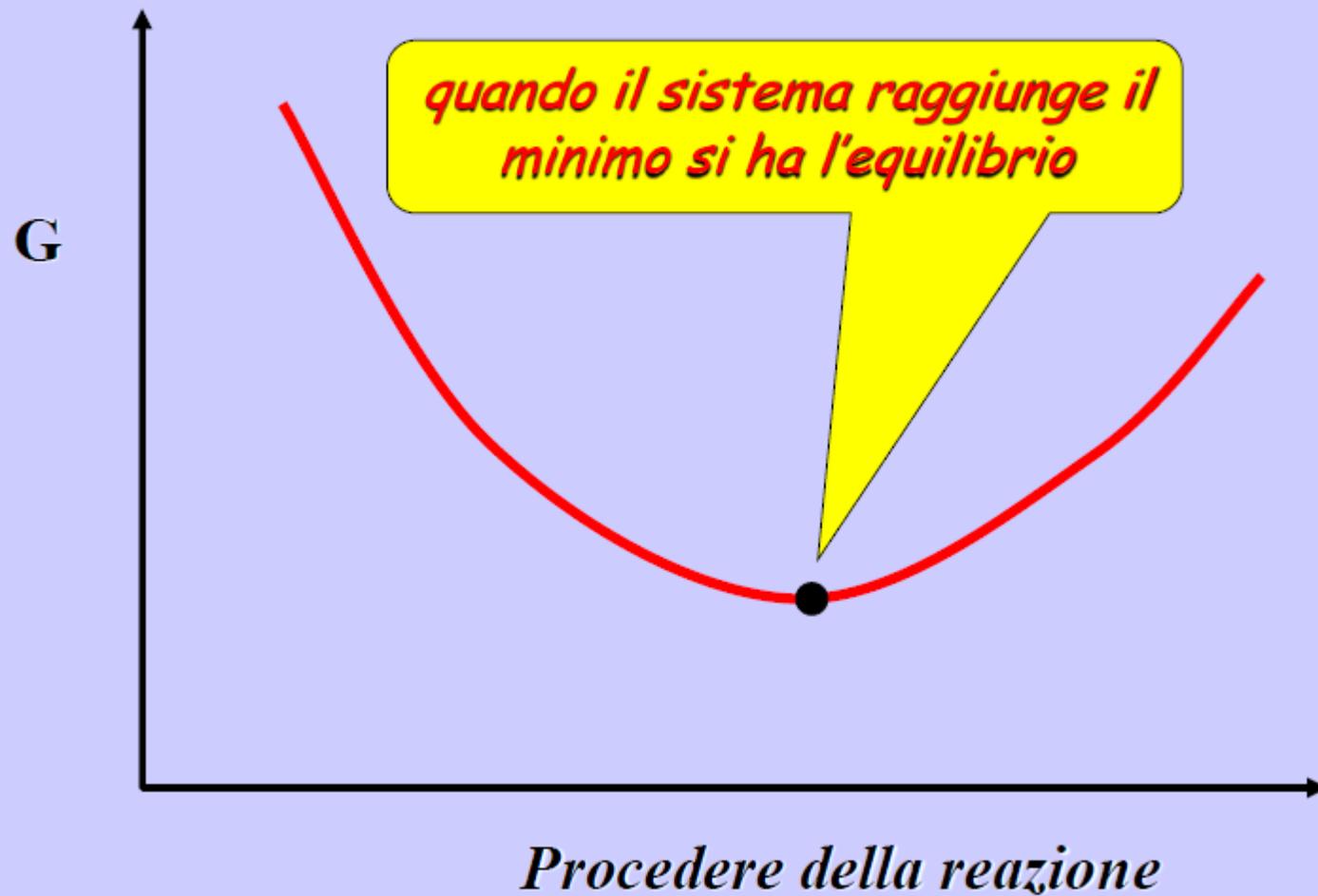
schematicamente si avrà:



schematicamente si avrà:



schematicamente si avrà:



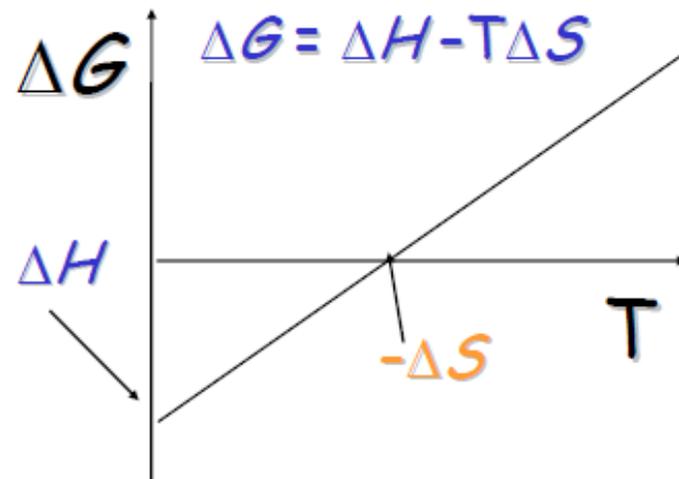
Variazione di Energia libera

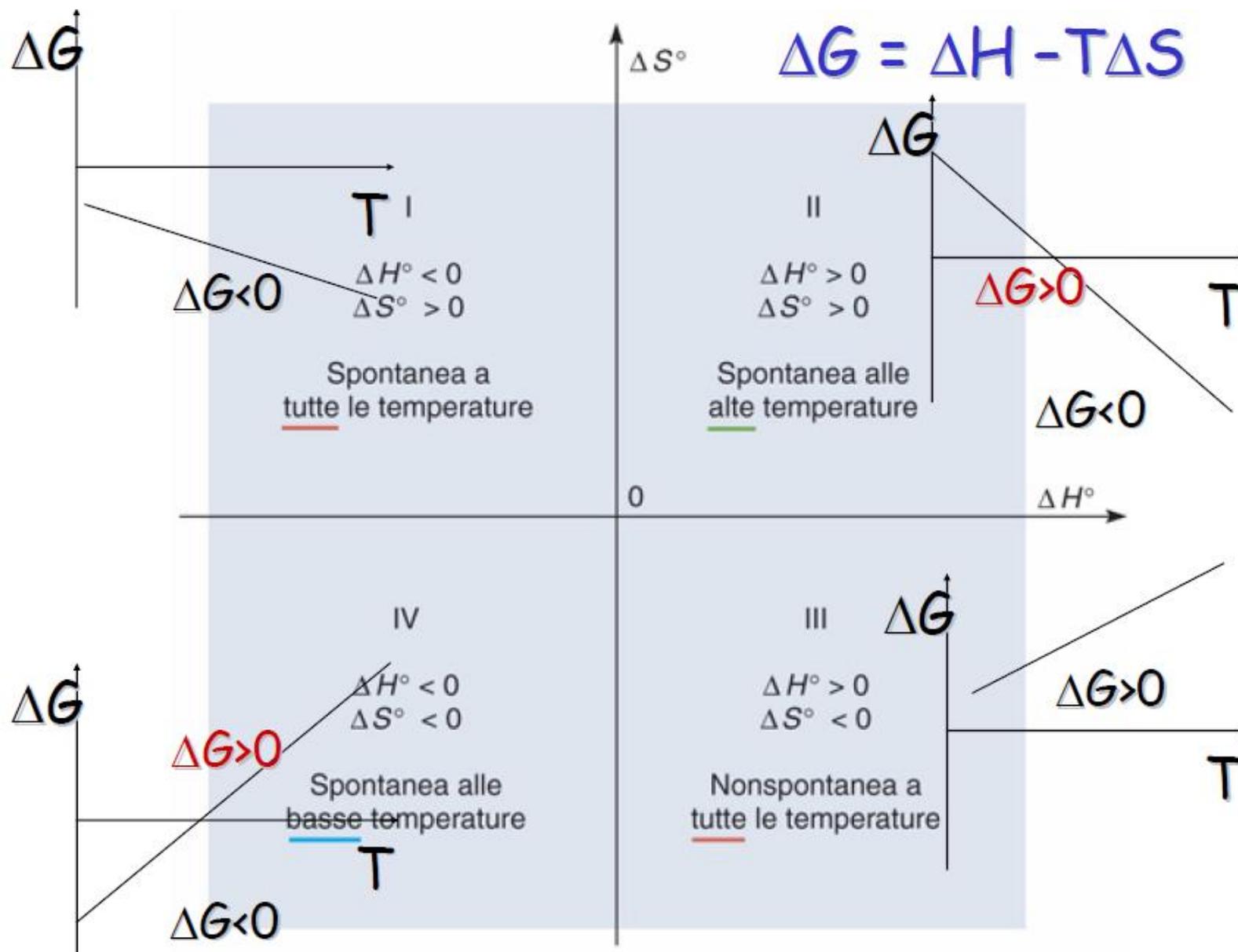
$$G = H - TS \longrightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Se ΔH e ΔS sono quasi costanti rispetto a T , ΔG è funzione solo della temperatura

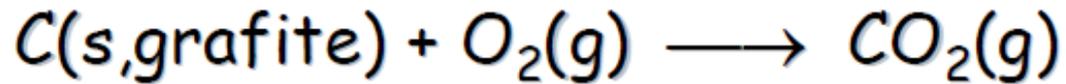
ΔG varia linearmente
con T

ΔH intercetta con l'asse y
 $-\Delta S$ coefficiente angolare

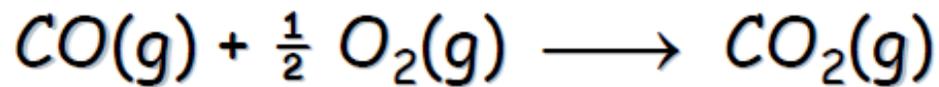
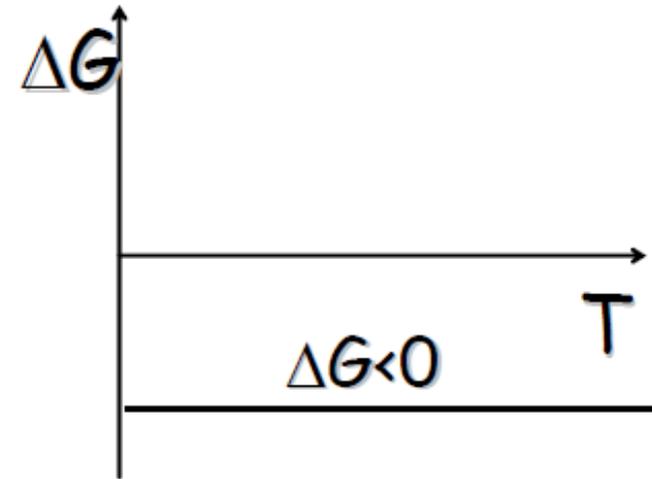




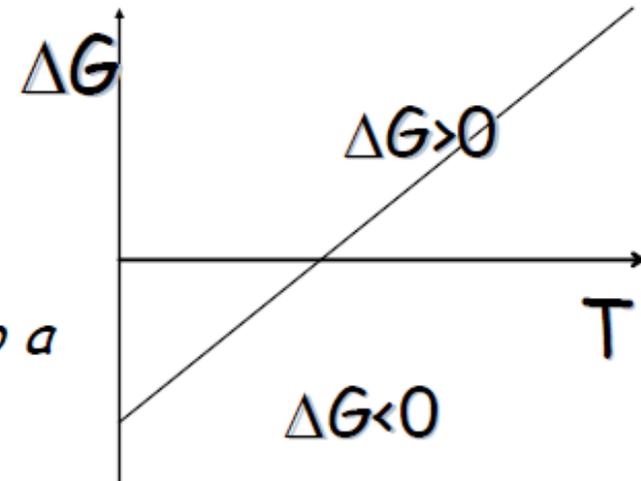
Variazione di Energia libera



$$\Delta H < 0 \text{ (combust.)}, \Delta S \cong 0$$

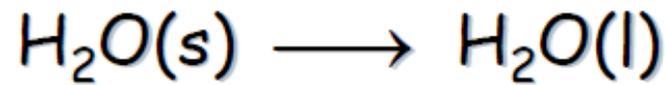


$$\Delta H < 0 \text{ (combust.)}, \Delta S < 0$$

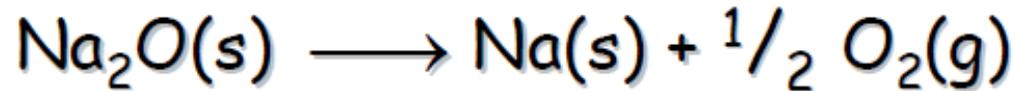


in un reazione chimica, l'entropia di solidi e liquidi è trascurabile rispetto a quella di gas.

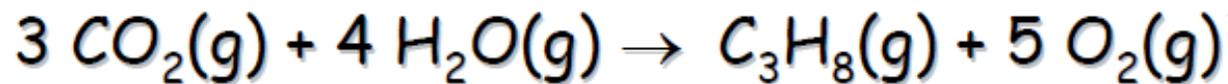
Variazione di Energia libera



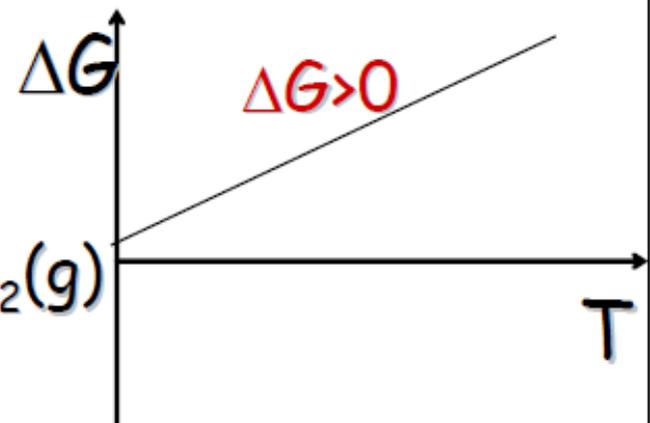
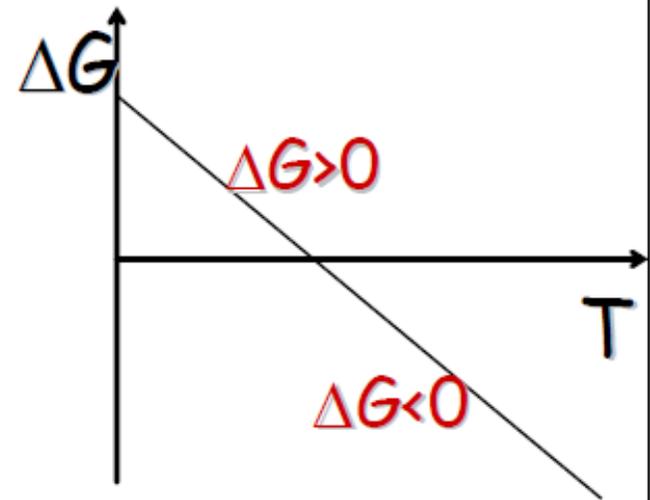
$\Delta H > 0$ (liquefaz.), $\Delta S > 0$



$\Delta H > 0$ (combust. inversa), $\Delta S > 0$



$\Delta H > 0$ (combust. inversa), $\Delta S < 0$



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 ΔG è legata alla variazione in condizioni standard ΔG° (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 ΔG° e la costante termodinamica K. Infatti all'equilibrio deve aversi $\Delta G=0$ e quindi:

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

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

Tale relazione può essere esplicitata rispetto a K:

$$K = e^{-\Delta G^\circ / RT} \qquad K = 10^{-\Delta G^\circ / 2,303 RT}$$

Esempio - Calcolare la costante di equilibrio 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 ΔG° per l'equilibrio sopra:

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

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 ΔG° (e quindi di K) con la temperatura assumendo che ΔH° e ΔS° siano costanti con la temperatura, cosa approssimativamente vera.

Si ha infatti

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

in cui ΔH° e ΔS° sono i valori a 25°C ottenibili dalle tabelle e T è la temperatura alla quale si vuole calcolare ΔG° .

Da ΔG° 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 ΔG° e per K mentre per ΔH° e ΔS° 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 ΔG° e K a 1000°C (b) dire se la reazione è spontanea a 1000°C e $P_{\text{CO}_2}=3,0$ atm

	$\text{CaCO}_2(\text{s})$	\rightarrow	$\text{CaO}(\text{s})$	$+$	$\text{CO}_2(\text{g})$	
ΔH_f°	-1206,9		-635,1		-395,5	kJ
S°	92,9		38,2		213,7	J/K

Calcoliamo prima ΔH° e ΔS° (a 25°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 ΔG° a 1000°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 ΔG da ΔG° con:

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

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

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

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

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

Variation of K with temperature

The dependence of K on T is often expressed directly from the Van't Hoff equation originally derived empirically:

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

This equation can be easily derived from the relationship between ΔG° and $\ln K$ and the dependence of ΔG° on T:

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

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

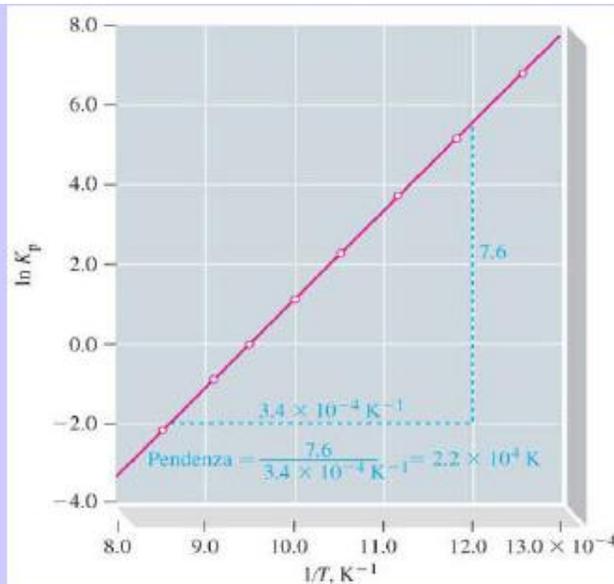
which implies:

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

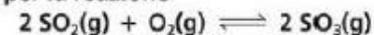
from which:

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

which allows us to identify the constant A with $\Delta S^\circ/R$



Dipendenza dalla temperatura della costante di equilibrio K_p per la reazione



Questo grafico può essere usato per trovare l'entalpia di reazione, ΔH°

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

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

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

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

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°C . Calcolare K a 1000°C sapendo che $\Delta H^\circ=34,6$ kJ/mol

$$K_1=0,64$$

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

$$K_2=?$$

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

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

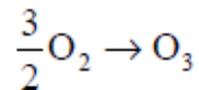
$$\ln \frac{K_2}{0,64} = \frac{34,6 \times 10^3 \text{ J/mol}}{8,31 \text{ J/(K mol)}} \left(\frac{1}{973 \text{ K}} - \frac{1}{1273 \text{ K}} \right)$$

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

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

calcolo di ΔG° dal ΔH° e dal ΔS°

14) Calcolare l'energia libera standard di formazione dell'ozono, O_3 , a 298 K sapendo che il $\Delta H_{f(O_3)}^\circ = 34,0 \text{ kcal/mol}$ e che $S_{(O_3)}^\circ = 56,8 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$ e $S_{(O_2)}^\circ = 49,0$. La reazione considerata è:



Poiché $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ ricaviamo il ΔS° :

$$\Delta S^\circ = \sum_i S_{i(\text{prodotti})}^\circ - \sum_i S_{i(\text{reagenti})}^\circ$$

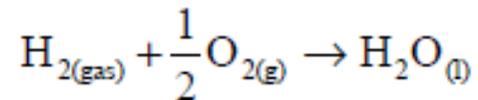
$$\Delta S^\circ = 56,8 - \frac{3}{2}(49,0) = -16,7 \text{ cal/K}\cdot\text{mol}$$

$$\Delta G_{(f)}^\circ = 34,0 - 298,16(-16,7 \cdot 10^{-3}) = 34,0 + 4,98 = 39,0 \text{ kcal/mol}$$

Dal valore positivo di $\Delta G_{(f)}^\circ$ si vede che la reazione è poco spostata verso i prodotti. Infatti la variazione di entropia (<0) e di entalpia (>0) sono ambedue sfavorevoli alla trasformazione.

calcolo del ΔS° dal ΔG° e ΔH°

15) Calcolare la variazione di entropia a 25 °C e 1 atm per la seguente reazione:



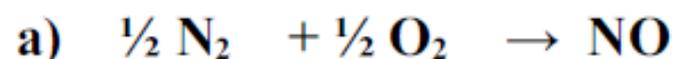
sapendo che $\Delta H^\circ = -68,32 \text{ kcal/mol}$ e $\Delta G^\circ = -56,67 \text{ kcal/mol}$

Poiché $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$, si ottiene:

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{(-68,32 + 56,67) \cdot 10^3}{298,16} = -39 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$$

La formazione di un liquido, da due gas, comporta una riduzione del disordine.

Riconoscere quali delle seguenti reazioni sono spontanee alla temp di 298K:



$$\Delta H_{\text{form}}^{\circ}(\text{NO}) = 90.37 \text{ KJ/mol}$$

$$S^{\circ}(\text{NO}) = 210.5 \text{ J/mol}\times\text{K}$$

$$S^{\circ}(\text{N}_2) = 191.5 \text{ J/mol}\times\text{K}$$

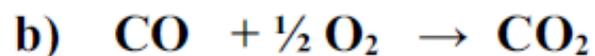
$$S^{\circ}(\text{O}_2) = 205.02 \text{ J/mol}\times\text{K}$$

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

$$\Delta S = 210.5 - 191.5/2 - 205.02/2 = 12.24 \text{ J/mol}\times\text{K} = 0.012 \text{ KJ/mol}\times\text{K}$$

$$\Delta G = 90.37 - 298(0.012) = 86.72$$

$\Delta G > 0 \rightarrow$ non è spontanea!



$$\Delta H^\circ_{\text{form}}(\text{CO}) = -110.5 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{form}}(\text{CO}_2) = -393.5 \text{ KJ/mol}$$

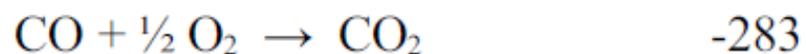
$$S^\circ(\text{CO}_2) = 213.6 \text{ J/mol}\times\text{K}$$

$$S^\circ(\text{CO}) = 197.9 \text{ J/mol}\times\text{K}$$

$$S^\circ(\text{O}_2) = 205.02 \text{ J/mol}\times\text{K}$$

$$\text{CO} \rightarrow \text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \quad 110.5$$

$$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 \quad -393.5$$



$$\Delta S = 213.6 - 197.9 - 205.02/2 = -86.81 \text{ J/mol}\times\text{K} = -0.08681 \text{ KJ/mol}\times\text{K}$$

$$\Delta G = -283 - 298(0.08681) = -257.1$$

$\Delta G < 0 \rightarrow$ è spontanea!



$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{form}}(\text{C}_2\text{H}_6) &= -84.68 \text{ KJ/mol} && (2\text{C} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6) \\ \Delta H^\circ_{\text{form}}(\text{CO}_2) &= -393.5 \text{ KJ/mol} && (\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2) \\ \Delta H^\circ_{\text{form}}(\text{H}_2\text{O}) &= -285.8 \text{ KJ/mol} && (\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}) \\ S^\circ(\text{CO}_2) &= 213.6 \text{ J/mol}\times\text{K} \\ S^\circ(\text{H}_2\text{O}) &= 69.96 \text{ J/mol}\times\text{K} \\ S^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) &= 229.5 \text{ J/mol}\times\text{K} \end{aligned}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{C} + 3\text{H}_2 & & 84.68 \\ 2\text{C} + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 & & -787 \\ 3\text{H}_2 + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} & & -857.4 \end{array}$$



$$\Delta S = (213.6 \times 2) + (69.96 \times 3) - 229.5 - 7/2(205.2) = -309.99 \text{ J/mol}\times\text{K} = -0.310 \text{ KJ/mol}\times\text{K}$$

$$\Delta G = -1559.7 - 298(-0.310) = -1467.32$$

$\Delta G < 0 \rightarrow$ è spontanea!



Per calcolare $\Delta S_{\text{ambiente}}$ bisogna calcolare $\Delta H_{\text{система}}$ cioè ΔH_r^0 .

$$\Delta H_r^0 = [2 \times \Delta H_f^0(\text{NH}_3)] - [3 \times \Delta H_f^0(\text{H}_2) + \Delta H_f^0(\text{N}_2)] = -91.8 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{\text{ambiente}}^0 = -\frac{\Delta H_r^0}{T} = -\frac{-91.8 \times 1000}{298.15} = 308 \text{ J/K}$$

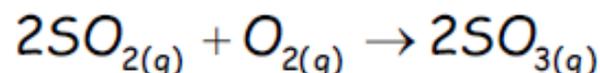
Quindi:

$$\Delta S_{\text{Universo}}^0 = \Delta S_{\text{система}}^0 + \Delta S_{\text{ambiente}}^0 = -197 + 308 = 111 \text{ J/K}$$



$$\Delta S_{\text{Universo}}^0 > 0$$

Calcolo di ΔG_r^0 e della temperatura a cui una reazione diventa spontanea



$$\Delta H_r^0 = [2 \times \Delta H_f^0(SO_3)] - [2 \times \Delta H_f^0(SO_2) + \Delta H_f^0(O_2)] = -198.4 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_r^0 = [2 \times S_{SO_3}^0] - [2 \times S_{SO_2}^0 + S_{O_2}^0] = -187.9 \text{ J/K}$$

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0 = -198.4 - [298.15 \times -\frac{187.9}{1000}] = -146.1 \text{ kJ}$$

La reazione è spontanea a 25°C, ma sicuramente a temperature elevate lo sarà di meno...a quale temperatura la reazione non è più spontanea?

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{-198.4}{\frac{-187.9}{1000}} = 1055.9 \text{ K} = 782.7 \text{ °C}$$