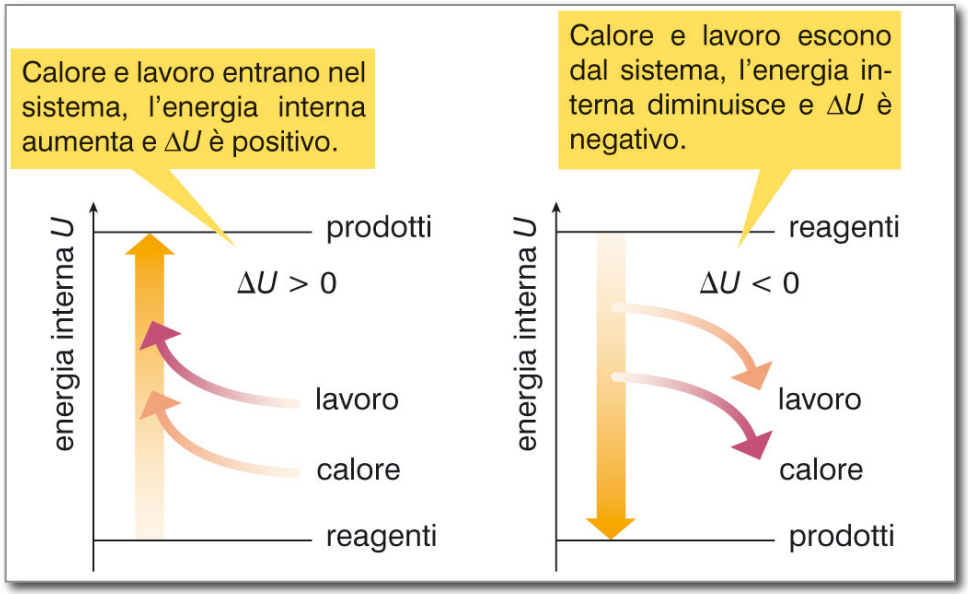
Il primo principio della termodinamica

Per convenzione, lavoro e calore sono negativi se determinano una riduzione dell'energia interna del sistema. Sono positivi se aumentano l'energia interna del sistema.



ZANICHELLI

ENTALPIA

In un sistema chimico, la variazione di entalpia ΔH è uguale al **calore q_p scambiato a pressione costante.**

$$q_p = \Delta H = H_{prodotti} - H_{reagenti}$$

L'entalpia è il "contenuto termico" di un sistema e riflette il numero e il tipo di legami chimici delle sue molecole.

ZANICHELLI

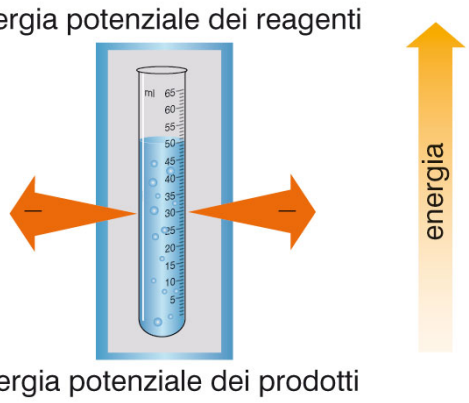
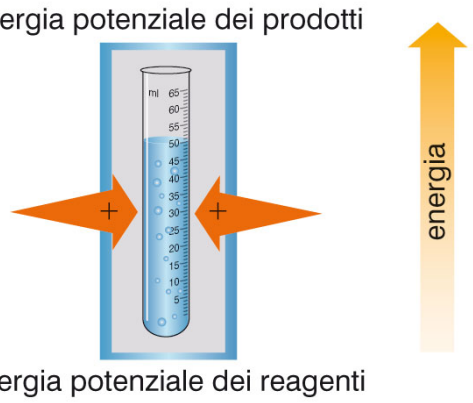
Reazioni esotermiche ed endotermiche

$$\Delta H = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}}$$

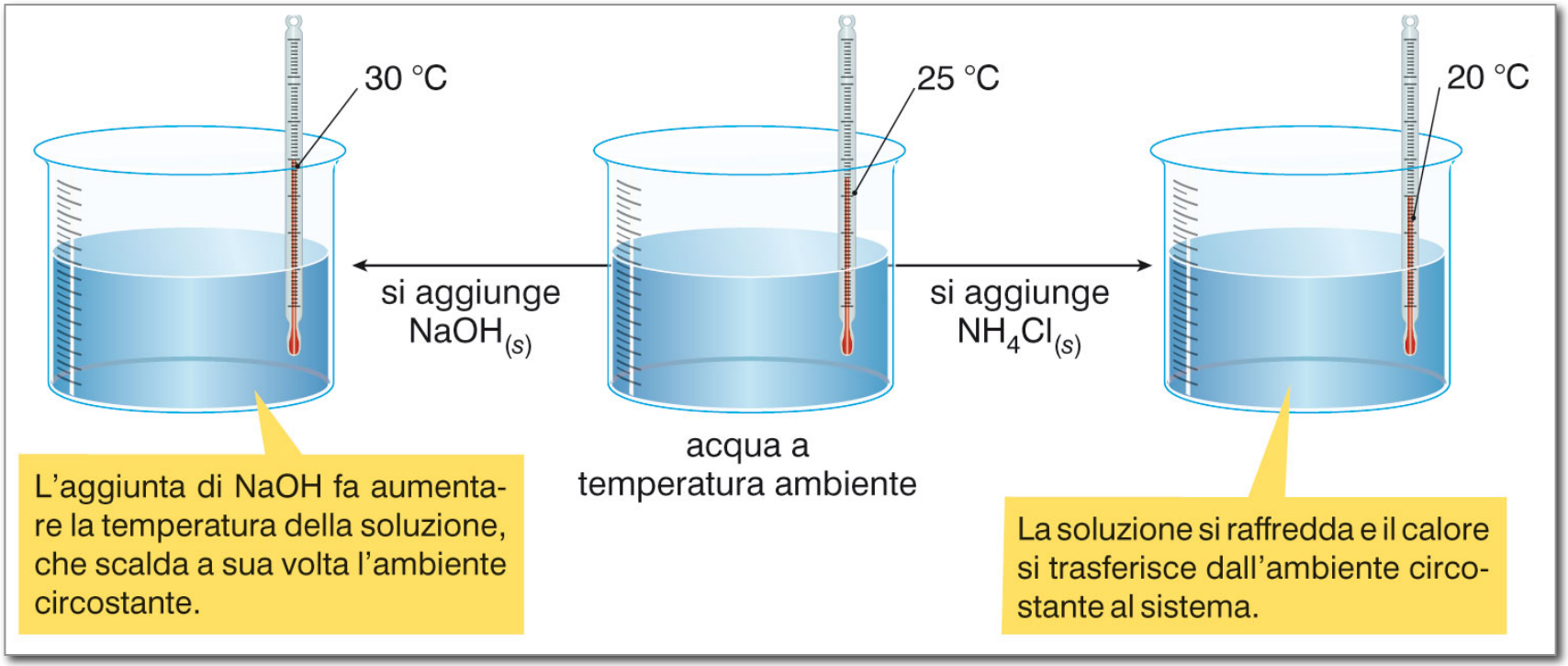
Considerando un sistema di reazione chiuso a temperatura e pressione costanti, si possono avere due casi:

$\Delta H < 0$, i prodotti hanno meno entalpia dei reagenti: la reazione è **esotermica** in quanto, durante il suo svolgimento, riversa il "surplus" di energia verso l'ambiente sotto forma di calore.

$\Delta H > 0$, i prodotti hanno più entalpia dei reagenti: la reazione è **endotermica** in quanto, durante il suo svolgimento, assorbe la differenza di energia sotto forma di calore dall'ambiente.

Reazioni esotermiche	Reazioni endotermiche
Si formano molecole più stabili con legami più forti.	Si formano molecole meno stabili con legami più deboli.
L'energia potenziale del sistema diminuisce e si produce calore, che si trasferisce nell'ambiente.	L'energia potenziale del sistema aumenta a spese del calore assorbito dall'ambiente.
	

Esempi



ZANICHELLI

Secondo principio della termodinamica

Il primo principio della termodinamica non vieta che una data forma di energia possa trasformarsi integralmente in un'altra e viceversa, indefinitamente, né che il calore possa passare da un oggetto freddo ad uno caldo. Eppure si sa per esperienza che non è possibile trasformare una certa quantità di energia termica in energia meccanica con un rendimento del 100%, né è possibile che spontaneamente un oggetto caldo si riscaldi a scapito di un oggetto freddo, facendolo diventare ancora più freddo. Questi fenomeni non si verificano spontaneamente in natura e questo fatto è sancito dal **secondo principio della termodinamica**.

Tale principio riconosce una sostanziale asimmetria nelle varie forme di energia, una sorta di scala qualitativa: da un lato, le forme di energia di alta qualità, più ordinate, come l'energia gravitazionale e quella elettromagnetica, che possono essere integralmente utilizzate per compiere lavoro, e dall'altro, l'energia termica, la forma di energia più disordinata, che può solo parzialmente essere impiegata per compiere lavoro utile.

A differenza della materia, l'energia non è completamente riciclabile: una volta che si sia trasformata da una forma nobile a una più degradata, questa non può essere integralmente riutilizzata per trasformarsi di nuovo in forma nobile: una parte rimane nella forma più degradata, cioè sotto forma di energia termica.

Una possibile enunciazione del secondo principio è che l'energia dell'universo tende progressivamente a degradare la sua qualità divenendo sempre meno disponibile per compiere nuovo lavoro.

Si noti che il principio non afferma che non si realizzino processi spontanei in grado di creare ordine in un certo sistema, ma solo che è impossibile che tali processi abbiano come **risultato netto** quello di produrre ordine nell'universo.

Secondo principio - Entropia

La qualità dell'energia è misurata dall'**ENTROPIA**. L'entropia è, grossomodo, una misura della "qualità" dell'energia, nel senso che quanto **più bassa è l'entropia** tanto **più alta è la qualità dell'energia**.

Qualunque trasformazione spontanea è accompagnata da un aumento dell'**ENTROPIA** dell'universo (enunciato di Clausius).

Il secondo principio della termodinamica

In generale, una qualsiasi trasformazione chimica o fisica **spontanea** è caratterizzata da:

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

La quantità di disordine, o S, nell'universo aumenta sempre, qualunque cosa accada.

Secondo vincolo imposto dalla natura alle trasformazioni:

Possono verificarsi spontaneamente soltanto quei cambiamenti che aumentano il grado di dispersione dell'energia dell'universo.

ZANICHELLI

Primo e secondo principio

- $\Delta U_{\text{universo}} \cong \Delta H_{\text{sist}} + \Delta H_{\text{amb}} = 0$ (1° principio)

L'energia non può essere creata né distrutta.

- $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}} > 0$ (2° principio)

Il grado di "disordine" dell'energia tende ad aumentare.

ZANICHELLI

ENERGIA LIBERA

L'energia libera *G* è una grandezza termodinamica che dipende dall'entalpia, dalla temperatura assoluta e dall'entropia del sistema:

$$G = H - TS$$

G è una misura dell'energia immagazzinata in modo ordinato e quindi libera di compiere lavoro.

ZANICHELLI

Variazione di energia libera

Durante una reazione a temperatura e pressione costanti si ha una variazione dell'energia libera espressa dalla relazione:

$$\Delta G_{sist} = \Delta H_{sist} - T\Delta S_{sist}$$

ΔS_{sist} è la misura della variazione del grado di disordine del sistema

ΔH_{sist} è la misura della variazione del contenuto energetico del sistema

ΔG_{sist} è la misura della spontaneità della trasformazione del sistema

ZANICHELLI

L'energia libera incorpora in sé il primo e il secondo principio

$$\Delta S_{universo} = -\Delta G_{sist}/T > 0 \text{ (1° e 2° principio)}$$

Una reazione procederà spontaneamente nel verso in cui l'energia libera diminuisce, perché in tal caso essa si accompagna ad un aumento dell'S dell'universo

Quando il sistema ha raggiunto il suo minimo di G, $\Delta G_{sist} = 0$, coincidente con il massimo valore di S dell'universo per quelle condizioni, la reazione non tenderà a procedere oltre e avrà raggiunto l'equilibrio termodinamico

ZANICHELLI

La spontaneità di un processo dipende dall'entalpia e dall'entropia

TABELLA 1.4 Variazione della spontaneità di una reazione (segno di ΔG) rispetto ai segni di ΔH e di ΔS

ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
−	+	La reazione è favorita sia dal punto di vista dell'entalpia (è esotermica) sia da quello dell'entropia. È spontanea (esoergonica) a tutte le temperature.
−	−	La reazione è favorita dal punto di vista dell'entalpia, ma non da quello dell'entropia. È spontanea unicamente a temperature *inferiori* a $T = \Delta H/\Delta S$.
+	+	La reazione è sfavorita dal punto di vista dell'entalpia (è endotermica), ma favorita dal punto di vista dell'entropia. È spontanea unicamente a temperature *superiori* a $T = \Delta H/\Delta S$.
+	−	La reazione è sfavorita sia dal punto di vista dell'entalpia sia da quello dell'entropia. Non è spontanea (endoergonica) a tutte le temperature.

Esempi di calcoli

SAMPLE CALCULATION 1-1

The enthalpy and entropy of the initial and final states of a reacting system are shown in the table.

	H ($J \cdot mol^{-1}$)	S ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
Initial state (before reaction)	54,000	22
Final state (after reaction)	60,000	43

a. Calculate the change in enthalpy and change in entropy for the reaction.

b. Calculate the change in free energy for the reaction when the temperature is 4°C. Is the reaction spontaneous?

c. Is the reaction spontaneous at 37°C?

a. $\Delta H = H_{final} - H_{initial} = 60{,}000\ J \cdot mol^{-1} - 54{,}000\ J \cdot mol^{-1} = 6000\ J \cdot mol^{-1}$

$\Delta S = S_{final} - S_{initial} = \Delta S = 43\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} - 22\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
$= 21\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

b. First, convert temperature from °C to K: $4 + 273 = 277$ K. Then use Eq. 1-11.

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

$$\Delta G = (6000\ J \cdot mol^{-1}) - (277\ K)(21\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$$
$$= 6000\ J \cdot mol^{-1} - 5817\ J \cdot mol^{-1} = 183\ J \cdot mol^{-1}$$

The value for ΔG is greater than zero, so this is an endergonic (nonspontaneous) reaction at 4°C.

c. Convert temperature from °C to K: $37 + 273 = 310$ K.

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

$$\Delta G = (6000\ J \cdot mol^{-1}) - (310\ K)(21\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$$
$$= 6000\ J \cdot mol^{-1} - 6510\ J \cdot mol^{-1} = -510\ J \cdot mol^{-1}$$

The value for ΔG is less than zero, so the reaction is spontaneous (exergonic) at 37°C.

Termodinamica

Punto di verifica:

- Definite che cos'è un sistema termodinamico e il suo ambiente

- Riassumete la relazione tra energia (U), calore (q) e lavoro (w).
Enunciate il primo e il secondo principio della termodinamica.

- Definite l'entalpia, l'entropia e l'energia libera di un sistema.

- Spiegate perché le variazioni di entalpia (ΔH) e di entropia (ΔS) determinano la spontaneità di un processo.