

## Capitolo n° 1

# TERMODINAMICA

# 1. RICHIAMI SU ARGOMENTI DEI PRECEDENTI ANNI DI CORSO

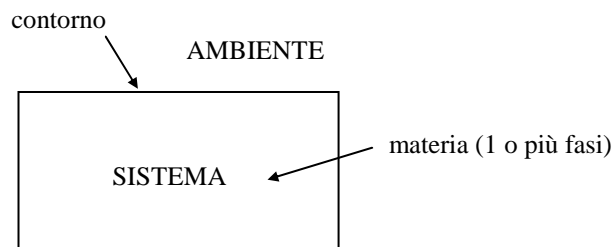
## 1.1 - La termodinamica chimica

La Termodinamica è una branca della Fisica che studia i sistemi e le loro trasformazioni; comprende un certo numero di postulati e di principi, per mezzo dei quali è possibile studiare quantitativamente un gran numero di fenomeni: i processi metallurgici, l'evoluzione stellare, le reazioni chimiche, ecc.

La Termodinamica chimica che si studia nella Chimica fisica è quella parte di Termodinamica che studia in modo specifico i sistemi chimici: equilibri chimici, processi impiantistici di separazione, ecc. La Termodinamica chimica è quindi una disciplina "trasversale" che fornisce gli strumenti teorici per la comprensione di varie discipline chimiche: l'analisi chimica, l'impiantistica chimica, ecc. cioè in tutti quei fenomeni dove si verificano delle trasformazioni.

Un concetto fondamentale della Termodinamica chimica è quello di "sistema": un sistema è qualsiasi porzione percettibile di materia, distinguibile dall'ambiente esterno, il cui stato è caratterizzato da un certo numero di variabili fisiche, misurabili direttamente; "percettibile" significa che il sistema deve contenere una certa quantità di materia, in modo che sia possibile misurare grandezze macroscopiche: 3 molecole di acqua non costituiscono un sistema ma al contrario 1 mole di acqua (circa 18 g) sono un sistema.

Al contrario l'ambiente è tutto ciò che sta all'esterno del sistema e che lo circonda; la superficie (non sempre definibile e visibile con precisione) di separazione tra sistema ed ambiente è detta contorno. Ogni sistema può inoltre contenere una o più fasi fisiche



I sistemi si possono classificare in varie tipologie a seconda dei possibili scambi tra sistema ed ambiente circostante, che possono avvenire attraverso il contorno:

- sistema aperto: può scambiare con l'ambiente sia materia che energia (di solito calore e lavoro): il calore è l'energia termica posseduta dal sistema; il lavoro è l'energia (meccanica, elettrica, ecc.) che si produce quando una forza agisce nello spazio
- sistema chiuso: può scambiare energia ma non materia
- sistema isolato non può scambiare né materia né energia. L'unico sistema veramente isolato è l'intero universo

Ogni sistema è caratterizzato da proprietà macroscopiche che vengono rappresentate da grandezze, che possono essere di due tipi:

- proprietà intensive: non dipendono dalla grandezza di ogni fase, come la temperatura e la pressione
- proprietà estensive: dipendono dalla grandezza della fase, cioè dalla sua "estensione", come la massa e il volume; se vi sono più fasi il valore totale della grandezza estensiva del sistema è la somma dei valori delle singole fasi, cioè le grandezze estensive sono additive.

Per decidere se una grandezza è estensiva o intensiva basta immaginare di dividere il sistema in due parti uguali: se la proprietà è intensiva conserva nelle due parti lo stesso valore, mentre se è estensiva si dimezza. Per es. consideriamo un cilindro chiuso pieno di gas: se lo dividiamo a metà, la sua densità non cambia (proprietà intensiva), mentre il volume si dimezza (proprietà estensiva).

Le proprietà intensive riferite ad una quantità unitaria di materia sono dette specifiche e diventano ovviamente intensive: per es. il volume ( $m^3$ ) è estensivo, il volume specifico (volume dell'unità di massa -  $m^3/kg$ ) è invece intensivo.

Infine la descrizione di un sistema termodinamico viene detta "specificazione" del suo stato: poiché la Termodinamica classica, come quella chimica, si occupa solo di proprietà macroscopiche, un sistema viene completamente rappresentato solo da grandezze macroscopiche che rappresentano delle funzioni di stato (volume, energia, entropia, ecc.) il cui valore dipende da altre grandezze macroscopiche dette variabili di stato (temperatura, pressione, composizione), anche se non vi è una distinzione netta tra funzioni e variabili di stato (per es. il volume può essere entrambe). I sistemi sono soggetti a trasformazioni, in cui cambiano i valori delle variabili e delle funzioni di stato: queste grandezze sono dette di stato perché dipendono solo dallo stato iniziale e dallo stato finale del sistema e non dal cammino percorso nella trasformazione.

## 1.2 - L'equilibrio chimico

Nello studio della termodinamica chimica i sistemi più studiati sono le reazioni chimiche di equilibrio, come genericamente viene indicato di seguito:



Si tratta di reazioni reversibili (quasi tutte le reazioni, in determinate condizioni possono essere reversibili), ovvero di equilibri dinamici: quando si è stabilito spontaneamente l'equilibrio, la velocità della reazione  $v_1$  verso i prodotti è uguale alla velocità della reazione inversa, di ritorno verso i reagenti; apparentemente non accade più nulla, cioè non varia più la concentrazione di reagenti e prodotti ma in realtà le due reazioni opposte avvengono con la stessa velocità nei due sensi; da qui il concetto molto importante di equilibrio dinamico.

Si possono studiare con analogo formalismo matematico svariati equilibri: le dissociazioni acido-base, la solubilità, le redox, la complessazione, la decomposizione termica, la ripartizione tra solventi, ecc. In tutti i casi, per ogni equilibrio, si può definire una costante di equilibrio, espressa dalla legge dell'azione di massa (o di Guldberg e Waage):

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \text{per gli equilibri in soluzione, dove compaiono le concentrazioni molari}$$

$$K = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad \text{per gli equilibri tra gas, dove compaiono le pressioni parziali}$$

La costante di equilibrio  $K$  è una vera costante termodinamica e dipende solo dalla temperatura: l'equilibrio si stabilisce spontaneamente e ad ogni temperatura si posiziona in modo da rispettare il valore di  $K$ . La  $K$  di equilibrio ha anche un immediato significato qualitativo:

- per valori di  $K$  piccoli l'equilibrio è spostato a sinistra (verso i reagenti)
- per valori di  $K$  grandi l'equilibrio è spostato verso destra (verso i reagenti)

Naturalmente variando la temperatura varierà anche la  $K$  e quindi la reazione chimica troverà un nuovo punto di equilibrio ma lo studio di tali variazioni deve essere fatto ricorrendo alla variazione di energia libera di Gibbs, una particolare funzione di stato.

La legge dell'azione di massa si può applicare a qualsiasi processo di equilibrio: dissociazione di elettroliti deboli (acidi e basi deboli, solubilità dei sali), precipitazione, complessazione, redox, equilibri in fase gassosa, ecc. Sempre in questi casi vale il concetto di equilibrio dinamico.

## 1.3 - Lo spostamento degli equilibri

Moltissime reazioni chimiche, in opportune condizioni, si possono considerare degli equilibri dinamici, cioè delle reazioni reversibili. Molti di questi equilibri vengono applicati nella tecnologia chimica: per es. in Chimica industriale, si utilizzano molti equilibri per trasformare le materie prime nei vari prodotti commerciali; altri equilibri (per es. le separazioni cromatografiche) vengono utilizzate in Analisi chimica a scopi analitici e di separazione, ecc. Limitandosi agli equilibri chimici applicati alla Chimica industriale, è interessante studiare le condizioni che permettono di rendere massima la resa del processo chimico, che spostano cioè il più possibile l'equilibrio verso i prodotti, condizione che di solito viene ricercata industrialmente per esigenze di costo del processo, in quanto in tal modo si ha un migliore sfruttamento dei reagenti. Lo studio di un equilibrio può essere realizzato a due livelli:

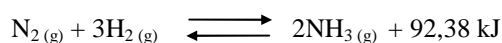
- qualitativo, indicando semplicemente la direzione di spostamento dell'equilibrio in seguito a sollecitazioni esterne
- quantitativo, tramite il calcolo delle opportune funzioni di stato termodinamiche, principalmente l'energia libera.

Occorre inoltre precisare che lo studio di un equilibrio prevede sempre di considerare due aspetti:

- la termodinamica dell'equilibrio, cioè lo studio dell'influenza di quei parametri (temperatura, pressione, concentrazione, ecc.) che permettono lo spostamento dell'equilibrio stesso
- la cinetica dell'equilibrio, cioè la velocità con la quale si giunge all'equilibrio; infatti un equilibrio che dal punto di vista termodinamico fosse molto spostato verso i prodotti (alta resa) ma cinematicamente lento non sarebbe utilizzabile industrialmente perché richiederebbe tempi lunghi per raggiungere la favorevole condizione di equilibrio sopra citata.

Lo spostamento di un equilibrio può essere previsto ricorrendo al principio dell'equilibrio mobile di Le Chatellier, dedotto da osservazioni sperimentali e successivamente confermato dalla Termodinamica: "l'equilibrio si stabilisce spontaneamente; intervenendo dall'esterno e turbando la situazione di equilibrio, il processo chimico cerca di ripristinare la situazione precedente, spostandosi da quella parte che permette di compensare la variazione introdotta".

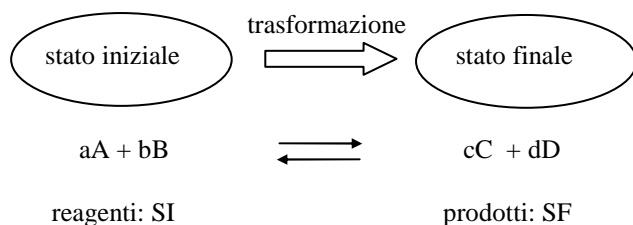
La discussione qualitativa dello spostamento di un equilibrio, come quello indicato di seguito, prevede l'esame dei seguenti parametri termodinamici:



- temperatura: essendo l'equilibrio esotermico, un aumento di temperatura lo farà retrocedere verso i reagenti, cioè la sintesi di  $\text{NH}_3$  è favorita (termodinamicamente) da basse temperature; infatti, secondo Le Chatellier, la somministrazione di calore necessaria per innalzare la temperatura, deve essere "consumata" e quindi l'equilibrio reagisce alla variazione introdotta dall'esterno spostandosi dalla parte che richiede l'assorbimento del calore in eccesso, cioè retrocede. Ma la temperatura influenza anche la cinetica di reazione: la velocità diminuisce al diminuire della temperatura e quindi, industrialmente, per evitare di avere velocità di reazione troppo basse, occorrerà trovare una temperatura di compromesso tra spostamento dell'equilibrio (e quindi resa) e velocità di reazione; infatti tale processo viene realizzato a  $450\text{-}500^\circ$  (quindi valori di temperatura non molto bassi!)
- pressione: ha effetto solo su equilibri che si stabiliscono in fase gassosa e tra questi solo quando vi è variazione di volume (cioè del numero totale di moli) tra reagenti e prodotti; nell'esempio considerato, la sintesi di ammoniaca implica una diminuzione di volume e quindi sarà favorita da alte pressioni: infatti, industrialmente, si lavora nei vari processi tra 200 e 1000 atm
- concentrazione: un equilibrio viene spostato verso i prodotti introducendo un eccesso di reagenti o, viceversa, sottraendo uno dei prodotti man mano che si forma.

#### 1.4 - Le funzioni di stato

La Termodinamica studia l'evoluzione dei sistemi; in particolare la Termodinamica chimica studia l'evoluzione di quei particolari sistemi costituiti dagli equilibri chimici, allo scopo di ricavare le condizioni migliori per il loro spostamento. In questo particolare caso, l'evoluzione ovvero la trasformazione dallo stato iniziale (SI) ad uno finale (SF) coincide nella trasformazione da reagenti a prodotti.



Per effetto di questa trasformazione si modificano le grandezze che definiscono il sistema ed in particolare le funzioni di stato, grandezze termodinamiche non misurabili in valore assoluto ma solo come variazione (stato finale - stato iniziale): infatti vengono espresse come variazione  $\Delta$  tra il valore della funzione nello stato finale meno il valore della funzione nello stato iniziale; in questo senso le funzioni di stato descrivono completamente il comportamento del sistema. Inoltre tutte le funzioni di stato dipendono solo dallo SI e dallo SF della trasformazione mentre non dipendono dal cammino percorso.

Verranno qui richiamate le principali funzioni di stato importanti nella termodinamica chimica.

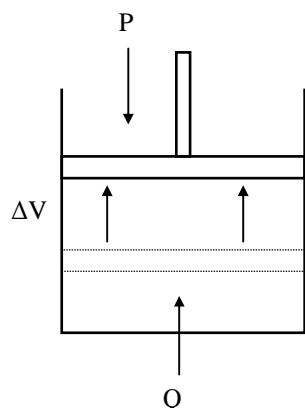
##### 1.4.1 - Energia interna

Deriva dal 1° principio della termodinamica: vari lavori sperimentali (Hess, Joule, ecc.) che studiavano le trasformazioni fisiche indicavano che nella trasformazione reciproca delle energie (meccanica, termica, elettrica, ecc.), l'energia totale venisse conservata. Inoltre una quantità fissa di lavoro si trasformava in una quantità fissa di calore:  $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$ ; questa eguaglianza rappresenta l'equivalente meccanico del calore.

Da queste considerazioni derivava appunto l'enunciato del 1° principio, che afferma la conservazione dell'energia totale: "In un sistema isolato l'energia totale rimane costante, ovvero l'energia dell'universo (che può essere considerato un sistema isolato) rimane costante" e ciò implica che l'energia non può essere né creata né distrutta ma solo trasformata.

La quantità totale di energia posseduta da un sistema isolato viene definita energia interna  $U$  del sistema: se in questo sistema avviene una trasformazione che ne consuma una parte, deve comparirne qualche altra forma, ottenuta per conversione dalla prima.

Consideriamo ora un sistema chiuso come ad esempio un cilindro chiuso da un pistone mobile, libero di sollevarsi, contenente un gas ideale e supponiamo di fornirgli il calore  $Q$  dall'esterno a pressione costante (trasformazione isobara): ciò implica che il pistone deve essere libero di sollevarsi perché se fosse bloccato allora il processo avverrebbe a volume costante (trasformazione isocora), in quanto il gas non potrebbe espandersi in seguito al riscaldamento.



Il calore  $Q$  assorbito dall'ambiente viene utilizzato dal gas in parte per aumentare la propria energia interna (che per un gas coincide con l'energia cinetica delle proprie particelle) cioè per aumentare il  $\Delta U$  ed in parte per produrre lavoro meccanico  $L$ , che in questo caso consiste nel sollevamento del pistone.

Scrivendo quanto detto in forma di equazione si ha la formulazione matematica del 1° principio della Termodinamica (conservazione dell'energia totale):

$$Q = \Delta U + L \quad \text{ovvero} \quad \Delta U = Q - L$$

Prove sperimentali evidenziano che per quantità diverse di  $Q$  e  $L$ , la quantità  $(Q-L)$  rimane costante: ciò indica che  $\Delta U$  è una funzione di stato perché non dipende dal cammino percorso. Effettuando una trasformazione ciclica, in cui stato iniziale e finale coincidono, allora si ha che  $\Delta U = 0$  perché SI e SF coincidono

Il sistema è costituito dal pistone, l'ambiente è la zona circostante: all'interno del sistema e dell'ambiente varia l'energia (infatti il calore  $Q$  passa dall'ambiente al sistema) ma considerando ambiente + sistema l'energia totale rimane costante, soltanto si trasforma, a conferma della validità del 1° principio.

Nell'esempio considerato si ha che il lavoro meccanico  $L$  è pari a  $L = P \cdot \Delta V$  perché si manifesta tramite il sollevamento del pistone contro la pressione  $P$  esercitata sul gas, che rimane costante (trasformazione isobara). Quindi il 1° principio può anche essere scritto nel modo seguente:

$$Q = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

L'espressione precedente del 1° principio contiene grandezze macroscopiche: il calore  $Q$  viene fornito in tempi brevi ed il sistema non è mai all'equilibrio durante la trasformazione ma l'equilibrio viene raggiunto solo alla fine. La trasformazione stessa è irreversibile (non equilibrio = trasformazione spontanea = irreversibile).

Se invece il calore venisse fornito in quantità infinitesima ( $dQ$ ) in un tempo molto lungo allora il sistema sarebbe all'equilibrio in ogni istante anche durante la trasformazione cioè la trasformazione sarebbe in ogni momento reversibile, potendo tornare all'istante precedente (equilibrio = trasformazione non spontanea = reversibile). In questo caso il 1° principio si può scrivere nel seguente modo:

$$dQ = dU + dL \quad \text{ovvero} \quad dQ = dU + P \cdot dV$$

Il simbolo "d" significa variazione infinitesime cioè "derivata" in senso matematico e quindi tale espressione costituisce una equazione differenziale.

### 1.4.2 - Entalpia

Consideriamo ancora il sistema illustrato in precedenza: un cilindro chiuso da un pistone mobile contenente un gas ideale, supponiamo di fornire il calore a pressione costante, ovvero di effettuare una trasformazione isobara: per il 1° principio si avrà:

$$Q = \Delta U + L = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

dove  $P \cdot \Delta V$  è il lavoro meccanico compiuto dal sistema; se indichiamo con 1 lo stato iniziale e con 2 quello finale, l'espressione si può anche scrivere nel modo seguente:

$$Q = (U_2 - U_1) + P \cdot (V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + P \cdot V_2 - P \cdot V_1$$

$$Q = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1)$$

Vista l'equazione precedente, è conveniente introdurre una nuova funzione di stato termodinamica, definita come  $H = U + P \cdot V$ , detta entalpia e quindi:

$$Q = H_2 - H_1 = \Delta H \quad \Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V \quad \text{espressione del 1° principio}$$

Come si vede il calore scambiato in una trasformazione isobara (cioè a  $P$  costante) coincide con la variazione di entalpia del sistema. Saranno ora analizzati alcuni casi importanti di applicazione dell'entalpia.

### 1.4.2.1 - Entalpia di reazione

Di solito gli equilibri chimici (che sono dei particolari sistemi in cui la trasformazione si identifica col passaggio da reagenti a prodotti e viceversa) si stabiliscono a pressione costante, quindi la trasformazione del sistema dallo SI (reagenti) allo SF (prodotti) è una trasformazione isobara. In questo caso  $Q = \Delta H$  dove  $Q$  è il calore scambiato durante la reazione: si tratta quindi del calore di reazione, detto anche tonalità termica della reazione stessa che, visto il 1° principio, coincide con l'entalpia di reazione.

Il calore di reazione ovvero l'entalpia di reazione di una reazione chimica consente di distinguere le reazioni in:

- reazioni esotermiche dove si ha liberazione di calore, indicato convenzionalmente con  $+Q$  a cui corrisponde un  $-\Delta H$  in quanto l'emissione di calore impoverisce il contenuto energetico del sistema. La differenza dei segni si giustifica in questo modo: se un ipotetico osservatore della trasformazione si mette nell'ambiente, cioè all'esterno del sistema, "vede" il calore liberato dalla reazione venire verso di sé e quindi si considera  $+Q$ ; se al contrario l'osservatore si trova nel sistema "vede" il calore uscire dallo stesso e quindi si perde una parte dell'entalpia, con un  $-\Delta H$
- reazioni endotermiche dove si ha assorbimento di calore, indicato con  $-Q$  e quindi  $+\Delta H$ .

Poiché  $H$  è una funzione di stato si ha per una reazione chimica:

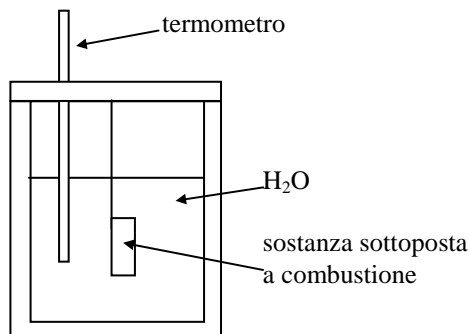
$$\Delta H = \sum H_{\text{prodotti}} - \sum H_{\text{reagenti}}$$

Dato che le entalpie di reazione dipendono dalle condizioni nelle quali la reazione avviene, sono state definite delle particolari condizioni di riferimento, dette condizioni standard c.s. (o stato standard): lo stato standard di ogni elemento o composto è quello corrispondente alla forma fisicamente stabile a 101.325 Pa (1 atm) e 298 K (25°C); se la sostanza è solida occorre anche specificare la forma cristallina normalmente presente in tali condizioni. In questo caso si ha l'entalpia standard di reazione, indicata con  $\Delta H^\circ$ ; per esempio la conversione di 1 mole di CO a c.s. produce:



significa che la reazione, esotermica a causa del segno (-), a c.s. (25°C e 1 atm) libera 283,0 kJ.

I calori, ovvero le entalpie, delle reazioni di combustione possono in vari casi essere misurati sperimentalmente con un apparecchio: il calorimetro. Nello schema è rappresentato il calorimetro per solidi e liquidi.

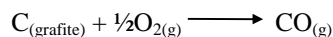


È un apparecchio isolato termicamente dall'esterno, che contiene una massa nota di acqua, all'interno della quale è immerso un termometro. Una quantità nota di sostanza viene sottoposta a combustione con  $\text{O}_2$  puro all'interno di un recipiente chiuso immerso nell'acqua. Il calore di combustione prodotto scalda la massa di acqua: dall'innalzamento di temperatura, con una apposita formula, si risale alla quantità di calore sviluppato nella combustione e quindi all'entalpia della reazione stessa.

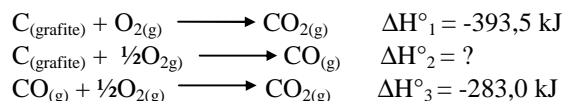
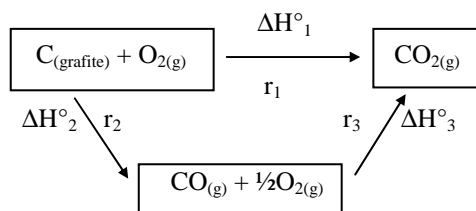
### 1.4.2.2 - La legge di Hess

Anche il  $\Delta H^\circ$  è una funzione di stato, cioè dipende soltanto dallo stato finale ed iniziale della trasformazione, in questo caso la reazione chimica; ne consegue che se gli stessi reagenti e prodotti possono essere legati attraverso reazioni diverse, il  $\Delta H^\circ$  totale sarà sempre lo stesso. Ciò viene espresso dalla legge di Hess, che è alla base di tutta la termochimica e che può essere enunciata nel modo seguente: “Il calore scambiato in una reazione a pressione costante è indipendente dalle reazioni intermedie ma dipende solo dallo stato iniziale e finale di reagenti e prodotti”. La legge di Hess trova applicazione nel calcolo di  $\Delta H^\circ$  (a c.s.) che non sono misurabili sperimentalmente con un calorimetro.

Per esempio nella reazione:



il  $\Delta H^\circ$  di reazione non si può misurare, perché la reazione è sempre accompagnata dalla produzione di  $CO_2$ , essendo il CO un intermedio. La legge di Hess consente di combinare i  $\Delta H^\circ$  di singoli processi che sommati algebricamente diano il processo complessivo:



Dalla legge di Hess, essendo  $\Delta H^\circ$  una funzione di stato:

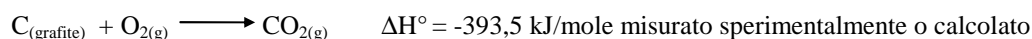
$$\begin{array}{l} r_1 = r_2 + r_3 \quad \text{come reazioni chimiche} \\ \Delta H^\circ_1 = \Delta H^\circ_2 + \Delta H^\circ_3 \quad \text{come entalpie, da cui:} \\ \Delta H^\circ_2 = \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_3 \end{array}$$

sostituendo i valori numerici si ottiene:

$$\Delta H^\circ_2 = -393,5 - (-283,0) = -110,5 \text{ kJ} \quad \text{entalpia di reazione per la produzione di CO.}$$

### 1.4.2.3 – Entalpia molare standard di formazione

Poiché i  $\Delta H^\circ$  di reazione sono combinabili tra loro, misurando sperimentalmente un piccolo numero di  $\Delta H^\circ$  di reazione si può valutare, mediante la legge di Hess, anche il  $\Delta H^\circ$  di reazioni correlate con le precedenti. Sono state misurate le entalpie molari standard di formazione indicate con  $H^\circ_f$  che vengono quindi utilizzate per i calcoli termodinamici sulle reazioni chimiche. L'entalpia standard di formazione  $H^\circ_f$  per una certa molecola chimica è il  $\Delta H^\circ$  della reazione in cui un 1 mole di composto puro si forma dai suoi elementi, che si trovano alle c.s. e nel loro stato più stabile; occorre anche specificare lo stato allotropico e lo stato fisico più stabili. Per esempio:



$$\Delta H^\circ = \sum H^\circ_{\text{prodotti}} - \sum H^\circ_{\text{reagenti}}$$

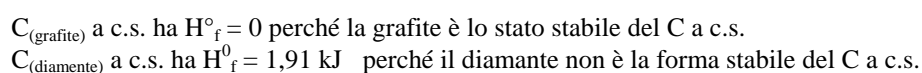
$$\Delta H^\circ = H^\circ_{fCO_2} - (H^\circ_{C_{\text{grafite}}} + H^\circ_{O_{2\text{gas}}})$$

ma, ovviamente, le entalpie standard di formazione degli elementi  $C_{\text{grafite}}$  e  $O_{2\text{gas}}$  sono uguali a zero (sono già elementi!) per cui si ha:

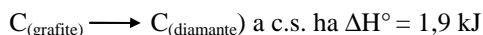
$$\Delta H^\circ = H^\circ_{fCO_2}$$

cioè il calore di reazione della reazione di formazione è l'entalpia standard di formazione di quella molecola. Lo stesso discorso si può fare per qualsiasi altra molecola formata dai propri elementi. Utilizzano la legge di Hess e misure calorimetriche sono stati dedotti molti valori di  $H^\circ_f$  che sono stati tabellati per i principali composti chimici e queste tabella sono utili per numerosi calcoli termodinamici. I valori tabellati sono misurati in kJ/mole e quindi nei calcoli termodinamici occorre tenere presente i coefficienti di reazione.

Gli elementi nel loro stato standard, nella loro forma più stabile, hanno  $H^\circ_f = 0$  mentre è diversa da zero se non sono nella loro forma più stabile. Così per esempio il C può esistere in 2 stati allotropici: la grafite ed il diamante:



La conversione della grafite in diamante:



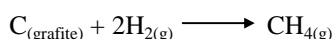
Il valore di  $H_f^\circ$  è una misura del contenuto di energia e quindi della stabilità di un composto: se un composto ha un  $H_f^\circ < 0$  rispetto ai suoi elementi puri, si può dire che è stabile rispetto ad essi; se, al contrario, ha un  $H_f^\circ > 0$  allora significa che è instabile e tenderà a decomporsi nei suoi elementi.

Naturalmente tutto ciò è vero solo dal punto di vista termodinamico ma nessuna indicazione viene data sulla cinetica di tale decomposizione: in molti casi la decomposizione è così lenta da non avvenire a condizioni ordinarie ed in assenza di fattori esterni (riscaldamento, catalizzatori, ecc.). Questa situazione, in cui un composto è instabile termodinamicamente ma stabile cineticamente (velocità di decomposizione trascurabile) è detta metastabilità ed è dovuta ad una grande energia di attivazione della reazione di decomposizione oppure alla forza dei legami del composto metastabile; sono di seguito riportati alcuni esempi:

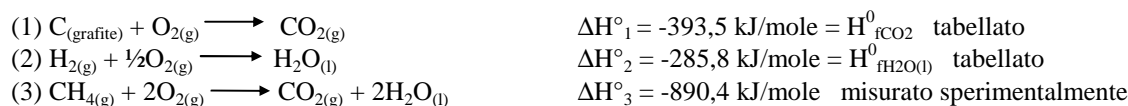


L'acetilene è metastabile: è un composto con reazione di formazione fortemente endotermica, che esiste a condizioni ordinarie ma si decompone in modo esplosivo per semplice attrito o per effetto di una scintilla elettrica. Anche il diamante è metastabile: si è formato miliardi di anni fa ad alte temperature e pressioni all'interno delle rocce fuse del mantello terrestre; poiché la struttura del diamante prevede il C legato a tetraedro con legami covalenti, il diamante, dopo la sua formazione, non si trasforma in grafite a condizioni ordinarie ma si trasforma in grafite e quindi brucia all'interno di una fiamma, dove il calore è sufficiente a rompere i legami covalenti del diamante.

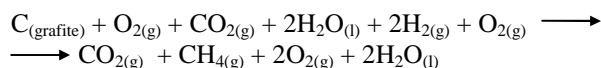
Non sempre è possibile la misura calorimetrica diretta del  $\Delta H^\circ$  di una reazione di formazione di un composto dagli elementi e quindi la valutazione di  $H_f^0$  per quel composto. Per esempio la reazione:



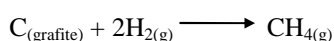
richiede condizioni di reazione molto severe (400-500°C) a cui è impossibile effettuare delle misure. Sfruttando la legge di Hess e l'additività algebrica delle  $H_f^\circ$ , combinando opportunamente processi con entalpie di formazione tabellate con l'entalpia di combustione del metano misurata sperimentalmente, si arriva a determinare il valore incognito:



Il problema si risolve sottraendo la reazione (3) dalla reazione (1) e sommando la reazione (2) moltiplicata per 2, per eliminare con i giusti coefficienti le molecole che non compaiono nella reazione studiata; sottrarre una reazione da un'altra significa scrivere la reazione scambiando reagenti con i prodotti e cambiare di segno al relativo  $\Delta H^\circ$ :



Grazie alla legge di Hess, la stessa combinazione algebrica che si compie sulle reazioni chimiche per ottenere una determinata reazione somma si può compiere anche con le relative entalpie standard di reazione. Semplificando i termini uguali delle reazioni somma si ottiene proprio la reazione cercata:



$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_3 + 2 \cdot \Delta H^\circ_2 = -393,5 + 890,4 - 2 \cdot 285,8 = -74,7 \text{ kJ} \text{ (kJ/mole poichè è riferito a 1 mole di } CH_4)$$

Tale valore, visto che è il  $\Delta H^\circ$  di una reazione di formazione a partire dagli elementi, sarà direttamente l' $H_f^0$  del composto, cioè l' $H_{fCH_4}^0$  che, viste le condizioni previste dalla reazione, non era possibile misurare per via calorimetrica. Poiché risulta un valore negativo, il  $CH_4$  sarà un composto stabile rispetto ai suoi elementi.



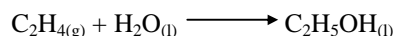
#### 1.4.2.4 - Entalpie di reazione da entalpie molari standard di formazione

L'entalpia di reazione rappresenta il calore scambiato in una reazione chimica che di solito avviene a P costante; si può misurare per via calorimetrica (ma spesso questa via non è facilmente praticabile) oppure si può calcolare dai valori di  $H_f^\circ$  tabellati per un certo numero di composti.

Riferendosi alle c.s., il  $\Delta H^\circ$  di una reazione si può calcolare a partire dagli  $H_f^\circ$  mediante la legge di Hess, che consente la combinazione algebrica dei valori di entalpia, essendo quest'ultima una funzione di stato:

$$\Delta H^\circ = \sum(n_i \cdot H_{fi(\text{prodotti})}^\circ) - \sum(n_i \cdot H_{fi(\text{reagenti})}^\circ)$$

La presenza dei coefficienti di reazione  $n_i$  di reagenti e prodotti è necessaria dimensionalmente: i valori di  $H_f^\circ$  sono infatti espressi in kJ/mole. Per esempio calcoliamo il calore di reazione per la seguente trasformazione:



Dalla tabella delle entalpie molari standard di formazione:

$$H_{f\text{C}_2\text{H}_4}^\circ = 41,8 \text{ kJ/mole}$$

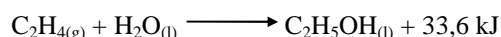
$$H_{f\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ = -285,85 \text{ kJ/mole}$$

$$H_{f\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})}^\circ = -277,65 \text{ kJ/mole}$$

$$\Delta H^\circ = \sum(n_i \cdot H_{fi(\text{prodotti})}^\circ) - \sum(n_i \cdot H_{fi(\text{reagenti})}^\circ)$$

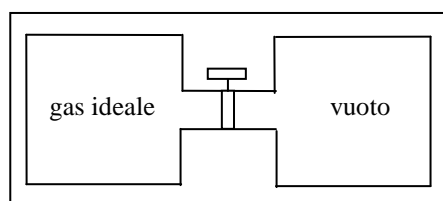
$$\Delta H^\circ = -277,65 - (41,8 - 285,85) = -33,6 \text{ kJ}$$

si tratta cioè di una reazione esotermica con una tonalità termica a pressione costante pari a 33,6 kJ. Quindi la reazione si può anche scrivere nel modo seguente:



#### 1.4.3 - Entropia

Deriva dal 2° principio della termodinamica; mentre il 1° principio afferma la conservazione dell'energia totale di un sistema, il 2° si occupa delle trasformazioni reciproche delle diverse forme di energia. Gli studi sulle macchine a vapore di Carnot e Clausius indicarono che nella trasformazione calore lavoro una parte dell'energia termica non veniva utilizzata e veniva sempre degradata come calore perso (il trasferimento di calore nella macchina implicava l'esistenza di due sorgenti, a diversa temperatura: il calore passava spontaneamente da quella più calda a quella più fredda)



Il 1° principio non dava spiegazione di questo fenomeno ed inoltre non è in grado di spiegare la spontaneità e l'irreversibilità di una serie di fenomeni come quello trattato di seguito.

Si consideri l'espansione di un gas ideale contro il vuoto, in un dispositivo perfettamente isolato come quello rappresentato a fianco (trasformazione adiabatica).

Il gas ideale è un modello teorico utile per discutere il comportamento degli aeriformi ma in realtà esistono gas reali; il gas ideale è un gas ipotetico in cui:

- le particelle sono prive di masse e quindi semplici punti geometrici
- sono nulle le interazioni attrattive e repulsive tra le particelle stesse

Aperto il rubinetto è ovvio che il gas si espanderebbe spontaneamente ed occuperebbe tutto lo spazio a disposizione; l'espansione continuerebbe fino alla condizione di equilibrio in cui la pressione nei due recipienti è la stessa. La trasformazione di questo sistema è stata spontanea ed irreversibile (il gas non torna centro indietro!). Questo semplice processo non può essere spiegato dal 1° principio in quanto le condizioni del sistema non mutano. Infatti:

$Q = \Delta U + L$  ma  $Q = 0$  perché la trasformazione è adiabatica e  $L = 0$  perché non ci sono organi meccanici in movimento; di conseguenza anche  $\Delta U = 0$  cioè in questo sistema non è cambiata nulla e non si riesce a giustificare la trasformazione avvenuta.

Il 2° principio introduce una nuova funzione di stato, detta entropia  $S$ , che potrà servire a definire lo stato di equilibrio di un sistema, espressa da:

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

dove  $Q$  è il calore scambiato durante la trasformazione e  $T$  è la temperatura assoluta a cui viene scambiato. L'entropia viene definita in modo tale che un suo aumento costituisce una misura dell'irreversibilità di un processo; si dice anche che  $S$  è una misura del grado di disordine del sistema

In un sistema isolato ( $Q = 0$ ,  $L = 0$ ) si ha che:

- $\Delta S = 0$  per tutti i processi reversibili (ovvero di equilibrio)
- $\Delta S > 0$  per tutti i processi irreversibili (e quindi spontanei in quanto provocano un aumento del disordine)

Utilizzando l'entropia  $S$  si può giustificare la trasformazione avvenuta: il gas si è espanso nel secondo recipiente spontaneamente ed in modo irreversibile perché, aumentando il volume a disposizione per il moto casuale delle particelle del gas, è aumentato il disordine del sistema, cioè  $\Delta S > 0$ ; tutti i processi che aumentano il disordine sono spontanei cioè irreversibili.

Da questo punto di vista, come afferma il 2° principio, "Nell'universo l'entropia è in continuo aumento", in quanto sede di processi spontanei, che portano ad un inevitabile "consumo" dell'energia esistente e ad un altrettanto inevitabile aumento del disordine.

Si può estendere il concetto a qualsiasi sistema, isolato o no, per il quale valgono le relazioni seguenti, che possono essere scritte sia in forma integrale che in forma differenziale:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad dS = \frac{dQ}{T} \quad \text{per i processi reversibili (all'equilibrio)}$$

$$\Delta S > \frac{Q}{T} \quad dS > \frac{dQ}{T} \quad \text{per i processi irreversibili (non all'equilibrio e quindi spontanei)}$$

L'entropia  $S$  ha le seguenti dimensioni: kJ/K oppure kJ/mole·K (per 1 mole di sostanza)

## 2. ENERGIA LIBERA

### 2.1 L'energia libera

Nello studio dei sistemi materiali che interessano i chimici, cioè gli equilibri chimici, le funzioni di stato finora introdotte non riescono a spiegare la spontaneità di un processo in tutti i casi:

- l'entalpia  $H$  non è adeguata: Berthelot affermava che erano spontanee tutte le reazioni esotermiche ( $+Q$ ,  $-\Delta H$ ) ma tale criterio non è sufficiente, perché esistono anche reazioni endotermiche spontanee
- l'entropia  $S$  è utile soprattutto nei sistemi isolati mentre le reazioni chimiche avvengono di solito in sistemi chiusi

Pertanto sono state introdotte due nuove funzioni di stato:

- funzione di Helmholtz (lavoro massimo):  $F = U - T \cdot S$  utile nei processi a  $V$  costante
- funzione di Gibbs (energia libera):  $G = H - T \cdot S$  utile nei processi a  $P$  costante

Poiché le reazioni chimiche avvengono di solito a  $P$  costante, la funzione di Gibbs  $G$  è quella che verrà usata nello studio degli equilibri chimici. Dimensionalmente si ha:  $H = \text{kJ}$   $T = \text{K}$   $S = \text{kJ/K}$  quindi  $G = \text{kJ}$ .

L'energia libera di Gibbs permette di definire la spontaneità di un processo e quindi di definire la condizione di equilibrio, che si raggiunge al termine di una trasformazione spontanea irreversibile.

Si parte dalla definizione di energia libera:

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

Si considera una trasformazione infinitesima di un generico sistema: matematicamente significa derivare l'espressione cioè fare il differenziale totale (la derivata di un prodotto è la somma delle derivate):

$$dG = dH - T \cdot dS - S \cdot dT$$

Si considera la definizione di  $H$ :  $H = U + P \cdot V$  e si fa il differenziale totale

$$dH = dU + P \cdot dV + V \cdot dP \quad \text{che si sostituisce nella relazione precedente}$$

$$dG = dU + P \cdot dV + V \cdot dP - T \cdot dS - S \cdot dT$$

Dal 1° principio:  $dQ = dU + dL = dU + P \cdot V$  e quindi osservando la relazione precedente

$$(a) \quad dG = dQ + V \cdot dP - T \cdot dS - S \cdot dT$$

Se il processo è reversibile:  $dS = \frac{dQ}{T}$  da cui si ricava  $dQ = T \cdot dS$  che si sostituisce nella relazione (a)

$$dG = \cancel{T \cdot dS} + V \cdot dP - \cancel{T \cdot dS} - S \cdot dT \quad \text{da cui infine si ottiene}$$

$dG = V \cdot dP - S \cdot dT$  relazione valida per un processo reversibile cioè all'equilibrio.

Se il processo è irreversibile allora si ha  $dS > \frac{dQ}{T}$  da cui si ricava  $dQ < T \cdot dS$  e sostituendo nella relazione

(a) si ottiene la seguente disequazione:

$$dG < \cancel{T \cdot dS} + V \cdot dP - \cancel{T \cdot dS} - S \cdot dT \quad \text{da cui infine si ottiene}$$

$dG < V \cdot dP - S \cdot dT$  relazione valida per un processo irreversibile cioè spontaneo

Riassumendo:

$dG = V \cdot dP - S \cdot dT$  processo reversibile (equilibrio)

$dG < V \cdot dP - S \cdot dT$  processo irreversibile (spontaneo)

Le reazioni chimiche di solito si svolgono a T e P costanti e quindi:  $dP = 0 \quad dT = 0$  per cui

$dG = 0$  ovvero in forma integrata  $\Delta G = 0$  processo reversibile (equilibrio)

$dG < 0$  ovvero in forma integrata  $\Delta G < 0$  processo irreversibile (spontaneo)

Come si vede l'energia libera fornisce un semplice criterio per stabilire la condizione di equilibrio a P e T costanti ( $\Delta G = 0$ ) e la condizione per la spontaneità del processo, cioè di irreversibilità ( $\Delta G < 0$ ). In altre parole il processo avviene spontaneamente con diminuzione di energia libera e conseguente  $\Delta G < 0$ ; al termine il sistema raggiunge l'equilibrio e quindi  $\Delta G = 0$ .

## 2.2 Energia libera e lavoro utile

In un sistema materiale, in conseguenza di una trasformazione, si possono produrre due tipi di lavoro:

- lavoro meccanico di espansione: ad esempio un gas riscaldato in un cilindro chiuso da un pistone che si espande e solleva il pistone stesso; il lavoro prodotto è pari a  $P \cdot dV$  per una trasformazione infinitesima,  $P \cdot \Delta V$  per una trasformazione macroscopica.
- Lavoro utile: qualsiasi altro lavoro non meccanico, per es. lavoro elettrico associato al trasporto di carica che produce una pila quando eroga corrente elettrica. Indichiamo il lavoro utile con  $L_u$

Il lavoro totale prodotto dal sistema risulta:

$$dL = dL_u + P \cdot dV$$

Scriviamo l'espressione matematica del 1° principio in un sistema in cui una trasformazione infinitesima produca sia lavoro meccanico sia lavoro utile:

$$dQ = dU + dL_u + P \cdot dV \quad dU = dQ - dL_u - P \cdot dV$$

Poiché il processo è infinitesimo si può considerare reversibile; ricordando la definizione di entropia  $dS = \frac{dQ}{T}$

$dQ = T \cdot dS$  che sostituiamo nell'equazione precedente

$$dU = T \cdot dS - dL_u - P \cdot dV$$

dalle definizioni di energia libera G e di entalpia H:

$G = H - T \cdot S \quad H = U + P \cdot V$  che sostituito nell'equazione precedente produce

$G = U + P \cdot V - T \cdot S$  si fa il differenziale totale, cioè si deriva l'espressione (trasformazione infinitesima)

$$dG = dU + P \cdot dV + V \cdot dP - T \cdot dS - S \cdot dT$$

si sostituisce in questa relazione l'espressione ricavata in precedenza  $dU = T \cdot dS - dL_u - P \cdot dV$  ottenendo:

$$dG = \cancel{T \cdot dS} - dL_u - \cancel{P \cdot dV} + \cancel{P \cdot dV} + V \cdot dP - \cancel{T \cdot dS} - S \cdot dT$$

$$dG = -dL_u + V \cdot dP - S \cdot dT$$

relazione del tutto simile a quella ricavata in precedenza  $dG = V \cdot dP - S \cdot dT$  Se il processo reversibile, come nel caso delle reazioni chimiche, avviene a P e T costanti, allora  $dP = 0$   $dT = 0$  per cui:

$$dG = -dL_u \quad \text{ovvero} \quad dL_u = -dG \quad \text{ed in forma integrata} \quad L_u = -\Delta G$$

La produzione di lavoro utile  $L_u$ , non meccanico, comporta la diminuzione dell'energia libera del sistema. Infatti Gibbs definì proprio "energia libera" l'energia non vincolata a trasformarsi in lavoro meccanico ma libera di convertirsi in qualunque altra forma di energia o lavoro. Questo risultato si può applicare a tutti i sistemi dove viene prodotto lavoro non meccanico:

- una pila, dove vi è lavoro elettrico utilizzato per trasportare gli elettroni nella produzione di corrente elettrica
- nelle reazioni chimiche, in cui vi è un lavoro chimico utilizzato per rompere i legami dei reagenti e formare i legami dei prodotti

Quindi in sistemi di questo tipo la variazione di energia libera in un processo condotto a P e T costanti, si identifica, a meno del segno, con il lavoro utile scambiato dal sistema in condizioni di reversibilità.

Se il processo è irreversibile, cioè non infinitamente lento, si può dimostrare che  $L_u < \Delta G$  in valore assoluto. Al limite, per un processo totalmente irreversibile, si può arrivare a  $L_u = 0$ .

### 2.3 Condizioni termodinamiche per l'equilibrio chimico

Per un processo che avviene a P e T costanti, come una reazione chimica, il  $\Delta G$  di reazione fornisce indicazioni sulla spontaneità del processo e sulla condizione di equilibrio. Essendo G una funzione di stato il valore di  $\Delta G$  di reazione è uguale a:

$$\Delta G = \sum G_{\text{prodotti}} - \sum G_{\text{reagenti}}$$

I casi possibili sono:

- $\Delta G < 0$ : la reazione avviene spontaneamente nel senso scritto (processo irreversibile)
- $\Delta G > 0$ : la reazione non avviene spontaneamente nel senso scritto (semmai avverrà nel senso contrario)
- $\Delta G = 0$ : la reazione è all'equilibrio (processo reversibile)

Ricordando la definizione di energia libera di Gibbs:

$G = H - T \cdot S$  considerando una trasformazione infinitesima a T costante, cioè facendo il differenziale totale dell'equazione mantenendo la T costante si ottiene:

$dG = dH - T \cdot dS$  ed integrando tale espressione tra lo stato finale 2 (prodotti) e lo stato iniziale 1 (reagenti) si ottiene:

$$\int_1^2 dG = \int_1^2 dH - T \cdot \int_1^2 dS \quad \text{da cui:} \quad (G_2 - G_1) = (H_2 - H_1) - T \cdot (S_2 - S_1) \quad \text{ed infine}$$

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

Questa è una delle equazioni fondamentali della Termodinamica perché mette in relazione le tre funzioni di stato energia libera G (spontaneità di una trasformazione), entalpia H (calore scambiato nella trasformazione a P costante) ed entropia S (variazione del grado di disordine prodotto dalla trasformazione). Vi sono quindi tutti gli elementi che possono agire su G e determinarne il segno, perché i processi spontanei sono caratterizzati da  $\Delta G < 0$ .

Tale segno dipenderà a sua volta dai segni di  $\Delta H$  e  $\Delta S$ , essendo la T assoluta e quindi sempre positiva. Si ha quindi la definitiva smentita dell'ipotesi fatta da Berthelot: la spontaneità di un processo non dipende solo dal calore di reazione ma anche dal disordine del sistema.

Vi sono vari casi:

- 1) reazione esotermica ( $\Delta H < 0$ ) che provoca un aumento del disordine del sistema ( $\Delta S > 0$ ). In questo caso, per qualsiasi T, il segno di  $\Delta G$  sarà sempre negativo e quindi la reazione sarà sempre spontanea nel senso in

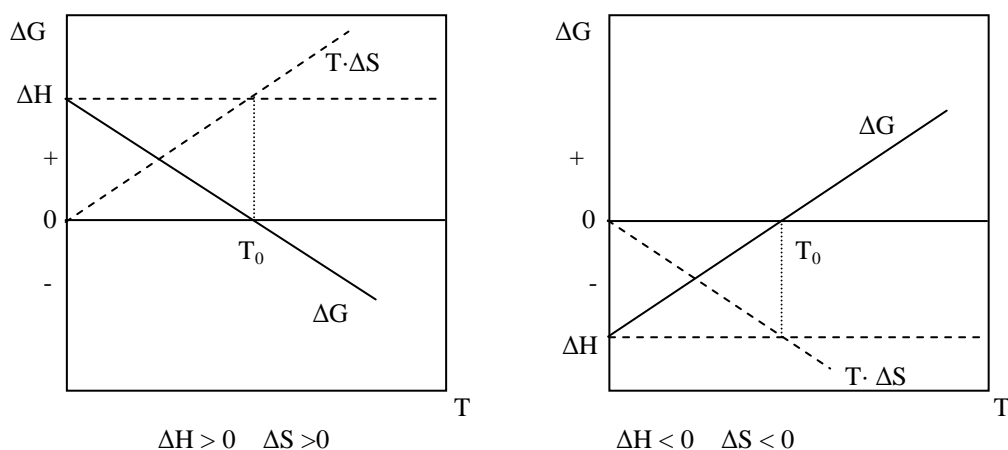
cui è scritta. Occorre precisare che questa conclusione riguarda solo la termodinamica e non la cinetica del processo: una reazione può essere termodinamicamente favorita ma non avvenire in pratica a causa di una velocità di reazione troppo bassa

- 2) reazione endotermica ( $\Delta H > 0$ ) che provoca una diminuzione del disordine ( $\Delta S < 0$ ). In questo caso entrambi i fattori sono sfavorevoli e quindi  $\Delta G$  sarà sempre positivo a tutte le temperature. La reazione non avverrà mai nel senso scritto in modo spontaneo
- 3) quando i segni di  $\Delta H$  e  $\Delta S$  sono uguali (entrambi positivi o entrambi negativi) allora diventa determinante la temperatura per far prevalere l'uno o l'altro. Ad esempio in una reazione endotermica ( $\Delta H > 0$ ) che avviene con aumento del disordine ( $\Delta S > 0$ ), come la seguente reazione:

$\text{CaCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} - Q$  la decomposizione del  $\text{CaCO}_3$  è una reazione endotermica che avviene con aumento di volume e quindi aumenta il disordine del sistema; visti i segni di H e S solo ad alta T prevale il termine entropico che permette lo spostamento della reazione verso i prodotti.

Se al contrario la reazione è esotermica ( $\Delta H < 0$ ) e la reazione avviene con diminuzione del disordine ( $\Delta S < 0$ ) solo a T sufficientemente basse si avrà  $\Delta G < 0$  e quindi la spontaneità del processo.

Tutto ciò è rappresentato graficamente nei diagrammi seguenti:



Nel primo grafico la reazione si sposta spontaneamente verso i prodotti solo a partire da  $T_0$  in quanto solo da questa temperatura il  $\Delta G$  diventa negativo. Nel secondo grafico la reazione è favorita a bassa temperatura, che deve essere inferiore a  $T_0$ , al di sopra della quale il  $\Delta G$  diventa positivo. In entrambi i casi alla temperatura  $T_0$  il sistema è in equilibrio ( $\Delta G = 0$ ).

## 2.4 Energia libera di una reazione chimica

Il calcolo del  $\Delta G$  di reazione è utile per stabilire lo spostamento di un equilibrio in determinate condizioni di P e T, cioè per stabilire la spontaneità della trasformazione reagenti  $\rightarrow$  prodotti. Si tratta di una valutazione essenziale per lo studio degli equilibri chimici. Anche G, come le altre funzioni di stato, dipende dalle variabili di stato P e T; pertanto anche il calcolo di  $\Delta G$  viene riferito alle condizioni standard c.s. (T di 25°C cioè 298 K e P di 101.325 Pa cioè 1 atm). In queste condizioni la variazione di energia libera viene indicata con  $\Delta G^0$ .

Si può scrivere l'equazione fondamentale della Termodinamica ricavata in precedenza a c.s. come:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad \text{dove } T = 298 \text{ K}$$

Per il calcolo di  $\Delta G^0$  ci sono due possibilità:

**Prima possibilità:** si calcolano separatamente i valori di  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  mediante i dati tabellati

$$\Delta H^0 = \sum (n_i \cdot H_{fi(\text{prodotti})}^0) - \sum (n_i \cdot H_{fi(\text{reagenti})}^0)$$

Si utilizzano le entalpie molari standard di formazione tabellate  $H_{fi}^0$  (kJ/mole), tenendo conto dei coefficienti di reazione  $n_i$ , visto che si tratta di valori riferiti ad una singola mole. Gli elementi hanno  $H_f^0 = 0$ .

$$\Delta S^0 = \sum (n_i \cdot S_{i(\text{prodotti})}^0) - \sum (n_i \cdot S_{i(\text{reagenti})}^0)$$

Si utilizzano le entropie molari standard  $S_i^0$  anch'esse tabellate (J/mole·K), che non sono mai nulle neanche per gli elementi puri. Infine si calcola il valore di  $\Delta H^0$  inserendo i due valori nell'equazione complessiva, ponendo  $T = 298 \text{ K}$  e facendo attenzione al fatto che  $\Delta S^0$  risulta espressa in J e non in kJ come  $\Delta H^0$ .

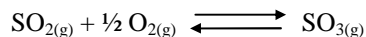
Seconda possibilità: si può utilizzare la seguente equazione

$$\Delta G^{\circ} = \sum (n_i \cdot G^{\circ}_{fi(\text{prodotti})}) - \sum (n_i \cdot G^{\circ}_{fi(\text{reagenti})})$$

dove compaiono le energie molari standard di formazione  $G^{\circ}_{fi}$  che sono pure tabellate (kJ/mole). Gli elementi puri hanno  $G^{\circ}_f = 0$ . In tal modo, con un unico calcolo, si ricava il  $\Delta G^{\circ}$  di reazione.

I due metodi forniscono gli stessi risultati, come si vede dal seguente esempio:

Calcolare il  $\Delta G^{\circ}$  per la reazione seguente; calcolare inoltre la T di equilibrio della stessa reazione



Primo metodo: dalle tabelle delle entalpie molari standard di formazione ed entropie molari standard

$$H^{\circ}_{f\text{SO}_2} = -296,9 \text{ kJ/mole} \quad S^{\circ}_{\text{SO}_2} = 248,5 \text{ J/mole}\cdot\text{K}$$

$$H^{\circ}_{f\text{O}_2} = 0 \text{ (elemento)} \quad S^{\circ}_{\text{O}_2} = 205,0 \text{ J/mole}\cdot\text{K}$$

$$H^{\circ}_{f\text{SO}_3} = -395,2 \text{ kJ/mole} \quad S^{\circ}_{\text{SO}_3} = 256,2 \text{ J/mole}\cdot\text{K}$$

$$\Delta H^{\circ} = -395,2 - (-296,9) = -98,3 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^{\circ} = 256,2 - (248,5 + \frac{1}{2} \cdot 205,0) = -94,3 \text{ J/mole}\cdot\text{K} = -94,3 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mole}\cdot\text{K}$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ} = -98,3 - 298 \cdot (-94,3 \cdot 10^{-3}) = -70,2 \text{ kJ}$$

Il valore è fortemente negativo quindi la reazione è fortemente esotermica.

Secondo metodo: dalle tabelle delle energie libere molari standard di formazione

$$G^{\circ}_{f\text{SO}_2} = -300,4 \text{ kJ/mole}$$

$$G^{\circ}_{f\text{O}_2} = 0 \text{ (elemento)}$$

$$G^{\circ}_{f\text{SO}_3} = -370,4 \text{ kJ/mole}$$

$$\Delta G^{\circ} = \sum (n_i \cdot G^{\circ}_{fi(\text{prodotti})}) - \sum (n_i \cdot G^{\circ}_{fi(\text{reagenti})})$$

$$\Delta G^{\circ} = -370,4 - (-300,4) = -70,0 \text{ kJ} \quad \text{un valore praticamente coincidente con quello precedente.}$$

Per calcolare la T di equilibrio bisogna ricordare che per un processo a P e T costanti all'equilibrio si ha  $\Delta G = 0$ .

Si considerano valide le seguenti approssimazioni:  $\Delta G^{\circ} = \Delta G$   $\Delta H^{\circ} = \Delta H$   $\Delta S^{\circ} = \Delta S$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 0 \quad \text{da cui}$$

$$T \cdot \Delta S = \Delta H \quad \text{e quindi}$$

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{-98,8 \text{ kJ}}{-94,3 \cdot 10^{-3} \text{ kJ}} = 1042 \text{ K} \quad \text{temperatura a cui la reazione raggiunge l'equilibrio}$$

## 2.5 Affinità chimica delle sostanze

L'affinità chimica di due sostanze è la tendenza delle stesse a reagire spontaneamente tra loro. Berthelot propose il  $\Delta H$  come misura dell'affinità chimica: le reazioni esotermiche (+Q,  $-\Delta H$ ) erano spontanee e quindi indicavano una elevata affinità tra i reagenti. Questo criterio fu presto abbandonato perché non si conciliava con la spontaneità di alcune reazioni endotermiche.

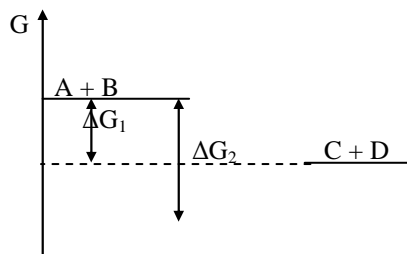
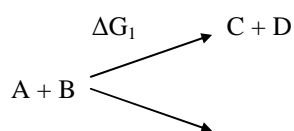
Pertanto la misura dell'affinità chimica tra due sostanze è data dal  $\Delta G$  della reazione di combinazione delle sostanze stesse. Infatti:

- se il  $\Delta G > 0$  la reazione non è spontanea nel senso in cui è scritta. Ciò indica una elevata affinità chimica tra i prodotti, perché l'equilibrio semmai retrocede
- se il  $\Delta G < 0$  la reazione avviene spontaneamente nel senso in cui è scritta. Ciò indica una elevata affinità tra i reagenti
- se il  $\Delta G = 0$  la reazione è all'equilibrio (processo reversibile). Ciò indica identica affinità tra i reagenti ed i prodotti

Si può quindi dire che una reazione avviene spontaneamente quando vi è una elevata affinità chimica tra i reagenti.

In alcuni casi il processo chimico prevede l'esistenza di più reazioni competitive, che possono cioè avvenire in alternativa l'una all'altra.

Per esempio:



$\Delta G_2$       E + F

-----  $\leftarrow$  E + F

I reagenti A + B possono trasformarsi in C + D con la reazione a cui è associato  $\Delta G_1$  oppure possono trasformarsi in E + F con la reazione a cui è associato  $\Delta G_2$ . Avverrà preferenzialmente la reazione a cui è associato il maggiore  $\Delta G$  perché in questo caso l'energia dei prodotti è inferiore; nell'esempio avverrà preferenzialmente la reazione che porta a E + F in quanto  $\Delta G_2 > \Delta G_1$ .

Occorre sottolineare ancora una volta che queste considerazioni sono esclusivamente di ordine termodinamico, cioè sono teoriche. In pratica occorre anche considerare la cinetica del processo: una reazione favorita termodinamicamente potrebbe non avvenire in pratica senza un adatto catalizzatore.

Quando si studia un equilibrio chimico bisogna pertanto considerare sempre due aspetti, indipendenti ma complementari tra loro:

- la termodinamica ( $\Delta G^0$ , costante di equilibrio, ecc.) che indica la spontaneità del processo
- la cinetica (velocità di reazione, catalizzatori, ecc.) che indica la velocità con cui si raggiunge lo spostamento dell'equilibrio previsto dalla termodinamica

## 2.6 Sistemi aperti a più componenti

Se un sistema è costituito da più componenti ed è aperto allora è possibile aggiungere o togliere quantità di sostanze presenti nel sistema stesso (come ad esempio nei processi di distillazione). Per descrivere un sistema di questo tipo si devono utilizzare le grandezze molari parziali, che sono il contributo di ogni componente alla grandezza complessiva. Questa necessità nasce dal fatto che in questi sistemi non sempre le grandezze sono additive (come ad esempio i volumi); lo stesso formalismo matematico può essere esteso anche ai sistemi a un componente.

### 2.6.1 Volume molare parziale

Consideriamo un sistema formato da una soluzione di due liquidi totalmente miscibili: indichiamo con 1 e 2 i due liquidi e con  $V_1$  e  $V_2$  i rispettivi volumi. Non sempre il volume totale è dato da  $V_{\text{totale}} = V_1 + V_2$  perché non sempre i volumi sono additivi. Ad esempio la miscela benzene + toluene si comporta in modo ideale ed i volumi sono additivi; la miscela acqua +  $H_2SO_4$  non si comporta in modo ideale a causa della dissociazione dell'acido e conseguente solvatazione degli ioni e quindi per questa miscela i volumi non sono additivi. Per poter descrivere sistemi termodinamici di questo tipo, sia ideale che non ideali, si utilizzano le grandezze molari parziali.

In un sistema aperto a più componenti si definisce volume molare parziale il contributo di ogni singolo componente al volume totale; matematicamente viene espresso dalla seguente derivata parziale:

$$\bar{V}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$\bar{V}_i$ : volume molare parziale dell'i-mo componente della miscela

V: volume totale

$\partial$ : derivata parziale

n: numero di moli (composizione della miscela)

T: temperatura

P: pressione

Il volume molare parziale  $\bar{V}_i$  di un generico componente della miscela si ottiene facendo la derivata parziale del volume rispetto alla variazione di composizione di quel componente, mantenendo costanti tutte le altre variabili e cioè la T, la P e la composizione di ogni altro componente  $n_j$  diverso da  $n_i$ .

Le derivati parziali si usano nella derivazione di grandezze che sono funzioni di più variabili. Consideriamo per esempio una grandezza Z che sia funzione di 2 variabili x e y, cioè  $Z = f(x, y)$ .

La derivata totale dZ della grandezza Z è la somma delle derivate parziali; ogni derivata parziale si ottiene derivando Z prima rispetto a x mantenendo y costante e poi derivando rispetto a y mantenendo x costante.

Ricordiamo che "derivare" significa considerare una variazione infinitesima di quella variabile:

$$dZ = \left( \frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y \cdot dx + \left( \frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x \cdot dy$$

Se ci fossero più variabili comparirebbero più derivate parziali la derivata totale sarebbe sempre la somma di tutte le derivate parziali. Concettualmente “derivata parziale” significa variare in una funzione di più variabili in modo infinitesimo solo una variabile mantenendo costanti tutte le altre.

In un sistema formato da una miscela di due liquidi 1 e 2, avente una composizione  $n_1$  moli del liquido 1 e  $n_2$  moli del liquido 2, il volume totale  $V$  dipende dalla  $P$ ,  $T$  e composizione del sistema e quindi:  $V = f(P, T, n_1, n_2)$  cioè il volume della miscela è una funzione di 4 variabili; pertanto la sua derivata totale è la somma di 4 derivate parziali:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2} \cdot dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2} \cdot dT + \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{P, T, n_2} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{P, T, n_1} \cdot dn_2$$

In ogni derivata parziale viene variata in modo infinitesimo solo una variabile, mantenendo costanti tutte le altre. Inoltre variare la composizione della miscela, provocando una trasformazione del sistema, significa aggiungere o togliere  $dn_1$  moli del componente 1 e/o  $dn_2$  del componente 2. Ipotizzando che la trasformazione avvenga a  $P$  e  $T$  costanti allora  $dP = 0$  e  $dT = 0$ , quindi i primi due termini si annullano. Inoltre, data la definizione di volume molare parziale, si ha:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{P, T, n_2} = \bar{V}_1 \quad \text{volume molare parziale del componente 1}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{P, T, n_1} = \bar{V}_2 \quad \text{volume molare parziale del componente 2}$$

$$dV = \bar{V}_1 \cdot dn_1 + \bar{V}_2 \cdot dn_2 \quad \text{che costituisce un'equazione differenziale (contiene delle derivate)}$$

Per ottenere un'equazione utile per eventuali calcoli è necessario effettuare l'operazione contraria alla derivata cioè l'integrale; si deve integrare l'equazione differenziale, ricordando che l'integrale di una somma è uguale alla somma degli integrali:

$$\int_0^V dv = \int_0^{n_1} \bar{V}_1 \cdot dn_1 + \int_0^{n_2} \bar{V}_2 \cdot dn_2$$

Gli estremi di integrazione si ottengono considerando che si sta producendo una miscela mescolando insieme  $dn_1$  moli del componente 1 e  $dn_2$  moli del componente 2; quindi  $dV$  viene integrato tra 0 ed il volume finale  $V$ ,  $dn_1$  tra 0 e  $n_1$  così come  $dn_2$  tra 0 e  $n_2$ , giungendo al termine ad un a miscela di volume  $V$  con  $n_1$  moli di 1 ed  $n_2$  moli di 2.

Se la soluzione si comporta in modo ideale allora i due volumi molari parziali non dipendono dalla composizione del sistema e quindi, essendo costanti, possono essere portati fuori dall'integrale:

$$\int_0^V dv = \bar{V}_1 \cdot \int_0^{n_1} dn_1 + \bar{V}_2 \cdot \int_0^{n_2} dn_2 \quad \text{ricordando che} \quad \int_{x_1}^{x_2} dx = (x_2 - x_1) \quad \text{si ottiene risolvendo gli integrali}$$

$$V = \bar{V}_1 \cdot n_1 + \bar{V}_2 \cdot n_2 \quad \text{ma} \quad \bar{V}_1 \cdot n_1 \quad \text{è il volume } V_1 \text{ aggiunto così come} \quad \bar{V}_2 \cdot n_2 \quad \text{è il volume } V_2 \text{ aggiunto.}$$

Infatti il prodotto del volume molare parziale (contributo del componente al volume totale) per le moli non è altro che il volume effettivamente aggiunto dello stesso componente! Quindi alla fine si ricava:

$$V = V_1 + V_2$$

situazione ovvia in questo caso poiché è stata fatta l'ipotesi che i volumi fossero additivi (soluzione ideale). Se la soluzione non si comporta in modo ideale i volumi molari parziali non possono essere portati fuori dal relativo integrale per cui l'equazione finale è più complessa. E' stato comunque dimostrato che l'uso delle grandezze molari parziali permette di descrivere qualsiasi sistema aperto a più componenti.

## 2.6.2 Potenziale chimico

E' stata ricavata in precedenza la seguente equazione:

$$dG = -dL_u + V \cdot dP - S \cdot dT$$



Consideriamo un sistema formato da 1 mole di gas ideale nelle cui trasformazioni venga compiuto solo lavoro meccanico di espansione, quindi  $dL_u = 0$ . Potrebbe essere il consueto cilindro chiuso da un pistone libero di muoversi in cui è contenuto il gas. Si ottiene la ben nota relazione, valida per un componente puro:

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT$$

Da questa relazione si può affermare che l'energia libera di Gibbs  $G$  è una funzione di  $P$  e  $T$ , cioè  $dG = f(P, T)$ . Consideriamo ora un analogo sistema formato da 2 componenti (ad esempio 2 gas ideali diversi), formato da  $n_1$  moli del componente 1 e  $n_2$  moli del componente 2. In questo caso  $G$  è una funzione di 4 variabili, perché oltre che da  $P$  e  $T$  dipende anche dalla composizione del sistema e quindi  $G = f(P, T, n_1, n_2)$ .

Considerando una trasformazione infinitesima del sistema: matematicamente ciò significa derivare la relazione precedente e quindi calcolare il differenziale totale, costituito dalla somma di 4 derivate parziali:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} \cdot dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2} \cdot dT + \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} \cdot dn_1 + \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1} \cdot dn_2$$

Confrontiamo ora la relazione per il sistema con un componente puro e la relazione per il sistema a 2 componenti:

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT \quad \text{un componente puro}$$

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} \cdot dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2} \cdot dT + \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} \cdot dn_1 + \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1} \cdot dn_2 \quad \text{due componenti}$$

E' evidente che le equazioni sono simili. Supponiamo, come caso particolare, che nella trasformazione infinitesima del sistema non vari la composizione allora  $dn_1 = 0$  e  $dn_2 = 0$  e quindi i due ultimi termini del differenziale totale si annullano; quindi confrontando le due equazioni si può affermare che:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} = V \quad \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{T, n_1, n_2} = -S$$

che costituiscono due nuove definizioni rispettivamente di volume e di entropia, che possono essere sostituiti nell'espressione del differenziale totale. Inoltre nel caso più generale in cui nel sistema varia anche la composizione, allora anche gli ultimi due termini non sono nulli e si può definire una nuova grandezza chimica, detta potenziale chimico, espressa come:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} = \mu_1 \quad \text{potenziale chimico del componente 1}$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1} = \mu_2 \quad \text{potenziale chimico del componente 2}$$

L'espressione del differenziale parziale  $dG$  si può infine scrivere nel seguente modo:

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT + \mu_1 \cdot dn_1 + \mu_2 \cdot dn_2$$

ed in generale, per un sistema ad  $n$  componenti:

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT + \sum (\mu_i \cdot dn_i) \quad \text{essendo } \mu_i \text{ il potenziale chimico dell'i-mo componente della miscela :}$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} = \mu_i \quad \text{e, vista la definizione, si può anche scrivere: } \bar{G}_i = \mu_i$$

dove  $\bar{G}_i$  è l'energia libera molare parziale dell'i-mo componente la miscela, una nuova grandezza molare parziale che sarà molto utile nella descrizione di miscele.

Il potenziale chimico diventa importante solo nei sistemi a più componenti, cioè all'interno delle miscele, di qualsiasi tipo (liquidi, gas, ecc.). Il potenziale chimico di un qualsiasi componente della miscela, vista la sua

definizione, è il rapporto tra la variazione di energia libera  $dG_i$  quando si introducono  $dn_i$  moli del componente, mantenendo costanti tutte le altre grandezze.

E' molto istruttivo confrontare le relazioni per il sistema formato da un componente puro ed il sistema formato da una miscela:

$$\begin{aligned} dG &= V \cdot dP - S \cdot dT && \text{un componente puro} \\ dG &= V \cdot dP - S \cdot dT + \sum (\mu_i \cdot dn_i) && \text{miscela a n componenti} \end{aligned}$$

Si deve notare la sostanziale coincidenza delle due relazioni: infatti se in un sistema a n componenti si attua una trasformazione in cui non varia la composizione di alcun componente allora  $dn_i = 0$  per cui vale la stessa relazione per il componente puro. Quindi lo stesso formalismo matematico è in grado di descrivere qualsiasi sistema aperto: si passa da un solo componente puro a più componenti semplicemente sommando altrettanti termini costituiti dal prodotto del potenziale chimico di ogni componente aggiunto per la sua variazione di composizione.

Per i sistemi a n componenti si ha che:  $\bar{G}_i = \mu_i$  In modo analogo per sistemi a un componente si ha  $\bar{G} = \mu$  dove  $\bar{G}$  è detta energia libera molare (manca ovviamente il termine parziale) e  $\mu$  è il potenziale chimico del componente puro. Queste grandezze possono essere utilizzate per descrivere i sistemi aperti, utilizzando le stesse relazioni matematiche ma ricordando che:

- se è presente un solo componente puro si usano  $\bar{G}$  e  $\mu$
- se sono presenti n componenti si usano  $\bar{G}_i$  e  $\mu_i$

In conclusione si vede quindi che il potenziale chimico ha un ruolo nelle trasformazioni di tutti i sistemi. L'argomento sarebbe molto vasto e complesso; ricordiamo solo due esempi particolari:

1. Sistema con un componente puro ripartito in due fasi: ad esempio l'equilibrio L – V di una qualsiasi sostanza (acqua, benzene, ecc.). All'equilibrio il potenziale chimico è uguale nelle due fasi, cioè  $\mu_L = \mu_V$  e quindi anche  $\bar{G}_L = \bar{G}_V$ . Se invece, variando le condizioni di P e T, che in questo sistema sono le due sole variabili di stato, allora il sistema non è più in equilibrio e potranno verificarsi due trasformazioni: se  $\bar{G}_L > \bar{G}_V$  allora una parte del liquido tenderà spontaneamente a vaporizzare (le trasformazioni spontanee vanno sempre verso valori minimi di G perché in tal modo si ha  $\Delta G < 0$ ). Se al contrario  $\bar{G}_L < \bar{G}_V$  allora una parte del vapore tenderà spontaneamente a condensare. Come si può capire, l'uso di queste grandezze descrive in modo molto naturale e chiaro i passaggi di stato
2. Sistema formato da n componenti ripartiti in k fasi: ad esempio una soluzione sale + acqua, oppure una lega metallica formata da vari elementi metallici. Indichiamo con 1, 2, ... n i componenti e con  $\alpha, \beta, \dots k$  le fasi. All'equilibrio per l'i-mo componente (quindi, essendo generico, per tutti i componenti) si dovrà verificare:  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^k$  cioè se il sistema è all'equilibrio quando i potenziali chimici dei vari componenti sono uguali in tutte le fasi. Se ciò non avviene si verificherà spontaneamente un passaggio di stato: ogni componente tenderà a passare nella fase dove il suo potenziale risulta minore, fino a raggiungere un nuovo equilibrio. In questo modo possono essere descritti teoricamente sistemi molto complessi, che hanno rilevanza soprattutto nello studio della metallurgia di metalli e leghe.

## 2.6.2 Potenziale chimico di un gas

Verranno ora discussi alcuni casi significativi relativi a sistemi gassosi.

Una mole di gas ideale: in seguito ad una trasformazione infinitesima si ha che:

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT$$

Se la trasformazione è isoterma (a T costante) allora  $dT = 0$  per cui  $dG = V \cdot dP$   
Dall'equazione dei gas ideali riferita ad 1 mole  $P \cdot V = R \cdot T$  si ricava il volume V

$V = \frac{R \cdot T}{P}$  che sostituito nell'equazione precedente  $dG = R \cdot T \cdot \frac{dP}{P}$  che costituisce un'equazione differenziale

Integrando la precedente equazione differenziale tra due limiti di integrazione generici e ricordando che:

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x \quad \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x} = \ln x_2 - \ln x_1 = \ln \frac{x_2}{x_1} \quad \text{si ottiene}$$

$$\int_{G^0}^G dG = R \cdot T \int_{P^0}^P \frac{dP}{P} \quad \text{essendo } T \text{ costante è stata portata fuori dall'integrale, come } R$$

Da notare i limiti di integrazione:  $G^0$  è l'energia libera alla pressione  $P^0$  mentre  $G$  è l'energia libera alla pressione  $P$ . Risolvendo gli integrali si ricava:

$$G - G^0 = R \cdot T \cdot (\ln P - \ln P^0) \quad \text{e quindi} \quad G = G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{P}{P^0}$$

Equazione che esprime l'energia libera per 1 mole di gas ideale puro. Poiché gli estremi sono stati scelti arbitrariamente, si pone  $P^0 = 1 \text{ atm}$  e si indica come stato standard o stato di riferimento. Quindi la precedente equazione si può scrivere anche come:  $G = G^0 + R \cdot T \cdot \ln P$  essendo  $P^0 = 1 \text{ atm}$ .

Il termine  $G^0$  è detta energia libera standard del componente puro. Poiché è stata considerata 1 mole di gas allora si può scrivere:  $G = \bar{G}$  ma era stato ricavato che  $\bar{G} = \mu$  per cui l'equazione precedente si può anche scrivere nel seguente modo:

$$\mu = \mu^0 + R \cdot T \cdot \ln P \quad \text{che esprime il potenziale chimico di 1 mole di gas ideale puro.}$$

Il termine  $\mu^0$  è detto potenziale chimico standard del componente puro, cioè riferito alla pressione di 1 atm.

Miscela di gas ideali: è stato dimostrato che per sistemi formati da un solo componente puro o più componenti in miscela si possono utilizzare le stesse equazioni a condizioni di usare per le miscele le grandezze molari parziali. Pertanto si avrà:

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{P_i}{P^0} \quad \text{dove } P_i \text{ è la pressione parziale dell'i-mo componente della miscela}$$

Facendo anche in questo caso riferimento allo stato standard  $P^0 = 1 \text{ atm}$  si avrà:

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + R \cdot T \cdot \ln P_i \quad \mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln P_i$$

Sistemi reali: un gas è reale quando non si possono considerare le sue particelle prive di massa e non si possono trascurare le forze attrattive repulsive tra le stesse. Un gas reale si avvicina alla condizione di idealità ad alta  $T$  e bassa  $P$  mentre a condizioni ordinarie si comporterà in modo reale, cioè devierà dall'andamento previsto dall'equazione di stato dei gas perfetti.

In sistemi di questo tipo, sia un solo componente puro che miscele, al posto della  $P$  si utilizza una nuova variabile di stato, detta attività ed indicata con  $a$ , definita come la pressione effettiva con la quale il gas si comporta. La relazione tra  $a$  e  $P$  è la seguente:

$$a = f \cdot P \quad \text{dove } f \text{ è detto coefficiente di attività}$$

Il coefficiente di attività  $f$  esprime quanto il sistema è vicino all'idealità: se  $f = 1$  allora il gas si comporta come ideale, se diverso da 1 allora si comporta come reale.

Per descrivere un sistema reale si utilizzano le stesse equazioni già viste in precedenza modificate introducendo l'attività:

$$\begin{aligned} G &= G^0 + R \cdot T \cdot \ln a & \mu &= \mu^0 + R \cdot T \cdot \ln a & \text{per un componente puro} \\ \bar{G}_i &= \bar{G}_i^0 + R \cdot T \cdot \ln a_i & \mu_i &= \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln a_i & \text{per l'i-mo componente di una miscela} \end{aligned}$$

Soluzioni: sono miscele di due o più componenti, liquidi o solidi, in fase condensata. Si tratta di sistemi reali in cui si possono utilizzare le stesse equazioni discusse per i gas a condizione di sostituire alla pressione la concentrazione  $C$  per le soluzioni molto diluite oppure l'attività, legata alla concentrazione dalla relazione:

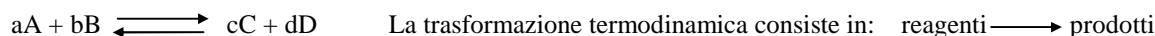
$$a = f \cdot C \quad \text{dove } f \text{ è detto coefficiente di attività ed ha lo stesso significato di quello visto per i gas.}$$

In questo caso l'attività  $a$  di un componente è la concentrazione effettiva che manifesta nelle trasformazioni il componente stesso. Lo stato standard è individuato dalla concentrazione unitaria  $C^0 = 1 \text{ mole/l}$

### 3. ENERGIA LIBERA ED EQUILIBRIO CHIMICO

### 3.1 L'isoterma di van't Hoff

Si considera il seguente sistema: un generico equilibrio chimico in fase gassosa, con reagenti e prodotti che si comportano come gas ideali, a P e T costanti:



Poiché è una miscela di gas ideali si potrà scrivere per 1 mole di componente:

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{P_i}{P^0} \quad \text{dove il significato dei vari termini è il seguente:}$$

$\bar{G}_i$ : energia libera molare parziale di ogni componente

$\bar{G}_i^0$ : energia libera molare parziale standard (a c.s.) di ogni componente

$P_i$ : pressione parziale di ogni componente

$P^0$ : stato standard (1 atm)

Poiché G è una grandezza estensiva avendo n moli di componente si potrà scrivere:

$$n \cdot \bar{G}_i = n \cdot \bar{G}_i^0 + n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{P_i}{P^0}$$

Il  $\Delta G$  della reazione è dato da:

$$\Delta G = \sum G_{\text{prodotti}} - \sum G_{\text{reagenti}} = c \cdot \bar{G}_C + d \cdot \bar{G}_D - a \cdot \bar{G}_A - b \cdot \bar{G}_B$$

Sostituendo per ogni termine della somma la relativa espressione si ottiene:

$$\Delta G = \left( c\bar{G}_C^0 + cRT \ln \frac{P_C}{P^0} \right) + \left( d\bar{G}_D^0 + dRT \ln \frac{P_D}{P^0} \right) - \left( a\bar{G}_A^0 + aRT \ln \frac{P_A}{P^0} \right) - \left( b\bar{G}_B^0 + bRT \ln \frac{P_B}{P^0} \right)$$

$$\Delta G = \left( c\bar{G}_C^0 + d\bar{G}_D^0 - a\bar{G}_A^0 - b\bar{G}_B^0 \right) + cRT \ln \frac{P_C}{P^0} + dRT \ln \frac{P_D}{P^0} - aRT \ln \frac{P_A}{P^0} - bRT \ln \frac{P_B}{P^0}$$

Il primo termine della somma è costituito da termini costanti e quindi è a sua volta una costante: viene indicato con  $\Delta G^0$  e quindi sostituendo e raccogliendo a fattore comune il termine RT si ottiene:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \left( c \ln \frac{P_C}{P^0} + d \ln \frac{P_D}{P^0} - a \ln \frac{P_A}{P^0} - b \ln \frac{P_B}{P^0} \right)$$

Sfruttando le proprietà dei logaritmi  $a \cdot \ln x = \ln x^a$  si ottiene:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \left( c \ln \frac{P_C^c}{(P^0)^c} + d \ln \frac{P_D^d}{(P^0)^d} - a \ln \frac{P_A^a}{(P^0)^a} - b \ln \frac{P_B^b}{(P^0)^b} \right)$$

Infine, scrivendo un unico logaritmo e indicando con  $\Delta n = (c + d - a - b)$  si ricava:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b \cdot (P^0)^{\Delta n}} \quad \text{e poiché } P^0 = 1 \text{ atm (stato standard o di riferimento) si ottiene infine:}$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad \text{che costituisce l'espressione dell'isoterma di van't Hoff.}$$

Questa importante equazione termodinamica vale per qualsiasi stato del sistema (sia all'equilibrio che non all'equilibrio) perché in essa compaiono non le pressioni parziali di equilibrio ma pressioni di reagenti e prodotti arbitrarie.

Naturalmente l'isoterma di van't Hoff vale anche all'equilibrio, che costituisce un caso particolare, in cui si verificano le seguenti condizioni:

- poiché la trasformazione, cioè l'equilibrio chimico, avviene a P e T costanti si ha che  $\Delta G = 0$

- le pressioni parziali di reagenti e prodotti sono quelle di equilibrio e quindi si ha che:

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad \text{cioè è la } K \text{ di equilibrio espressa con le pressioni parziali}$$

Sostituendo nella relazione generale precedente si ricava:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad 0 = \Delta G^0 + RT \cdot \ln K_p \quad \text{e quindi:}$$

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_p \quad \text{isoterma di van't Hoff scritta per la condizione di equilibrio chimico.}$$

Questa relazione è molto importante perché permette di calcolare la  $K$  di equilibrio a c.s. Infatti il  $\Delta G^0$  può essere sempre calcolato dai dati tabellati di entalpia molare standard di formazione  $H_f^0$  ed entropia molare standard  $S^0$  oppure direttamente dalla tabella delle energie libere molar standard di formazione  $G_f^0$ ; quindi si pone  $T = 298 \text{ K}$  e si ricava dalla formula precedente il valore di  $K_p$ :

$$K_p = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}}$$

Se l'equilibrio avviene in fase condensata, cioè in soluzione, e se la soluzione è molto diluita alle pressioni parziali si possono sostituire le concentrazioni. Per un generico componente  $i$  della miscela si ha:

$$n \cdot \bar{G}_i = n \cdot \bar{G}_i^0 + n \cdot R \cdot T \cdot \ln C_i \quad \text{ponendo la concentrazione di riferimento } C^0 = 1 \text{ M}$$

Con analoghi passaggi si ottiene alla fine la seguente equazione:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \text{isoterma di van't Hoff per gli equilibri in soluzione}$$

Le concentrazioni sono arbitrarie e quindi la relazione è valida per qualsiasi situazione del sistema, non necessariamente all'equilibrio. Quando si è all'equilibrio allora:

$$\Delta G = 0 \quad \text{e} \quad K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \text{essendo le concentrazioni proprio quelle di equilibrio. Si ottiene pertanto:}$$

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_c \quad \text{isoterma di van't Hoff scritta per la condizione di equilibrio chimico}$$

Per il calcolo della  $K_c$  si procede come per gli equilibri in fase gassosa.

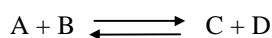
### 3.2 La costante di equilibrio ed i sistemi reali

Nei sistemi ideali le attività dei vari componenti coincidono con le pressioni parziali (per i sistemi gassosi) o con le concentrazioni (per le soluzioni). Nei sistemi reali, a causa delle interazioni tra le particelle che hanno una massa propria non trascurabile, si devono utilizzare le attività:

$$a = f \cdot P \quad \text{per i sistemi gassosi} \quad a = f \cdot C \quad \text{per le soluzioni}$$

Il coefficiente di attività  $f$  esprime quanto il sistema è vicino all'idealità: se  $f = 1$  allora il sistema si comporta in modo ideale (gas ad alta  $P$  e bassa  $T$ , soluzioni a bassa concentrazione), se è diverso da 1 allora si comporta in modo reale.

Consideriamo il seguente equilibrio in cui i coefficienti di reazione, per semplicità, sono tutti unitari:



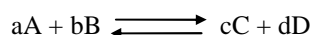
Indichiamo con  $K_T$  la costante di equilibrio termodinamica ad una certa temperatura  $T$ :

$$K_T = \frac{a_C \cdot a_D}{a_A \cdot a_B} = \frac{(f_C \cdot P_C) \cdot (f_D \cdot P_D)}{(f_A \cdot P_A) \cdot (f_B \cdot P_B)} = \frac{f_C \cdot f_D}{f_A \cdot f_B} \cdot \frac{P_C \cdot P_D}{P_A \cdot P_B} = K_f \cdot K_P \quad \text{per i sistemi gassosi}$$

$$K_T = \frac{a_C \cdot a_D}{a_A \cdot a_B} = \frac{(f_C \cdot [C]) \cdot (f_D \cdot [D])}{(f_A \cdot [A]) \cdot (f_B \cdot [B])} = \frac{f_C \cdot f_D}{f_A \cdot f_B} \cdot \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = K_f \cdot K_C \quad \text{per le soluzioni}$$

Come si vede solo  $K_T$  è una vera costante termodinamica perché dipende solo dalla temperatura; al contrario  $K_P$  e  $K_C$  non sono vere costanti termodinamiche perché dipendono anche dalle interazioni delle particelle del sistema. Per passare da  $K_P$  o  $K_C$  alla  $K_T$  bisogna tener conto dei coefficienti di attività di reagenti e prodotti, espressi da  $K_f$ . Ovviamente quando  $K_f = 1$  allora il sistema è ideale e quindi si possono utilizzare come costanti termodinamiche  $K_P$  e  $K_C$ ; l'uso abituale di queste costanti nei vari calcoli è quindi un'approssimazione che può essere giustificata solo a determinate condizioni.

Scriviamo ora l'isoterma di van't Hoff per un qualsiasi equilibrio chimico reale (gas o soluzione) utilizzando ovviamente le attività di reagenti e prodotti



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad \text{dove le attività che compaiono nell'equazione sono arbitrarie}$$

All'equilibrio  $\Delta G = 0$  e quindi si ha:

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad \text{dove le attività che compaiono nell'equazione sono quelle di equilibrio}$$

Sostituendo nell'equazione precedente si ottiene:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} + RT \cdot \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

K di equilibrio                  Q di reazione

Il rapporto del primo logaritmo è ovviamente la  $K$  di equilibrio poiché le attività sono proprio quelle di equilibrio; il rapporto del secondo logaritmo viene definito come quoziente di reazione  $Q$  e contiene attività arbitrarie (non di equilibrio necessariamente). Tenendo presente quanto detto si ottiene:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K + RT \cdot \ln Q$$

Questa relazione permette di valutare la condizione di equilibrio o di non equilibrio note le attività di reagenti e prodotti (o in modo approssimativo le  $P$  parziali per i gas e le concentrazioni per le soluzioni) e la  $K$  di equilibrio. Infatti:

- se  $K > Q$  allora  $\Delta G < 0$  (processo spontaneo e irreversibile) cioè la reazione si sposta verso  $C + D$
- se  $K < Q$  allora  $\Delta G > 0$  (processo non spontaneo) cioè la reazione si sposta verso  $A + B$
- se  $K = Q$  allora  $\Delta G = 0$  (processo reversibile) cioè la reazione è all'equilibrio termodinamico

### 3.3 L'isobara di van't Hoff

Un problema interessante dal punto di vista termodinamico è il calcolo della  $K$  di equilibrio ad una temperatura diversa dalle c.s. cioè 298 K. Infatti mediante l'isoterma di van't Hoff scritta per la condizione di equilibrio, tramite il calcolo di  $\Delta G^0$ , si può calcolare la  $K$  ( $K_P$  o  $K_C$ ) mediante:  $\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K$  ma la  $T$  deve essere necessariamente 298 K.

La dipendenza di  $K$  dalla temperatura può essere ricavata approssimativamente ricordando che:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad \text{a c.s. Sostituendo il } \Delta G^0 \text{ dell'equazione di van't Hoff per l'equilibrio } \Delta G^0 = -RT \cdot \ln K \text{ si ottiene:}$$

$$-RT \cdot \ln K = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad \text{da cui moltiplicando entrambi i membri per } -1 \text{ si ricava:}$$

$$RT \cdot \ln K = -\Delta H^0 + T \cdot \Delta S^0 \quad \text{da cui si ricava } \ln K \text{ dividendo entrambi i membri per } RT:$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

Per ricavare la dipendenza di K da T occorre derivare questa relazione rispetto a T:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{d}{dT} \left( -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \right) \quad \frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{d}{dT} \left( -\frac{\Delta H^0}{RT} \right) + \frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta S^0}{R} \right)$$

Il secondo termine della somma di derivate è nullo perché è costante rispetto a T (non compare T!). Dalle regole di derivazione si ha che:

$$\frac{d}{dx} \left( \frac{1}{x} \right) = -\frac{1}{x^2} \quad \text{quindi si ottiene:}$$

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad \text{che costituisce l'isobara di van't Hoff in forma differenziale, cioè di derivata}$$

Per ricavare un'equazione utilizzabile per calcoli termodinamici è necessario integrare l'equazione differenziale. Indichiamo con  $K_1$  la costante di equilibrio alla temperatura  $T_1$  e con  $K_2$  la costante di equilibrio alla temperatura  $T_2$ ; innanzitutto si separano le variabili da integrare:

$$d(\ln K) = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \quad \text{a questo punto si integra: la K tra } K_1 \text{ e } K_2, \text{ la T tra } T_1 \text{ e } T_2 \text{ come detto in precedenza:}$$

$$\int_{K_1}^{K_2} d(\ln K) = \frac{\Delta H^0}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

si ipotizza che  $\Delta H^0$  non dipenda da T e quindi possa essere considerato costante e come tale portato fuori dall'integrale. Ciò è una approssimazione ragionevole solo se le due temperature  $T_1$  e  $T_2$  sono abbastanza vicine (qualche decina di gradi) altrimenti i risultati ottenuti sono approssimati. Ricordando che:

$$\int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x} \quad \text{e che derivata e integrale sono operazioni opposte e come tali si annullano si ricava:}$$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{ed infine ricordando le proprietà dei logaritmi:}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{isobara di van't Hoff.}$$

Questa equazione permette di calcolare la K di una reazione chimica a temperature diverse da 298 K; basta conoscere il calore di reazione a P costante, cioè l'entalpia standard di reazione  $\Delta H^0$  e due coppie di valori ( $K_1, T_1$ ) e ( $K_2, T_2$ ). Ovviamente si pone  $T_1 = 298 \text{ K}$  in modo che  $\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_1$  da cui si ricava  $K_1$  utilizzando i valori tabellati di formazione.

In questo modo si può valutare, anche se in modo approssimativo per grandi intervalli di T, la dipendenza della K di equilibrio dalla temperatura.

### 3.4 Diagramma di Francis

Per stabilire le condizioni migliori per aumentare la resa di un processo chimico industriale, cioè spostare l'equilibrio verso i prodotti che si desiderano, spesso viene utilizzato il metodo grafico, cioè l'uso di opportuni diagrammi, in alternativa all'uso delle equazioni termodinamiche, allo scopo di valutare come varia l'energia libera molare standard di formazione  $G_f^0$  al variare della temperatura.

Uno dei diagrammi più usati è il diagramma di Francis, che permette di confrontare la stabilità relativa di vari idrocarburi al variare della temperatura. Viene usato nello studio teorico di numerosi processi di raffineria ed in alcuni processi dell'industria petrolchimica.

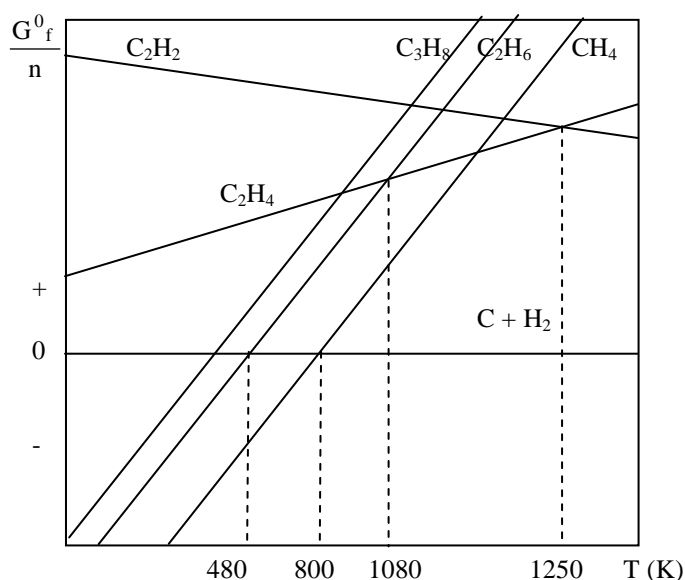
La raffineria è una particolare industria chimica dove viene lavorata la materia prima petrolio grezzo che arriva dai giacimenti petroliferi. Le principali lavorazioni eseguite sul grezzo sono le seguenti:

- trattamenti preliminari per eliminare l'acqua emulsionata, la sabbia, ecc.
- distillazione a pressione atmosferica (topping): produce diverse frazioni petrolifere, cioè miscele ancora complesse di idrocarburi; in ordine di volatilità crescente sono:

- gas incondensabili: C<sub>1</sub> – C<sub>2</sub> utilizzati come combustibile nei forni della raffineria, che ne brucia l'eccesso nella fiaccola
  - GPL (Gas di Petrolio Liquefatti): C<sub>3</sub> – C<sub>4</sub> utilizzati come combustibili in bombole e per autotrazione
  - Benzine: C<sub>5</sub> – C<sub>10</sub> utilizzate come carburanti per autotrazione
  - Kerosene: C<sub>10</sub> – C<sub>15</sub> utilizzato come combustibile domestico e per i turboreattori
  - Gasolio: C<sub>15</sub> – C<sub>25</sub> utilizzato come combustibile domestico e industriale
  - Oli combustibili: >C<sub>25</sub> utilizzato come combustibile industriale
- distillazione a pressione ridotta (vacuum): tratta frazioni pesanti come gli oli combustibili per recuperare frazioni più leggere ancora presenti (gasoli, oli lubrificanti, ecc.)
  - cracking: la composizione di un grezzo è molto varia ma spesso prevalgono le frazioni pesanti mentre le benzine sono quelle più redditizie dal punto di vista della vendita. Pertanto sono stati sviluppati vari processi di cracking (rottura di lunghe catene idrocarburiche) per trasformare gasoli e oli combustibili in benzine
  - reforming: migliorano il numero di ottano delle benzine (capacità di non esplodere spontaneamente per compressione), caratteristica richiesta per le benzine moderna, utilizzate in motori ad elevato rapporto di compressione

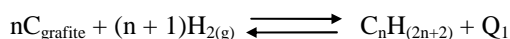
L'industria petrolchimica utilizza alcune frazioni prodotte dalla raffineria per produrre singole molecole, da utilizzare in sintesi successive. Nel caso più comune mediante un processo detto cracking petrolchimico (da non confondere con quello di raffineria) trasforma una particolare benzina (la virgin naphta) in etilene ed altri alcheni, che costituiscono la base per produrre moltissimi composti chimici (etanolo, acetaldeide, acido acetico, ossido di etilene, polimeri e materie plastiche, ecc.).

Il diagramma di Francis fornisce preziose informazioni termodinamiche sullo svolgimento di alcuni dei suddetti processi.



Nell'omonimo diagramma Francis ha riportato la variazione dell'energia libera molare standard di formazione  $G_f^0$  di vari idrocarburi a partire dagli elementi al variare della temperatura, calcolando tale variazione con le opportune equazioni termodinamiche. In realtà viene riportato sull'asse verticale il rapporto  $G_f^0/n$  dove  $n$  è il n° di atomi di C dell'idrocarburo, per poter confrontare la stabilità di idrocarburi con diversa lunghezza di catena. La retta orizzontale con  $G_f^0/n = 0$  rappresenta gli elementi puri.

Gli alcani sono rappresentati dalla seguente reazione di formazione a partire dagli elementi



Gli alcani sono rappresentati sul diagramma di Francis da un fascio di rette parallele; la reazione di formazione è esotermica ed il calore  $Q$  è l'inclinazione della retta, più o meno costante per i vari alcani. La posizione della retta di un composto chimico fornisce informazioni termodinamiche sulla stabilità termica dello stesso.

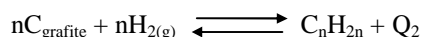
Per esempio nel caso del metano  $\text{CH}_4$  la sua retta interseca quella degli elementi puri a circa 800 K: prima di tale temperatura il valore di  $G_f^0/n$  è negativo quindi il metano è stabile (equilibrio spostato verso la formazione); dopo tale temperatura il valore di  $G_f^0/n$  diventa positivo quindi diventano più stabili gli elementi puri (equilibrio spostato verso il cracking cioè la rottura dei legami dell'idrocarburo) perché la loro retta diventa più bassa. Nel diagramma di Francis un composto è tanto più stabile quanto più la retta che lo rappresenta è bassa. Ciò significa che scaldando del  $\text{CH}_4$  ad una temperatura superiore a 800 K dovrebbe subire il cracking in  $\text{C} + \text{H}_2$  ma ciò è vero



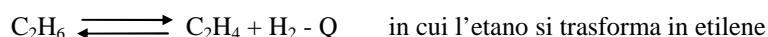
solo in teoria, perché il diagramma di Francis fornisce solo informazioni termodinamiche e non cinetiche, cioè relative alla velocità di reazione; quindi il cracking previsto potrebbe non avvenire in assenza di un catalizzatore. Nel caso dell'etano  $C_2H_6$  l'intersezione della sua retta con quella degli elementi avviene a circa 480 K, oltre la quale l'etano subisce il cracking nei suoi elementi. Si può dire che  $C_2H_6$  è meno stabile di  $CH_4$ : infatti ha una retta più alta nel diagramma e subisce il cracking già a 480 K.

Lo stesso accade per il propano  $C_3H_8$  e per gli alcani con catena più lunga, la cui stabilità diventa sempre più simile perché le diverse rette tendono a coincidere in un'unica retta. Si può quindi affermare che gli idrocarburi a catena lunga sono meno stabili al crescere della T e tendono a subire prima il cracking.

Gli alcheni sono rappresentati dalla seguente reazione di formazione a partire dagli elementi

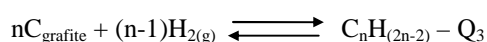


Anche gli alcheni sono rappresentati da un fascio di rette parallele; la reazione di formazione è esotermica ma libera meno calore rispetto agli alcani. Infatti la retta dell'etilene  $C_2H_4$  è meno inclinata; lo stesso accade alle rette degli altri alcheni, meno inclinate di quelle dei corrispondenti alcani. Il diagramma di Francis permette anche il confronto tra idrocarburi diversi; per esempio consideriamo la seguente reazione di deidrogenazione:

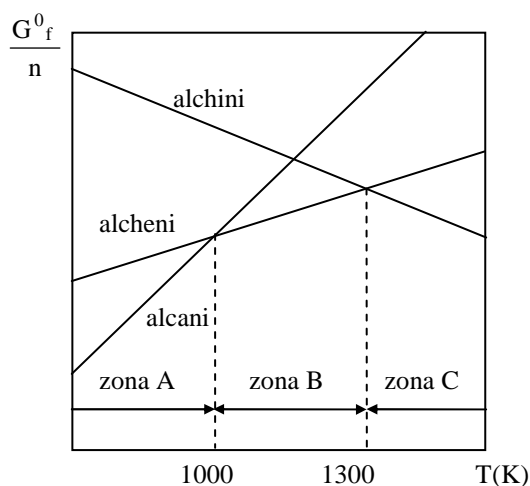


Per valutare lo spostamento dell'equilibrio, invece di effettuare dei calcoli termodinamici, si osserva sul diagramma di Francis la posizione delle rispettive rette di stabilità: si intersecano a circa 1080 K; prima è più stabile l'etano (retta più bassa), dopo diventa più stabile l'etilene (la sua retta diventa più bassa). Quindi dal punto di vista termodinamico il precedente equilibrio si sposta verso i prodotti a temperature superiori a 1080 K, in modo coerente con l'endotermicità del processo; tuttavia la reazione di deidrogenazione in pratica non avviene in assenza di un adatto catalizzatore.

Gli alchini sono anch'essi rappresentati da un fascio di rette parallele; la reazione di formazione è però endotermica e quindi le rette hanno inclinazione negativa:



E' interessante il confronto dell'etilene  $C_2H_4$  con l'acetilene  $C_2H_2$ : le loro rette di stabilità sul diagramma di Francis si intersecano a circa 1250 K: prima è più stabile l'alchene, dopo diventa più stabile l'alchino perché la sua retta diventa la più bassa tra le due.



Le considerazioni precedenti possono essere generalizzate in quanto ogni famiglia di idrocarburi è rappresentata da un fascio di rette parallele abbastanza vicine tra loro. Pertanto, come mostrato nel grafico a fianco, si distinguono 3 zone:

- al di sotto di 1000 K gli idrocarburi più stabili sono gli alcani (zona A) perché hanno le rette più basse
- tra 1000 K e 1300 K gli idrocarburi più stabili sono gli alcheni (zona B)
- al di sopra di 1300 K gli idrocarburi più stabili diventano gli alchini (zona C)

Riscaldando quindi un idrocarburo a catena lunga esso subirà il cracking e formerà frammenti più corti; il tipo di frammenti ottenuti dipende dalla T a cui si riscalda

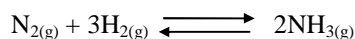
Utilizzando il diagramma di Francis è possibile comprendere le diverse condizioni in cui avvengono due diversi tipi di cracking, apparentemente simili:

- il cracking di raffineria viene attuato su gasoli e oli combustibili per produrre benzine, cioè una frazione  $C_5 - C_{10}$  formata da idrocarburi saturi. Pertanto deve essere condotta nel campo di stabilità degli alcani cioè a T non superiori a 1000 K. Infatti si effettuano industrialmente a 400 – 500°C
- il cracking petrolchimico viene effettuato sulla virgin naphtha allo scopo di produrre etilene ed altri alcheni come materie prime per l'industria petrolchimica. Pertanto deve essere condotto nel campo di stabilità degli alcheni, cioè tra 1000 K e 1300 K. Infatti si effettua a circa 900°C.

Come si vede lo stesso tipo di operazione (il cracking) avviene con meccanismi diversi e fornisce prodotti diversi a seconda della temperatura alla quale si lavora.

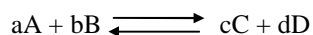
### 3.5 Equilibri omogenei

Quando si effettuano dei calcoli termodinamici sugli equilibri chimici spesso si utilizzano le  $K$  di equilibrio, che hanno dimensioni diverse a seconda della reazione a cui si riferiscono. Per esempio:



$$K_P = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3} = \frac{\text{atm}^2}{\text{atm} \cdot \text{atm}^3} = \text{atm}^{-2}$$

Per evitare gli errori e semplificare i calcoli sarebbe opportuno che le  $K$  di equilibrio fossero adimensionali, cioè indipendenti dai coefficienti di reazione. Consideriamo un generico equilibrio in fase gassosa:



$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad \text{le cui dimensioni dipendono dai coefficienti di reazione.}$$

Si divide ogni pressione parziale che compare nella  $K$  per la pressione di riferimento  $P^0$  (1 atm ovvero 101325 Pa); in tal modo l'equazione non viene modificata:

$$K_P = \frac{\left(\frac{P_C}{P^0}\right)^c \cdot \left(\frac{P_D}{P^0}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{P^0}\right)^a \cdot \left(\frac{P_B}{P^0}\right)^b} = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \cdot \frac{(P^0)^a \cdot (P^0)^b}{(P^0)^c \cdot (P^0)^d} = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \cdot (P^0)^{(a+b-c-d)}$$

Indicando con  $\sigma = \sum \text{coeff. prodotti} - \sum \text{coeff. reagenti}$  si ottiene:

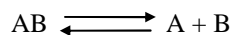
$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \cdot (P^0)^{-\sigma} \quad \text{costante di equilibrio adimensionale per i gas}$$

$$K_P = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \cdot (C^0)^{-\sigma} \quad \text{costante di equilibrio adimensionale per le soluzioni } (C^0 = 1 \text{ mole/litro})$$

Ovviamente conviene esprimere le  $P$  in atm e non in Pa: in tal modo il termine  $(P^0)^{-\sigma} = 1$  e quindi, pur rendendo adimensionale l'espressione, può essere trascurato nei calcoli.

### 3.6 Grado di dissociazione

Gli equilibri di dissociazione (o di sintesi se scritti al contrario!) sono dei particolari equilibri omogenei, di solito in fase gassosa, largamente utilizzati in campo industriale per la produzione di molti composti chimici. Si tratta di equilibri generici di questo tipo:



Si definisce grado di dissociazione  $\alpha$  il seguente rapporto:

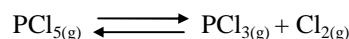
$$\alpha = \frac{n^0 - n^e}{n^0}$$

$n^0$ : numero di moli iniziali                       $n^e$ : numero di moli indissociate all'equilibrio  
quindi il termine  $(n^0 - n^e)$  rappresenta le moli dissociate all'equilibrio. Il grado di dissociazione  $\alpha$  può essere espresso come numero o come %; infatti i limiti di  $\alpha$  sono i seguenti:

-  $\alpha = 0$  quando  $(n^0 - n^e) = 0$  e quindi  $n^0 = n^e$  cioè non vi è stata dissociazione

-  $\alpha = 1$  (ovvero 100%) quando  $n^e = 0$  cioè all'equilibrio non vi sono molecole indissociate

Nello studio quantitativo degli equilibri è importante correlare  $\alpha$  con la  $K$  di equilibrio perché spesso è possibile misurare  $\alpha$  sperimentalmente e quindi risalire alla costante di equilibrio. Il procedimento di correlazione è analogo per tutti gli equilibri ma il risultato è diverso a seconda della reazione considerata. Per esempio:



inizio	1 mole	0	0
equilibrio	$1 \cdot (1 - \alpha)$	$\alpha$	$\alpha$

Si suppone di considerare 1 mole di reagente: all'inizio la dissociazione non è ancora avvenuta; all'equilibrio le moli di ogni reagente sono date dal prodotto di  $\alpha$  per il relativo coefficiente, mentre rimangono indissociate le moli iniziali moltiplicate per la percentuale di indissociazione  $(1 - \alpha)$ . Si calcolano ora le moli totali all'equilibrio:

$$\text{moli totali all'equilibrio} = \alpha + \cancel{\alpha} + 1 - \cancel{\alpha} = 1 + \alpha$$

Si calcolano ora le frazioni molari ( $x$ ) di ogni singolo componente presenti all'equilibrio:

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \quad \text{dove } n_i \text{ sono le moli del componente e } n_{\text{tot}} \text{ le moli totali}$$

$$x_{\text{PCl}_3} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad x_{\text{Cl}_2} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad x_{\text{PCl}_5} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$$

Si calcolano ora le pressioni parziali di equilibrio, ricordando che in una miscela di gas la pressione parziale di ogni componente è uguale a:  $P_i = x \cdot P$  dove  $P$  è la pressione totale:

$$P_{\text{PCl}_3} = x_{\text{PCl}_3} \cdot P \quad P_{\text{Cl}_2} = x_{\text{Cl}_2} \cdot P \quad P_{\text{PCl}_5} = x_{\text{PCl}_5} \cdot P$$

$$P_{\text{PCl}_3} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \cdot P \quad P_{\text{Cl}_2} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \cdot P \quad P_{\text{PCl}_5} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot P$$

Sostituiamo ora le  $P$  parziali nell'espressione della  $K$  di equilibrio della reazione:

$$K_p = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}}$$

$$K_p = \frac{\frac{\alpha}{1 + \alpha} \cdot P \cdot \frac{\alpha}{1 + \alpha} \cdot P}{\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot P} = \frac{\alpha^2 \cdot P \cdot (1 + \alpha)}{(1 + \alpha)^2 \cdot (1 - \alpha)} \quad \text{da cui semplificando si ottiene:}$$

$$K_p = \frac{\alpha^2 \cdot P}{(1 + \alpha) \cdot (1 - \alpha)} \quad \text{e ricordando i prodotti notevoli:} \quad K_p = \frac{\alpha^2 \cdot P}{1 - \alpha^2}$$

Questa equazione mette in relazione il grado di dissociazione  $\alpha$  e la costante di equilibrio  $K_p$ : noto uno si può calcolare l'altro. Da notare che compare ancora la pressione totale  $P$ : si verifica ciò tutte le volte che l'equilibrio avviene con variazione di volume, cioè del  $n^\circ$  di moli tra reagenti e prodotti. Infatti in questo caso la variazione della  $P$  totale sposta l'equilibrio e quindi è corretto che compaia nell'espressione della  $K_p$ .

## 4. ENERGIA LIBERA ED EQUILIBRI DI FASE

### 4.1 Equazione di Clapeyron

Consideriamo un qualsiasi equilibrio di fase a  $P$  e  $T$  costanti tra due fasi in equilibrio di un componente puro che chiamiamo 1 e 2 (ad esempio  $L - V$ ,  $S - L$ , ecc.). Consideriamo la presenza di 1 mole di sostanza in ogni fase ed indichiamo con  $\bar{G}_1$  e  $\bar{G}_2$  le energie libere molari (poiché è presente 1 mole) della sostanza nelle due fasi.

All'equilibrio si ha che  $\Delta G = 0$  dove  $\Delta G = \bar{G}_1 - \bar{G}_2$  e quindi  $\bar{G}_1 = \bar{G}_2$

In questo sistema le uniche variabili di stato necessarie per descrivere il sistema stesso sono P e T. Consideriamo ora di produrre una variazione infinitesima dello stato di equilibrio del sistema, ad esempio variando la P di una quantità dP oppure la temperatura di una quantità dT: per un istante il sistema non sarà più all'equilibrio e sarà avvenuto un passaggio di stato. Se si trattava dell'equilibrio L – V una quantità infinitesima di liquido sarà evaporata oppure una quantità infinitesima di V sarà condensata.

Il passaggio di stato avrà provocato una variazione infinitesima di G nelle due fasi:

$$\overline{G}_1 + d\overline{G}_1 \quad \text{nella fase 1}$$

$$\overline{G}_2 + d\overline{G}_2 \quad \text{nella fase 2 (a prescindere dal segno delle due variazioni dG)}$$

Il nuovo equilibrio raggiunto dopo il passaggio di stato sarà caratterizzato da questa nuova uguaglianza:

$$\overline{G}_1 + d\overline{G}_1 = \overline{G}_2 + d\overline{G}_2 \quad \text{ma} \quad \overline{G}_1 = \overline{G}_2 \quad \text{e quindi} \quad d\overline{G}_1 = d\overline{G}_2$$

E' noto che in un sistema materiale costituito da un componente puro la variazione di G è data da:

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT \quad \text{e facendo riferimento da 1 mole di sostanza:}$$

$$d\overline{G} = \overline{V} \cdot dP - \overline{S} \cdot dT \quad \text{cioè tutte le grandezze sono espresse come grandezze molari}$$

Si scrive la precedente equazione per entrambe le fasi:

$$d\overline{G}_1 = \overline{V}_1 \cdot dP - \overline{S}_1 \cdot dT \quad \text{per la fase 1}$$

$$d\overline{G}_2 = \overline{V}_2 \cdot dP - \overline{S}_2 \cdot dT \quad \text{per la fase 2}$$

Poiché all'equilibrio  $d\overline{G}_1 = d\overline{G}_2$  si possono uguagliare le due espressioni:

$$\overline{V}_1 \cdot dP - \overline{S}_1 \cdot dT = \overline{V}_2 \cdot dP - \overline{S}_2 \cdot dT \quad \text{e quindi separando i termini relativi al volume ed all'entropia:}$$

$$(\overline{V}_2 - \overline{V}_1) \cdot dP = (\overline{S}_2 - \overline{S}_1) \cdot dT \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\overline{S}_2 - \overline{S}_1}{\overline{V}_2 - \overline{V}_1}$$

Indicando con  $\Delta\overline{S} = \overline{S}_2 - \overline{S}_1$  e con  $\Delta\overline{V} = \overline{V}_2 - \overline{V}_1$  si ottiene sostituendo:  $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\overline{S}}{\Delta\overline{V}}$

Ricordando l'equazione fondamentale della termodinamica:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$  all'equilibrio a P e T costanti si ha che  $\Delta G = 0$  e quindi:  $\Delta H = T \cdot \Delta S$  ovvero, facendo riferimento ad 1 mole di sostanza:  $\Delta\overline{H} = T \cdot \Delta\overline{S}$  da cui:

$$\Delta\overline{S} = \frac{\Delta\overline{H}}{T} \quad \text{che viene sostituita nell'equazione differenziale precedente, ottenendo infine:}$$

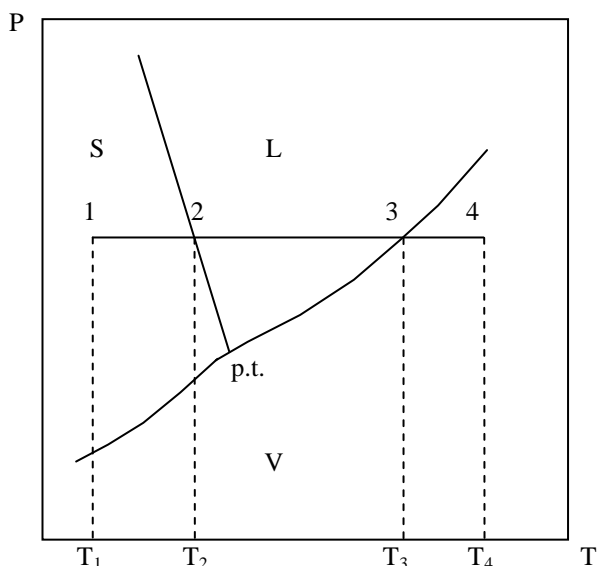
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\overline{H}}{T \cdot \Delta\overline{V}} \quad \text{che costituisce l'equazione di Clapeyron scritta in forma differenziale}$$

Questa equazione è importante perché descrive qualsiasi equilibrio di fase; vi compaiono il termine  $\Delta\overline{H}$  (calore scambiato durante il passaggio di stato, per esempio il calore latente di evaporazione/condensazione se si tratta di equilibrio L – V) ed il termine  $\Delta\overline{V}$  (variazione di volume relativa al passaggio di stato).

## 4.2 Diagrammi di stato

L'equazione di Clapeyron, pur avendo validità generale nella descrizione dei passaggi di stato è però di difficile integrazione: quindi tali trasformazioni vengono preferibilmente descritte mediante i diagrammi di stato, che sono stati ricavati sperimentalmente (e non utilizzando equazioni termodinamiche) e sono disponibili nella letteratura chimica.

Ad esempio il diagramma di stato dell'acqua è uno dei più semplici: 1 componente puro che si ripartisce in 3 fasi (S – L – V); in questo sistema le uniche variabili necessarie a descrivere lo stato del sistema sono P e T.



Nel diagramma di stato sono presenti 3 curve che delimitano 3 aree, dette campi di esistenza perché all'interno di ogni area è presente 1 sola fase. Le curve rappresentano l'equilibrio tra una coppia di fasi e sono descritte dall'equazione di Clapeyron: ovviamente per ognuna è presente nell'equazione il calore scambiato durante il relativo passaggio di stato. Le 3 curve si incontrano in un unico punto detto punto triplo (p.t.) perché coesistono tutte e 3 le fasi. Occorre sottolineare che questo diagramma è stato ricavato sperimentalmente, misurando le P e le T a cui avvengono i diversi passaggi di stato.

Il diagramma può essere utilizzato per descrivere facilmente i passaggi di stato che possono avvenire nel sistema. Per esempio nel punto 1 alle condizioni  $(P_1, T_1)$  nel sistema è presente 1 sola fase solida (ghiaccio). Mantenendo P costante e variando T non accade nulla fino al punto 2 a  $T_2$  dove inizia il passaggio di stato S – L (fusione): finché tutto il ghiaccio non è fuso, pur fornendo calore, la T del sistema non varia più perché l'energia introdotta nel sistema viene utilizzata per rompere i legami tra le molecole di acqua all'interno del ghiaccio. Tutti i passaggi di stato avvengono a T costante e caratteristica per ogni P.

In seguito la T aumenta e nel sistema è presente solo la fase liquida L. Continuando a scaldare non accade nulla fino al punto 3 a  $T_3$  dove inizia l'equilibrio L – V (ebollizione) ed in seguito si ha solo la fase vapore V, continuando a scaldare fino al punto 4 alla temperatura  $T_4$ .

In modo analogo possono essere descritte tutte le trasformazioni, cioè i passaggi di stato, che possono avvenire nel sistema, senza utilizzare minimamente l'equazione di Clapeyron che pure descrive tutte le curve di equilibrio. Nei diagrammi di stato è utile introdurre una grandezza detta varianza (v): è il numero di variabili di stato che possono essere modificate, entro certi limiti, senza provocare un passaggio di stato. Per i sistemi a 1 componente v è uguale a:  $v = c - f + 2$  c: n° dei componenti, f: n° delle fasi.

Calcoliamo v nelle diverse zone del diagramma:

- nei campi di esistenza:  $v = 1 - 1 + 2 = 2$  quindi il sistema è bivalente. Infatti si possono variare sia P sia T (entro certi limiti) senza uscire dall'area incontrando una curva dove avverrebbe un passaggio di stato
- sulle curve:  $v = 1 - 2 + 2 = 1$  quindi il sistema è monovariante. Infatti, volendo rimanere sulla curva, è possibile variare arbitrariamente solo la P o solo la T, perché l'altra è definita
- nel p.t.:  $v = 1 - 3 + 2 = 0$  quindi il sistema è invariante. Infatti il p.t. è definito da una precisa coppia di valori di P e T che non possono essere modificate.

Esistono molti diagrammi di stato, anche per sistemi complessi a più componenti (leghe metalliche, ecc.) che permettono di capire facilmente le condizioni a cui avvengono i diversi passaggi di stato.

### 4.3 Equazione di Clausius – Clapeyron

Si tratta di un caso particolare dell'equazione di Clapeyron: si considerano solo quegli equilibri di fase in cui una delle fasi è gassosa (equilibri L – V e S – V). Soprattutto gli equilibri L – V sono i più interessanti dal punto di vista pratico, basta pensare ai processi di distillazione; da qui in poi verrà considerato questo equilibrio.

Era stata ricavata l'equazione di Clapeyron in forma differenziale:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{T \cdot \Delta \bar{V}} \quad \text{dove} \quad \Delta \bar{V} = \bar{V}_g - \bar{V}_l \quad \text{per l'equilibrio L – V}$$

essendo  $\bar{V}_g$ : volume molare del gas  $\bar{V}_l$ : volume molare del liquido. In volume molare del liquido è sempre trascurabile rispetto al volume molare del gas. Infatti se consideriamo 1 mole di H<sub>2</sub>O (p.m. 18 g/mole) liquida a c.n. essa sarà costituita da 18 g e quindi, supponendo unitaria la sua densità, da 18 ml; la stessa mole di sostanza, a c.n., occupa 22,414 litri cioè 22.414 ml: è evidente che il volume del liquido in equilibrio in queste condizioni è trascurabile. Pertanto:  $\Delta\bar{V} = \bar{V}_g$  e quindi sostituendo nell'equazione di Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}}{T \cdot \bar{V}_g} \quad \text{Supponendo che il gas si comporti in modo ideale: } P \cdot \bar{V}_g = R \cdot T \text{ da cui si ricava:}$$

$$\bar{V}_g = \frac{R \cdot T}{P} \quad \text{che sostituita nell'equazione precedente fornisce:}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \cdot \Delta\bar{H}}{R \cdot T^2} \quad \text{equazione di Clausius – Clapeyron in forma differenziale.}$$

Poiché si tratta di un equilibrio L – V allora il termine P non è soltanto la pressione del gas (vapore) in equilibrio col liquido ma è anche la tensione di vapore del liquido stesso. La tensione di vapore di un liquido è la sua tendenza ad evaporare e dimensionalmente si misura come una pressione, detta appunto pressione di vapore, ovvero la pressione del vapore in equilibrio col liquido. In modo analogo il termine  $\Delta\bar{H}$  è il calore molare latente di evaporazione/condensazione, essendo il calore scambiato durante il passaggio di stato. Si separano le variabili e si procede all'integrazione dell'equazione differenziale:

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta\bar{H}}{R \cdot T^2} \cdot dT \quad \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta\bar{H}}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

Il significato degli estremi di integrazione è il seguente: P<sub>1</sub> è la tensione di vapore del liquido alla temperatura T<sub>1</sub> mentre P<sub>2</sub> è la tensione di vapore del liquido alla temperatura T<sub>2</sub>; ovviamente T<sub>2</sub> > T<sub>1</sub>. Il calore latente di evaporazione/condensazione può essere ritenuto costante e quindi portato fuori dall'integrale per intervalli di T non troppo ampi. Ricordando che:

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x \quad \text{ed inoltre} \quad \int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x} \quad \text{si possono risolvere gli integrali:}$$

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta\bar{H}}{R} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad \ln P_2 - \ln P_1 = \frac{\Delta\bar{H}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{ed infine:}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta\bar{H}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{equazione di Clausius – Clapeyron in forma integrata.}$$

Questa equazione permette di calcolare come varia la tensione di vapore P in funzione della temperatura T, noto e ritenuto costante il calore latente di evaporazione/condensazione; basta conoscere una coppia (P<sub>1</sub>, T<sub>1</sub>) per calcolare P<sub>2</sub> a T<sub>2</sub>. La prima coppia è ampiamente tabellata per molti liquidi: alla T di ebollizione a pressione atmosferica P<sub>1</sub> = 1 atm perché un liquido bolle quando la sua tensione di vapore eguaglia la pressione esercitata su di esso: nel caso dell'acqua tale condizione di verifica a T<sub>1</sub> = 398 K (100°C), a T diverse ma tabellate per gli altri liquidi.

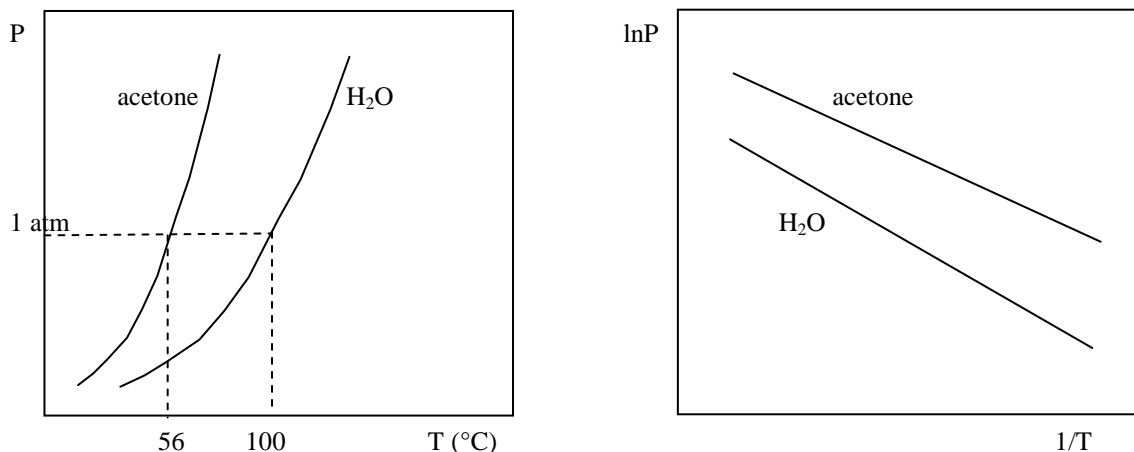
L'equazione di Clausius – Clapeyron può essere riportata in un grafico (P, T) ricavando la relativa funzione; si risolve l'integrale iniziale questa volta come integrale indefinito:

$$\int \frac{dP}{P} = \frac{\Delta\bar{H}}{R} \cdot \int \frac{dT}{T^2} \quad \ln P = -\frac{\Delta\bar{H}}{R} \cdot \frac{1}{T} + K \quad K = \text{costante di integrazione.}$$

Si ricava P: per eliminare il logaritmo si deve utilizzare l'operazione e<sup>x</sup> e quindi bisogna ricordare che la somma ad esponente è uguale al prodotto di due potenze di uguale base:

$$P = e^{\left( \frac{\Delta\bar{H}}{R} \cdot \frac{1}{T} + K \right)} \quad P = e^{\frac{\Delta\bar{H}}{RT}} \cdot e^K \quad \text{ed indicando con } A = e^K \text{ (termine costante) si ha:}$$

$$P = A \cdot e^{-\frac{\Delta\bar{H}}{RT}} \quad \text{equazione di Clausius – Clapeyron in forma esponenziale}$$



Riportando in grafico l'equazione in forma esponenziale si ottiene il ben noto diagramma a sinistra, in cui si vede come  $P$  varia esponenzialmente con  $T$ . A pressione atmosferica, quando la tensione di vapore del liquido raggiunge 1 atm, allora il liquido bolle: 100°C per l'acqua, 56°C per l'acetone. Si vede chiaramente che l'acetone è più volatile dell'acqua perché bolle a  $T$  inferiore.

Oppure si può riportare in grafico l'equazione ottenuta dall'integrazione con gli integrali indefiniti: riportando come varia  $\ln P$  in funzione di  $1/T$ ; in questo caso si ottengono le rette presenti nel diagramma di destra:

$$\ln P = -\frac{\Delta \bar{H}}{R} \cdot \frac{1}{T} + K \quad \text{la pendenza delle rette è pari a } -\frac{\Delta \bar{H}}{R}$$

Quindi misurando sperimentalmente come varia la tensione di vapore di un liquido al variare di  $T$ , dopo aver tracciato la retta della tensione di vapore con i punti sperimentali mediante regressione lineare, se ne misura l'inclinazione e quindi si può ricavare per questa via il calore molare latente di evaporazione/condensazione  $\Delta \bar{H}$ .

## 5. CENNI DI TERMODINAMICA STATISTICA

### 5.1 La probabilità matematica

Secondo Laplace la probabilità  $p$  di un evento è data dal rapporto tra il n° di casi favorevoli ed il n° di casi possibili:

$$p = \frac{C_f}{C_p} \quad C_f: \text{n° casi favoravoli} \quad C_p: \text{n° casi possibili}$$

Ovviamente  $p$  è compresa tra 0 ed 1. Per esempio lanciando 1 solo dado (numerato da 1 a 6), la probabilità di ottenere un determinato numero (per es. il numero 2) ad un lancio è pari a:  $p = 1/6$

Oppure di estrarre una carta da un mazzo di 40 carte, la probabilità di estrarre una determinata carta (per es. un asso) è pari a:  $p = 4/40 = 1/10$ .

Gli esempi precedenti erano riferiti ad eventi semplici. A volte è necessario valutare la probabilità che si verifichino eventi più complessi.

Un caso interessante è quello degli eventi mutuamente esclusivi: il verificarsi di un evento esclude il verificarsi contemporaneo dell'altro. Per esempio nell'estrazione di carte da un mazzo di 40 carte si può valutare la probabilità di estrarre un asso o un re: si tratta di eventi mutuamente esclusivi; in questo caso la probabilità totale è la somma delle probabilità dei singoli eventi:  $p = 4/40 + 4/40 = 8/40 = 1/5$ .

Un altro caso interessante è quello degli eventi tra loro indipendenti. Per esempio si ha un recipiente con 3 palline bianche e 4 palline nere; si vuole valutare la probabilità che in 2 estrazioni consecutive (1 pallina alla volta, che non viene più rimessa nel contenitore) venga estratta una pallina bianca. Si tratta di eventi indipendenti perché la seconda estrazione non dipende dalla prima. Per eventi indipendenti la probabilità totale è il prodotto delle probabilità dei singoli eventi:

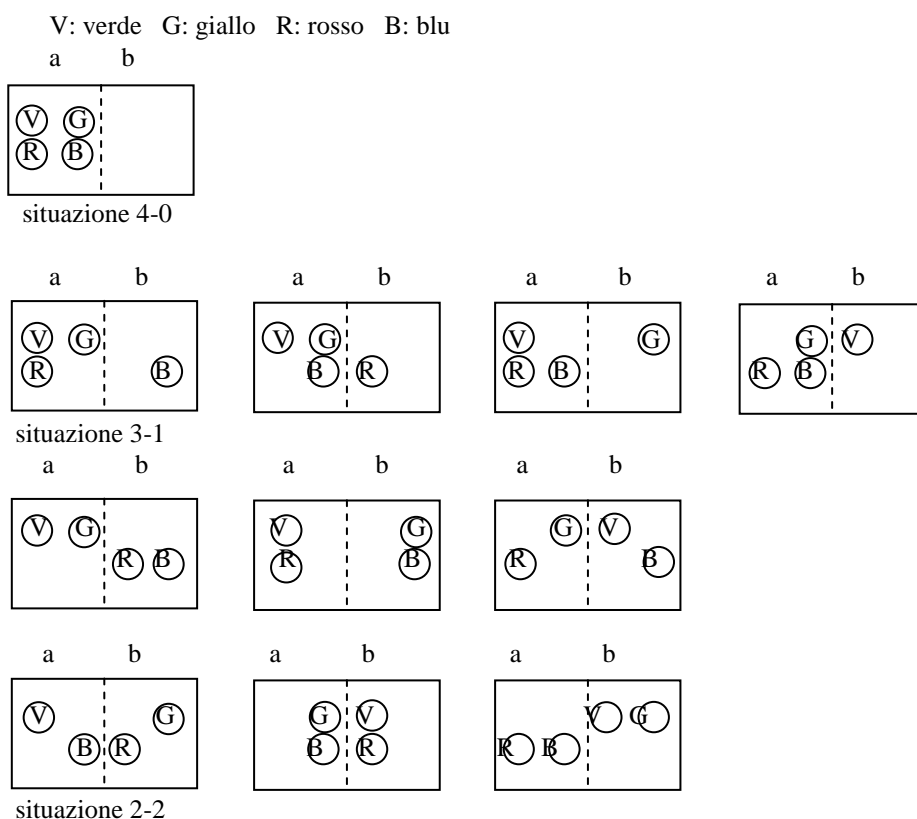
- prima estrazione di una pallina bianca:  $p = 3/7$
- seconda estrazione di una pallina bianca:  $p = 2/6 = 1/3$  (una pallina bianca è stata rimossa)
- probabilità totale delle due estrazioni:  $p = 3/7 \cdot 1/3 = 3/21 = 1/7$

## 5.2 La probabilità termodinamica

E' possibile applicare i concetti della statistica alla termodinamica per descriver e/o prevedere il comportamento dei sistemi materiali. Questa disciplina è la Termodinamica statistica, nata intorno al 1930, che permette di descrivere con un approccio statistico, cioè probabilistico, i sistemi. E' molto utile per i sistemi che contengono un gran numero di particelle, come per es. 1 mole di gas, che contiene un n° di Avogadro di particelle, cioè  $6,02 \cdot 10^{23}$  particelle; in questi sistemi è impossibile descrivere il comportamento delle singole particelle e quindi l'unica possibilità è una descrizione statistica dell'intero sistema.

Infatti un sistema che contiene N particelle (con N dell'ordine del n° di Avogadro) può dare luogo a N eventi in un tempo molto ristretto: non è possibile utilizzare le normali equazioni della termodinamica ma è necessario introdurre concetti probabilistici, dai quali deriverà, in modo molto naturale, una nuova definizione di entropia.

Per definire una nuova grandezza, la probabilità termodinamica, da non confondere con quella matematica, consideriamo inizialmente un sistema molto semplice: un recipiente diviso in due settori (a e b) che contiene 4 particelle, uguali tra loro ma distinguibili (per esempio con "colori" diversi); le particelle possono liberamente passare da un settore all'altro. Valutiamo il n° di modi possibili nei quali le particelle possono distribuirsi nei due settori, facendo attenzione che la presenza di una particelle in un certo settore non è equivalente a quella di un'altra particella. Le particelle sono infatti uguali ma distinguibili.



Analoghe situazioni ma a settori scambiati sono le seguenti: situazione 1-3, situazione 0-4

Riassumendo i modi distinguibili con i quali questo sistema può disporsi sono i seguenti per le singole disposizioni:

Situazione	Particelle in a	Particelle in b	N° modi di realizzazione
4-0	4	0	1
3-1	3	1	4
2-2	2	2	6
1-3	1	3	4
0-4	0	4	1



Si può estendere questo ragionamento ad un sistema con N particelle che si possono disporre in due settori di uno stesso recipiente:

$$n^{\circ} \text{ modi} = N!/(n_a! \cdot n_b!) \quad \text{dove il simbolo ! indica il fattoriale: } N! = (1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \dots \cdot N). \text{ Per definizione } 0! = 1$$

Verifichiamo che questa equazione è corretta per il sistema a 4 particelle considerato in precedenza. Per esempio per la situazione 2-2 si ha:  $N = 4$ ,  $n_a = 2$ ,  $n_b = 2$

$$n^{\circ} \text{ modi} = 4!/(2! \cdot 2!) = (1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4)/(1 \cdot 2) \cdot (1 \cdot 2) = 24/4 = 6$$

quindi correttamente l'equazione indica che la situazione 2-2 si può realizzare in 6 modi diversi e distinguibili. Si può infine considerare il caso più complesso: un sistema con N particelle che si possono distribuire in r settori, così piccoli al limite da essere delle vere e proprie celle elementari capaci di contenere una sola particella. In questo caso l'equazione precedente si modifica nel modo seguente:

$$n^{\circ} \text{ modi} = N!/(n_a! \cdot n_b! \cdot n_c! \dots n_r!)$$

Si definiscono ora due importanti concetti della Termodinamica statistica:

- macrostato (stato macroscopico): è la situazione termodinamica complessiva del sistema. Ogni situazione dell'esempio a 4 particelle (4-0, 3-1, ecc.) costituisce un macrostato
- microstato (stato microscopico): è ciascuno dei modi di realizzazione di un macrostato, cioè delle possibili distribuzioni. Nell'esempio a 4 particelle il macrostato 4-0 si realizza con 1 solo microstato, il macrostato 3-0 prevede 4 diversi microstati, il macrostato 2-2 si realizza con 6 microstati diversi, ecc.

I singoli macrostati non sono equivalenti perché hanno una diversa probabilità matematica di realizzarsi; ricordando la definizione di Laplace di probabilità:  $p = C_f/C_p$  dove nell'esempio a 4 particelle:

$$C_p = 1 + 4 + 6 + 4 + 1 = 16 \quad \text{ovvero il } n^{\circ} \text{ totale di modi di attuazione.}$$

La probabilità matematica dei singoli macrostati si calcola nel seguente modo:

- macrostato 4-0:  $p = 1/16 = 0,06$
- macrostato 3-1:  $p = 4/16 = 0,25$
- macrostato 2-2:  $p = 6/16 = 0,37$  ← macrostato più probabile (maggior numero di microstati)
- macrostato 1-3:  $p = 4/16 = 0,25$
- macrostato 0-4:  $p = 1/16 = 0,06$

Come accade in natura, il sistema evolverà spontaneamente assumendo il macrostato più probabile, cioè la situazione 2-2, perché è quella con il maggior  $n^{\circ}$  di microstati. Infatti se il sistema fosse un gas con 4 particelle, introducendo tutte e 4 le particelle in un settore, il loro moto casuale le porterebbe a distribuirsi nel modo più caotico possibile (il macrostato 2-2 appunto!):

Questo risultato è generalizzabile: un sistema evolve sempre spontaneamente verso il macrostato più probabile, cioè quello con il maggior  $n^{\circ}$  di microstati, cioè più disordinato (comincia già ad intuirsi il collegamento con l'entropia!).

Definendo ora come probabilità termodinamica W il  $n^{\circ}$  di microstati in un macrostato, si ha che W coincide con la definizione di modi di attuazione di una situazione e pertanto, per un sistema a N particelle che si possono distribuire in r celle elementari:

$$W = N!/(n_a! \cdot n_b! \cdot n_c! \dots n_r!)$$

Si può infine affermare che un sistema di questo genere evolve verso il macrostato che ha la maggior probabilità termodinamica W di verificarsi, cioè si può attuare nel massimo  $n^{\circ}$  di microstati.

### 5.3 Probabilità termodinamica ed entropia

Un sistema con N particelle (ad esempio un gas) assume spontaneamente ed irreversibilmente il macrostato caratterizzato dal massimo numero di microstati, cioè dalla massima probabilità termodinamica W, ovvero la situazione di massimo disordine.

In altre parole se inizialmente il sistema è più ordinato, esso subirà una trasformazione irreversibile che lo porterà alla fine ad una situazione di equilibrio, caratterizzata dal massimo disordine possibile: le particelle si distribuiranno in modo tale da rendere massimo il  $n^{\circ}$  di microstati con i quali si realizza il macrostato raggiunto. E' evidente che deve esistere una correlazione tra la probabilità termodinamica W e la funzione di stato entropia S, che è stata appunto definita come una misura del disordine del sistema.

Questo legame è espresso dall'equazione di Boltzmann:

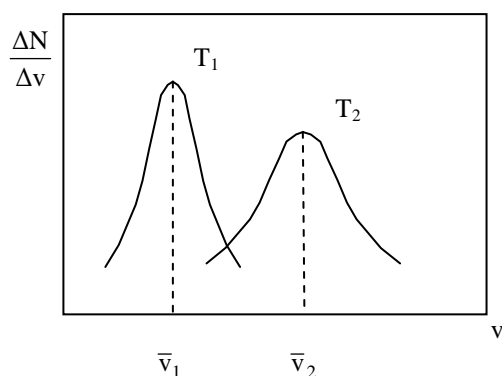
$$S = K \cdot \ln W$$

Dove  $K$  è la costante di Boltzmann:  $K = R/N_a$  essendo  $R$  la costante dei gas ed  $N_a$  il n° di Avogadro. Questa semplice relazione esprime la dipendenza tra  $W$  ed  $S$ : un sistema evolve spontaneamente (trasformazione irreversibile) verso  $W$  massima e quindi  $S$  massima (equilibrio termodinamico): si arriva quindi alla ben nota formulazione del 2° principio della Termodinamica: “Le trasformazioni spontanee provocano sempre un aumento di entropia, cioè l’entropia dell’universo è in continuo aumento”; si può anche affermare che le trasformazioni spontanee sono caratterizzate da  $\Delta S > 0$ .

Siamo ora in grado di giustificare l’espansione di un gas ideale contro il vuoto, esperimento dal quale è derivata la definizione di  $S$ : il gas si espande spontaneamente ed irreversibilmente nel recipiente dove inizialmente vi è il vuoto perché l’aumento di volume a disposizione aumenta il n° di microstati possibili (aumenta infatti il n° di celle elementari in cui possono collocarsi le particelle del gas), cioè aumenta  $W$  e quindi il disordine del sistema. Quando viene raggiunto il valore massimo di  $W$  (cioè di  $S$ ) allora il sistema raggiunge l’equilibrio.

Tenendo presente la relazione di Boltzmann, si può capire la dipendenza di  $S$  dai seguenti fattori:

- l’entropia aumenta con il volume: se un gas si espande, cioè aumenta il volume a sua disposizione, allora aumentano anche le celle elementari in cui si possono distribuire le particelle, considerate tutte uguali ma distinguibili: pertanto aumentano anche i microstati con i quali si può realizzare un determinato macrostato, quindi aumenta  $W$  e di conseguenza  $S$
- l’entropia aumenta con la temperatura: è noto che in un sistema formato da un insieme di particelle gassose, le velocità con cui si muovono le singole particelle non sono tutte uguali ma si distribuiscono secondo una gaussiana, come mostrato nel seguente grafico:



$v$ : velocità di una singola particella

$\Delta N/\Delta v$ : n° di molecole con velocità compresa tra  $v$  e  $v + \Delta v$

$\bar{v}$ : velocità media

Esiste quindi una velocità media che dipende dalla temperatura. Ad esempio a  $T_2 > T_1$  la velocità media aumenta; inoltre la distribuzione risulta più larga ma più bassa poiché l’area sottesa dalla curva deve rimanere sempre la stessa (rappresenta infatti il numero totale di particelle presenti nel sistema). Dato che la distribuzione si allarga il sistema diventa più “disordinato” perché le velocità si distribuiscono in un intervallo più largo e quindi aumenta l’entropia del sistema.

## 5.4 3° Principio della Termodinamica

La Termodinamica statistica, con i suoi concetti di microstato e macrostato, offre la possibilità di interpretare in modi nuovi le funzioni di stato classiche che, come più volte sottolineato, descrivono il comportamento dei sistemi materiali e le loro trasformazioni.

In un sistema materiale costituito da molecole di gas l’energia totale  $E$  è la somma di vari contributi:

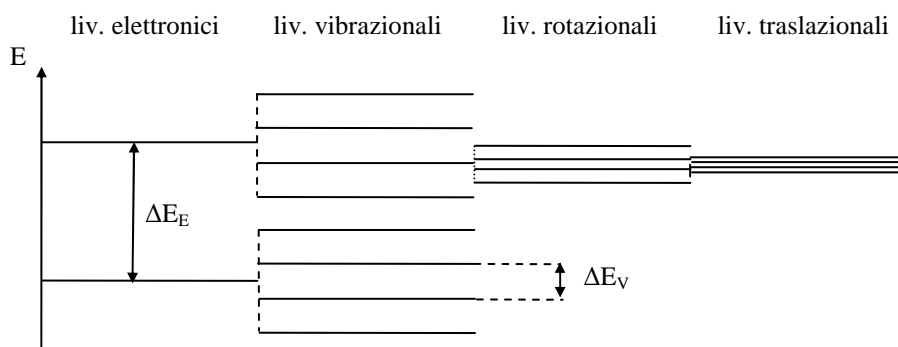
$$E = E_T + E_R + E_V + E_E + E_N$$

dove:

- $E_T$ : energia traslazionale
- $E_R$ : energia rotazionale
- $E_V$ : energia vibrazionale
- $E_E$ : energia elettronica
- $E_N$ : energia nucleare

Ogni tipo di energia si manifesta solo in determinate trasformazioni: ad esempio se la molecola viene colpita da una radiazione IR allora si manifestano le energie vibrazionali e rotazionali  $E_V$  ed  $E_R$  mentre non sono interessate al fenomeno tutte le altre, perché coinvolgono ordini di grandezza completamente diversi. Quindi possiamo trascurare  $E_N$  che interessa i fenomeni di fissione e fusione nucleare e considerare solo le rimanenti.

Secondo la meccanica quantistica tutte le energie sono quantizzate, cioè possono assumere solo valori discreti (cioè prefissati) e non tutti i valori possibili, come mostrato nel grafico seguente:



La separazione dei livelli di energia è nettamente diversa e segue l'ordine indicato nel grafico. I livelli traslazionali sono così vicini da costituire un insieme continuo e quindi, a fini pratici, si possono considerare non quantizzati mentre gli altri livelli di energia risultano effettivamente quantizzati. Il dislivello di energia  $\Delta E$  tra due livelli contigui è molto grande per i livelli elettronici ma diventa sempre più piccolo passando a quelli vibrazionali, rotazionali e traslazionali, cioè:  $\Delta E_E > \Delta E_V > \Delta E_R > \Delta E_T$

Consideriamo ora un qualsiasi insieme di livelli energetici (elettronici, vibrazionali, ecc.) relativo ad un sistema materiale e valutiamo il popolamento dei singoli livelli, cioè come le particelle che compongono il sistema si distribuiscono sui singoli livelli di energia, ovvero come si distribuisce l'energia considerata nel sistema. Il popolamento di un insieme di livelli di energia è descritto nella Termodinamica statistica dall'equazione di Maxwell-Boltzmann:

$$\frac{N_i}{N_0} = e^{-\frac{(E_i - E_0)}{KT}}$$

$N_i$ : numero di particelle che popolano un livello eccitato qualsiasi

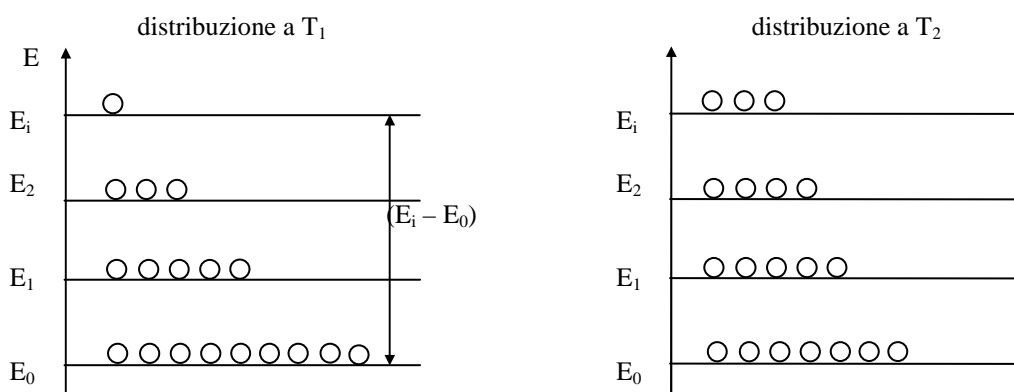
$N_0$ : numero di particelle che popolano lo stato fondamentale (livello energetico più basso)

$E_i$ : energia del generico livello eccitato  $i$

$E_0$ : energia dello stato fondamentale

$K$ : costante di Boltzmann ( $R/N$ )

$T$ : temperatura assoluta



Il significato dell'equazione è il seguente: la popolazione di un livello decresce esponenzialmente all'aumentare dell'energia del livello, per cui il livello più popolato è sempre quello a minor energia, cioè lo stato fondamentale con energia  $E_0$ . All'aumentare della temperatura (ad esempio  $T_2 > T_1$ ) si ha una progressiva migrazione di alcune particelle sui livelli eccitati. Si hanno due casi limite:

- a temperature infinitamente basse, al limite a  $T = 0$  K, cioè allo zero assoluto l'esponente dell'equazione tende ad  $\infty$  ma, visto il segno negativo, il rapporto  $N_i/N_0$  tende a zero e quindi  $N_i$  tende a zero. Pertanto in questa situazione tutti i livelli eccitati sono vuoti e l'unico livello popolato è lo stato fondamentale

- a temperature infinitamente alte l'esponente dell'equazione tende a zero e quindi il rapporto  $N_i/N_0$  tende ad 1 e quindi si ha al limite  $N_i = N_0$  cioè tutti i livelli sono egualmente popolati

Ovviamente la situazione reale sarà intermedia tra i due estremi, cioè si avrà un popolamento dei livelli coerente con l'equazione di Maxwell-Boltzmann.

Poiché l'entropia di un sistema dipende dalla temperatura,  $S$  potrà essere correlata al popolamento dei livelli energetici, che dipende appunto dalla temperatura. All'aumentare di  $T$  aumenta  $S$  in quanto aumenta il numero di livelli popolati: infatti aumenta il disordine in quanto aumenta il n° di microstati possibili perché l'energia totale si ripartisce su di un maggior numero di livelli. Al diminuire di  $T$  avviene il fenomeno contrario.

Consideriamo un qualsiasi insieme di  $r$  livelli energetici. Supponiamo che nel sistema siano presenti  $N$  particelle; indichiamo con  $(N_0, N_1, N_2, \dots, N_r)$  il numero di particelle che popolano rispettivamente il livello fondamentale ( $N_0$ ) ed i successivi livelli eccitati fino all'ultimo livello  $r$ . Un sistema di questo genere, per quanto riguarda la distribuzione dell'energia totale, segue la legge di Maxwell-Boltzmann e quindi potrà assumere diversi macrostati, ognuno dei quali comprendente diversi microstati che in questo caso si riferiscono al diverso popolamento dei livelli di energia.

La probabilità termodinamica  $W$  di un qualsiasi macrostato che il sistema può assumere è data da:

$$W = N! / (N_0! \cdot N_1! \cdot N_2! \cdot \dots \cdot N_r!)$$

Allo zero assoluto è stato dimostrato che risulta popolato solo il livello fondamentale mentre tutti i livelli eccitati sono vuoti. Quindi si ha che:

$$N_0 = N \quad N_1 = 0 \quad N_2 = 0 \quad \dots \quad N_r = 0$$

ma  $0! = 1$  per cui si ha:  $W = N! / N! = 1$  Infatti in questa situazione si ha un macrostato con unico microstato (tutte le particelle sul livello fondamentale). Ricordando che:  $S = K \cdot \ln W$  essendo  $W = 1$  si ha che:  $S = 0$  cioè allo zero assoluto l'entropia del sistema è nulla (situazione di massimo ordine).

Si può quindi enunciare il 3° Principio della Termodinamica: "Allo zero assoluto l'entropia di un cristallo perfetto di qualsiasi sostanza è pari a zero". E' un risultato logico: alla zero assoluto qualsiasi sistema non dovrebbe contenere più disordine ma essere perfettamente ordinato: in realtà esiste sempre una "entropia residua", ad esempio difetti reticolari nel cristallo per cui ciò impedisce di fatto di raggiungere questa situazione. E' noto infatti che risulta impossibile raggiungere lo zero assoluto in qualsiasi esperienza pratica.