

SCHEDA 4 – TERMODINAMICA

Primo principio della termodinamica: l'energia si conserva. $\Delta E = q + w$ secondo la convenzione per la quale sia il calore q che il lavoro w sono positivi se trasferiti dall'ambiente verso il sistema e negativi se dal sistema verso l'ambiente.

Secondo principio della termodinamica: l'entropia dell'universo aumenta quando avviene un processo spontaneo $\Delta S_u \geq 0$

Come conseguenza si può dimostrare che per un processo spontaneo la variazione di energia libera del sistema, risultante dagli scambi di energia con l'ambiente (ΔH) e dalla variazione di entropia, è negativa

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \leq 0$$

Quando $\Delta G = 0$ il sistema è in equilibrio. Si definiscono condizioni standard $P = 1$ bar, concentrazioni = 1 M e $T = 298,15$ K. Lo stato standard è lo stato di riferimento per i dati riportati nelle tabelle. ΔH°_f è definita come la variazione di entalpia associata alla reazione di formazione di una sostanza dagli elementi puri nel loro stato standard; S° è invece il valore assoluto dell'entropia di una sostanza in condizioni standard. Per il **terzo principio della termodinamica** una sostanza pura cristallina a 0 K ha entropia zero. ΔG° è la variazione di energia libera standard. ΔG° è uguale a zero quando la reazione si trova in equilibrio in condizioni standard.

ΔG° varia (quasi) linearmente al variare della temperatura. Perciò i valori riportati in tabella sono utilizzabili solo a 298,15 K. A temperature diverse ΔG° va calcolato mediante la formula $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$. Al contrario, i valori di ΔH°_f e di S° riportati in tabella e riferiti a 298,15 K si possono considerare costanti al variare di T e utilizzare anche a T diverse.

PROBLEMI

La reazione $A + B = C$ alla temperatura T ha $\Delta G^\circ = 0$. Per ciascuna delle seguenti affermazioni riguardanti un sistema contenente una miscela di A, B e C alla temperatura T , dichiarare se è vera o falsa.

- a) il sistema si trova all'equilibrio alla temperatura T
- b) il sistema ha $K_{eq} = 1$ alla temperatura T
- c) il sistema si trova in condizioni standard

Tracciare un diagramma di ΔG° in funzione di T per la reazione $\text{NO}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} = \text{NO}_{2(g)}$ e dire in quale campo di temperatura sarà spontanea a partire da condizioni standard.

[R. spontanea per $T < 780$ K]

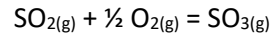
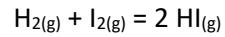
Tracciare un grafico **qualitativo** (senza usare tabelle) di ΔG° in funzione di T per la reazione $\text{Ca}_{(s)} + \text{F}_{2(g)} = \text{CaF}_{2(s)}$ e indicare per quali campi di T e P la reazione sarà spontanea a partire da condizioni standard.

Calcolare ΔS° per il passaggio di stato $\text{Zn}_{(s)} = \text{Zn}_{(liq)}$ usando dati disponibili sulla tavola periodica.

[R. $10,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$]

A quale temperatura $\Delta G^\circ = 0$ per la reazione $\text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{H}_{2(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)}$? Cosa succede se si porta il sistema al di sopra di questa temperatura?

Considerando le seguenti due reazioni:



dire quale delle due prevedete possa essere più spontanea a T ambiente e se un riscaldamento di 300°C avrà lo stesso effetto su entrambe le reazioni.

In date condizioni di temperatura, pressione e composizione la reazione $A + B = C$ risulta avere $\Delta G < 0$. Tuttavia in tali condizioni non si osserva alcuna reazione fra A e B a dare C. Per qual motivo? E' possibile ottenere la reazione? Come si potrebbe fare?

Quale delle seguenti affermazioni non è un enunciato del secondo principio della termodinamica?

- Per reazioni spontanee $\Delta G < 0$
- ΔS dell'universo è sempre ≥ 0
- In un sistema isolato l'energia si conserva
- Il rendimento di una macchina termica è ≤ 1