

data una semplice reazione  $A \rightarrow B$ , ricordando che i  $\Delta H$  non dipendono dal cammino della reazione avremo:  $\Delta H_{124} = \Delta H_{134}$  e assumendo che i  $C_p$  variano poco con  $T$ :  
 $\Delta H(T_1) + C_p(\text{prodotti})(T_2 - T_1) = C_p(\text{reagenti})(T_2 - T_1) + \Delta H(T_2)$   
 Se pongo  $C_p(\text{prodotti}) - C_p(\text{reagenti}) = \Delta C_p$  ottengo la **legge di Kirchhoff**

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

→ in generale, se le differenze di  $T$  sono piccole, si possono trascurare le variazioni dei calori di reazione e usare così i valori tabulati (generalmente a 298 K)

## FORMAZIONE di SOLUZIONI

posso scomporre il processo in 3 passaggi

- 1 rottura dei legami tra molecole o ioni che compongono il soluto
- 2 rottura dei legami tra molecole o ioni che compongono il solvente
- 3 formazione di nuovi legami tra molecole o ioni nella soluzione

→ immagino di lavorare a  $P$  costante (solitamente quella atmosferica) e a  $T$  costante (generalmente RT), e usando l'entalpia per descrivere l'energetica del processo, possiamo scrivere che (per la legge di Hess):

$$\Delta H_{\text{sol}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

con  $\Delta H_{1,2} > 0$ ,  $\Delta H_3 < 0$

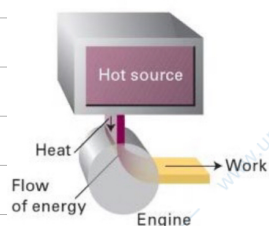
ripeniti ai 3 passaggi descritti

definisce se si tratta di una reazione esotermica o endotermica

## parte 4

## RENDIMENTO MACCHINA TERMICA

### IDEALE



→ macchina termica in grado di trasformare tutta l'energia fornita sotto forma di calore in lavoro

**RENDIMENTO**  $\eta = \frac{W}{Q}$

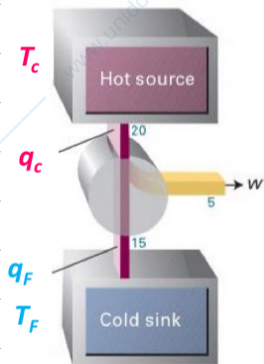
• la macchina descritta avrebbe  $\eta = 1$  → rispetta il primo principio ⇒  $Q_{\text{entrata}} = -W_{\text{uscita}}$ ,  $\Delta U_{\text{TOT}} = 0$

↳ si conserva

- il primo principio sarebbe ancora rispettato se immaginassi di operare un ciclo in cui tutto il lavoro sviluppato nello staccio precedente venisse nuovamente trasformato in calore
- ↳ ciclo infinito di trasformazioni reversibili calore ↔ lavoro a costo energetico nullo
  - ↳ è una macchina del **moto perpetuo**

## REALE

- Carnot dimostra che la macchina descritta sopra non è reale perché per generare lavoro non basta avere del calore
- ↳ per generare lavoro servono un flusso di calore da una sorgente calda (a temperatura  $T_c$ ) ad un serbatoio più freddo (a temperatura  $T_f$ )



### macchina termica reale

- ↳ il suo rendimento aumenta all'aumentare del dislivello di  $T$  tra i due serbatoi

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c} = 1 - \frac{q_f}{q_c} \rightarrow \eta < 1 \text{ SEMPRE.}$$

→ se  $T_c = T_f$  allora  $\eta = 0$

## SECONDO PRINCIPIO

enunciati più significativi

- enunciato di Kelvin** È impossibile, attraverso un processo ciclico, prelevare calore da un serbatoio e convertirlo in lavoro senza che, contemporaneamente, ci sia trasferimento di calore da un serbatoio caldo a un serbatoio freddo
- enunciato di Clausius** È impossibile trasferire calore da un corpo freddo a uno caldo senza che, contemporaneamente, una certa quantità di lavoro venga convertita in lavoro

⇒ ogni trasformazione comporta una sorta di necessaria degradazione irreversibile dell'energia

- ↳ se immagino di ritrasformare il lavoro estratto in calore, non sarebbe possibile ritrasferire l'energia dispersa nel serbatoio freddo in quello caldo, facendolo tornare il contenuto energetico al valore iniziale (a meno che non compio del lavoro)
- ↳ sono processi spontanei in un'unica direzione ed irreversibili

### CONSEGUENZE

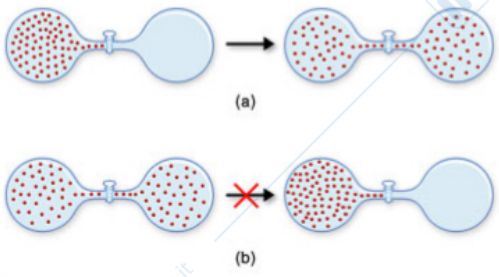
- esempio: auto elettrica ⇒ è impossibile immaginare un ciclo chiuso in cui mentre l'auto avanza, il moto delle ruote alimentato dalla

batteria possa essere completamente riutilizzato per produrre energia elettrica che riporti la batteria alla carica iniziale.

↳ perché una parte di energia erogata dalla batteria viene inevitabilmente ceduta all'ambiente come calore.

↳ posso diminuire la perdita di energia, ma non annullarla

## SPONTANEITA' e REVERSIBILITA'



> espansione di un gas (a) → **spontaneo**

↳ avviene naturalmente

↳ non ha bisogno di lavoro per realizzarsi

↳ è anche **irreversibile** → distinguo un "prima" e un "dopo"

> processo inverso (b) → **non spontaneo**

↳ per avvenire richiede lavoro

**SPONTANEITA'** → naturale tendenza di un processo ad avvenire in una certa direzione

↳ non è necessariamente il criterio per definire che il processo si realizzi → es. diamante che si trasforma in grafite

↳ vanificata dalla lentezza della reazione

→ per il primo principio sono **possibili** tutti i processi per i quali  $\Delta U_{sist} = -\Delta U_{amb}$  e  $\Delta U_{tot} = 0$ , indipendentemente dalla spontaneità

→ per il secondo principio un processo è **spontaneo** se ha una parziale dispersione di energia

→ perché con un processo spontaneo e irreversibile è necessariamente accompagnato da una dispersione di energia? ⇒ **STRUTTURA** della materia

È evidente come l'idea stessa di irreversibilità:

1) forzi a distinguere un "prima" e un "dopo"

2) sia riconducibile al concetto di probabilità che un certo stato si realizzi

3) spinga ad immaginare che in un processo si crei del disordine

## ENTROPIA

→ funzione di stato che definisce la spontaneità di una reazione

la variazione di entropia che un sistema subisce nel corso di una sua trasformazione equivale l'energia trasferita **REVERSIBILMENTE** sotto forma di calore divisa per la **temp. assoluta** a cui il trasferimento avviene

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

=> come stabilisco la spontaneità di un processo?

- considero un processo che so essere spontaneo:

il trasferimento di calore (irreversibile) da A a B. La temperatura dei 2 corpi è 100 e 50 °C

↳ quando metto in contatto A e B, A trasferisce calore a B

↳ suppongo che avviene per quantità infinitesime di  $q$ , in modo da essere sicura di operare in condizioni reversibili (richieste dalla definizione di entropia)

$$\Delta S_A = - \frac{dq}{373}$$

$$\Delta S_B = + \frac{dq}{323}$$

$$\Delta S_{TOT} = - \frac{dq}{373} + \frac{dq}{323} \Rightarrow \Delta S_{TOT} > 0$$

→ ho un processo spontaneo quando  $\Delta S_{TOT} > 0$

conclusioni di validità generale

a) un processo spontaneo comporta trasferimento di entropia dal corpo che contiene più energia (entropia diminuisce) al corpo che ne contiene meno (entropia aumenta)

b) il processo va nella direzione che assicura un aumento di entropia totale

→ normalmente gli scambi avvengono tra sistema e ambiente

↳ riformulo enunciato di Clausius

$$\Delta S_{TOT} = \Delta S_{SIST} + \Delta S_{AMB} > 0$$

una trasformazione è spontanea e irreversibile se comporta un aumento dell'entropia dell'universo

segue che:

> per processi non spontanei:  $\Delta S = \Delta S_{SIST} + \Delta S_{AMB} < 0$

> all'equilibrio:  $\Delta S = \Delta S_{SIST} + \Delta S_{AMB} = 0$

=> in ogni trasformazione spontanea l'entropia aumenta fino a raggiungere l'equilibrio (valore max)

=> nell'universo  
↳ entropia aumenta  
↳ energia resta costante

## CARATTERISTICHE

1 è una funzione di stato → le sue variazioni dipendono dallo stato iniziale e finale

2 la sua valutazione richiede la misura di  $q_{rev}$ , cioè il calore scambiato lungo il cammino reversibile, dove gli scambi termici sono così piccoli da poter considerare il sistema costantemente all'equilibrio. In queste condizioni

$$ds = \frac{dq_{rev}}{T} \quad \text{e} \quad s = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T}$$

=> so che  $C_p = \frac{dq}{dT}$  ricavo  $dq = C_p dT$

$$\text{essendo } \Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}, \quad dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = C_p \frac{dT}{T}$$

→ per un incremento finito di T da  $T_1$  a  $T_2$ :

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$$

assumendo che in prima approssimazione la capacità termica sia costante con T

$$\Delta S = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_p (\ln T_2 - \ln T_1)$$

In conclusione

$$\Delta S = C_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

↳ un aumento di temperatura è sempre accompagnato da un aumento di entropia

### espansione di un gas

↳ la studio per trovare la relazione tra entropia e volume

- dopo l'espansione il gas compie un lavoro sull'ambiente dato da:

$$dW_{\text{rev}} = -PdV$$

- trasformazione isoterma → ambiente trasferisce al sistema una quantità di q che ne compensi esattamente la perdita di energia subita come w

$$dq_{\text{rev}} = dW_{\text{rev}} = -PdV$$

- variazione dell'entropia sull'ambiente

$$dS_{\text{amb}} = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = -\frac{PdV}{T}$$

→ il processo è reversibile

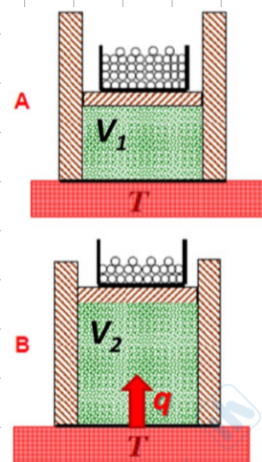
$$dS + dS_{\text{amb}} = 0$$

Quindi

$$dS = +P \frac{dV}{T} = \frac{nRT}{V} \frac{dV}{T} = nR \frac{dV}{V}$$

- variazione finita di V da  $V_1$  a  $V_2$  la variazione sarà

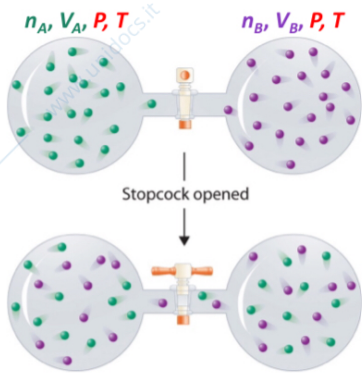
$$\Delta S = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$



a l'entropia di un gas aumenta all'aumentare del suo volume

b l'espansione di un gas è un processo spontaneo perché per  $V_2 > V_1$   $\ln(V_2/V_1) > 0$  quindi  $\Delta S > 0$

# ΔS di MISCOLAMENTO



→ I 2 gas si espandono dal proprio volume iniziale  $V_i$  ad un volume finale  $V_f = V_A + V_B$   
 ↳ ΔS a seguito dell'espansione è la somma delle variazioni di ciascun gas

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = n_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + n_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B}$$

opero a T e P costanti

il volume di ogni gas è proporzionale al num di moli dei 2 gas attraverso uno stesso termine costante  $RT/P$

$$\Delta S = n_A R \ln \frac{n_A + n_B}{n_A} + n_B R \ln \frac{n_A + n_B}{n_B}$$

→ I 2 log sono per forza positivi  
 ↳  $\Delta S > 0$

- l'entropia di una miscela di gas è sempre > a quella dei gas separati
- il miscelamento è un fenomeno spontaneo

⇒  $\Delta S = n_A R \ln \frac{n_A + n_B}{n_A} + n_B R \ln \frac{n_A + n_B}{n_B}$  posso rielaborarla usando le frazioni molar  $x_i$  al posto del num<sup>n<sub>A</sub></sup> delle loro moli  
 $x_i = \frac{n_i}{n_i + n_j}$

le frazioni molar esprimono la concentrazione di una specie chimica in una miscela omogenea

ricavo  $\Delta S = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$   
 divido per  $n_A + n_B = n$

$$\Delta S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

↳ Entropia di mescolamento

valida per il miscelamento di due o più componenti qualsiasi

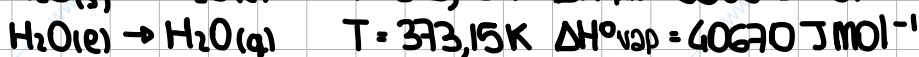
↳ la direzione spontanea del processo, quella che realizza un aumento della entropia, comporta la transizione da una situazione ordinata ad una disordinata

perciò l'entropia è considerata una misura del grado di disordine a livello microscopico

# ΔS dei CAMBIAMENTI di FASE

→ I cambiamenti di fase sono processi ideali per parlare di entropia

- ↳ sono naturalmente reversibili
- ↳ le due fasi sono sempre in equilibrio
- ↳ avvengono a temperatura costante



in entrambi i casi ho P costante, quindi  $\Delta H^\circ = q$ . possiamo quindi scrivere

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H^\circ}{T}$$

da cui ricaviamo :  $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$   
 $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$

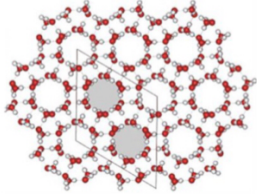
$$\Delta S_{fus} = 6080 \text{ J mol}^{-1} / 273,15 \text{ K} = 22 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta S_{vap} = 40670 \text{ J mol}^{-1} / 373,15 \text{ K} = 109 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

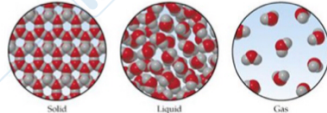
### Osservazioni

a) sia la fusione che la vaporizzazione comportano un aumento di entropia ( $\Delta S > 0$ ), perché sono processi spontanei alle T a cui avvengono

b)  $\Delta S_{vap} \gg \Delta S_{fus}$



Struttura cristallina del ghiaccio



Transizioni ordine  $\rightarrow$  disordine nei passaggi di fase dell' $H_2O$

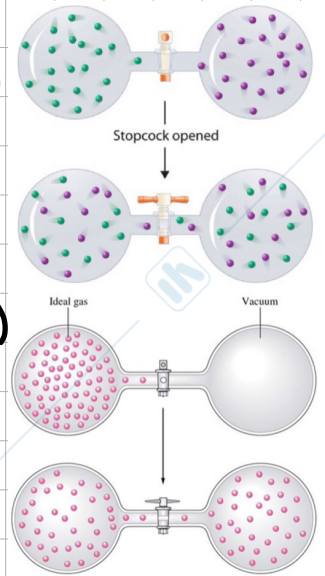
$$\Delta_{vap}S \gg \Delta_{fus}S > 0$$

le due osservazioni trovano giustificazione nell'idea dell'entropia come misura del disordine  
 disordine  
 solido < liquido < gas

## $\Delta S$ , disordine, Probabilità

$\rightarrow$  il mescolamento di due gas è spontaneo  $\rightarrow$  relazione tra entropia e disordine

aumento di  $\Delta S$  nei processi spontanei = aumento del disordine microscopico



$\rightarrow$  considero l'espansione di un gas (sia ideale che nobile)

- $\hookrightarrow$  è un processo spontaneo
- $\hookrightarrow$  il gas più espanso è più disordinato del gas con il volume più piccolo?

- 1) definisco cosa significa disordine
  - $\hookrightarrow$  analizzo due processi a livello microscopico
    - a) espansione
    - b) mescolamento

rende molto alta la probabilità che lo stato finale del sistema sia uno in cui si realizza una distribuzione uniforme del gas in tutto il volume a disposizione

un processo spontaneo va sempre nella direzione di realizzare lo stato più probabile del sistema

- $\hookrightarrow$  posso calcolare la probabilità
  - $\hookrightarrow$  es. lancio di un certo numero di monete e descrivo il risultato in termini di possibilità che si verifichino certe combinazioni
- considero un sistema formato da 4 monete uguali
  - $\hookrightarrow$  macrostati  $\rightarrow$  tutte le possibili combinazioni Testa / Croce
  - $\hookrightarrow$  microstati  $\rightarrow$  modi in cui ogni combinazione può realizzarsi

macrostato		microstati	
4T	0C	TTTT	
3T	1C	TTTC TTCT	
2T	2C	TCTT CTTT	
1T	3C	TTCC TCTC TCCT	
0T	4C	CTTC CTCT CCTT	
		CCCT CCTC	
		CTCC TCCC	
		CCCC	

macrostato più probabile : 2T2C

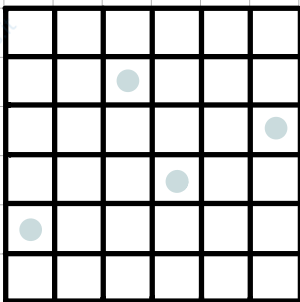
↳ è quello a cui corrisponde il maggior numero di microstati

1  
4  
6  
4  
1

-> trasferisco questo concetto all'espansione di un gas

- suppongo che il gas sia composto da 4 molecole
- divido in celle uguali il volume a disposizione  
↳ ognuna contiene 1 sola molecola

- $V_1 = 4$  celle ( $n_1 = 4$ ) → ho un solo modo di disporre le 4 molecole
- $V_2 = 36$  celle ( $n_2 = 36$ ) → calcolo il numero di modi in cui posso disporre le 4 molecole



→ la prima molecola ha  $n$  modi diversi di occupare le  $n$  caselle, la seconda  $(n-1)$ , la terza  $(n-2)$ , la  $N$ -esima  $(n-N+1)$ .

$$W(V_2) = \frac{n(n-1)(n-2)\dots(n-N+1)}{N!}$$

⇒ quindi:

- macrostato 1 ( $V_1$ ) → microstati:  $W_1 = 1$
- macrostato 2 ( $V_2$ ) → microstati  $W_2 = 58905$

la direzione di evoluzione spontanea della reazione è quella che porta il sistema verso il macrostato con più microstati

↳ è anche il più probabile ed il più disordinato

## legge di Boltzman

→ relazione tra entropia e numero di microstati

↳ risultato della Termodinamica Statistica

usa la statistica e la probabilità per descrivere il comportamento di sistemi formati da moltissime particelle

studiamo solo la derivazione della relazione che lega entropia e probabilità

↳ legge di Boltzman

$$S = k_B \ln W$$

↳ costante universale  $k_B = 1,3806588 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$

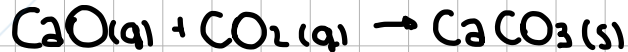
- lega l'entropia al numero di stati tra cui un sistema può distribuirsi
- ↳ quantitativamente } più precisa della supposizione
- ↳ qualitativamente } che l'entropia dipenda dal disordine del sistema

- => sistema perfettamente ordinato  $\rightarrow W=1$   
 $\rightarrow S=0 \rightarrow$  valore minimo che posso raggiungere
- $\rightarrow$  posso comunque usare l'associazione entropia/disordine per descrivere come un sistema si evolve

### esempio

In condizioni standard l'ossido di calcio e l'anidride carbonica reagiscono spontaneamente per dare carbonato di calcio. La reazione è endotermica o esotermica?

### risoluzione



- spontaneità'  $\Delta S_{\text{TOT}} = \Delta S_{\text{SIST}} + \Delta S_{\text{AMB}} > 0$
- si consumano molecole in fase gassosa per formare un composto solido  
 $\rightarrow$  passo dal disordine all'ordine  $\Rightarrow$  entropia del sistema diminuisce  
 $\Delta S_{\text{SIST}} < 0$
- per avere  $\Delta S_{\text{TOT}} > 0$  deve aumentare l'entropia dell'ambiente  
 $\Delta S_{\text{AMB}} > 0$   
 $\rightarrow \Delta S_{\text{AMB}}$  aumenta solo se riceve calore  
 $\rightarrow$  sistema dà calore all'ambiente  $\Rightarrow$  esotermica ( $\Delta E < 0$ )

## parte 5

### TERZO PRINCIPIO

$\rightarrow$  ne esistono diverse formulazioni

1 Nerst - Simon  $\rightarrow$  fu una delle prime

Non esiste alcun processo che permetta di ridurre completamente a zero l'entropia di un sistema in un numero finito di operazioni o passaggi.

2 Lewis e Randall

se l'entropia di ogni elemento allo stato cristallino viene assunta uguale a zero alla temperatura dello zero assoluto, ogni sostanza ha un'entropia positiva finita. Tale entropia può diventare uguale a zero allo zero assoluto e lo diventa effettivamente se la sostanza è un cristallo perfetto.

3 sintetica

L'entropia di un cristallo perfetto allo zero assoluto è nulla.

limite assoluto

- $\Rightarrow$  significato fisico  $\rightarrow$  esiste uno "zero" dell'entropia al di sotto del quale non posso scendere  
 $\rightarrow$  perciò posso valutarla anche in termini assoluti (diversamente da  $\Delta U$  e  $\Delta H$ )