

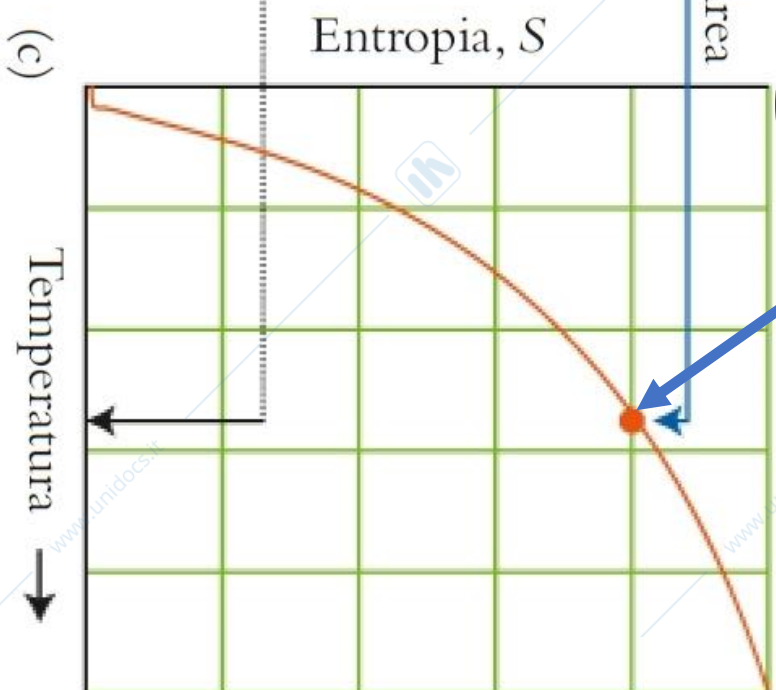
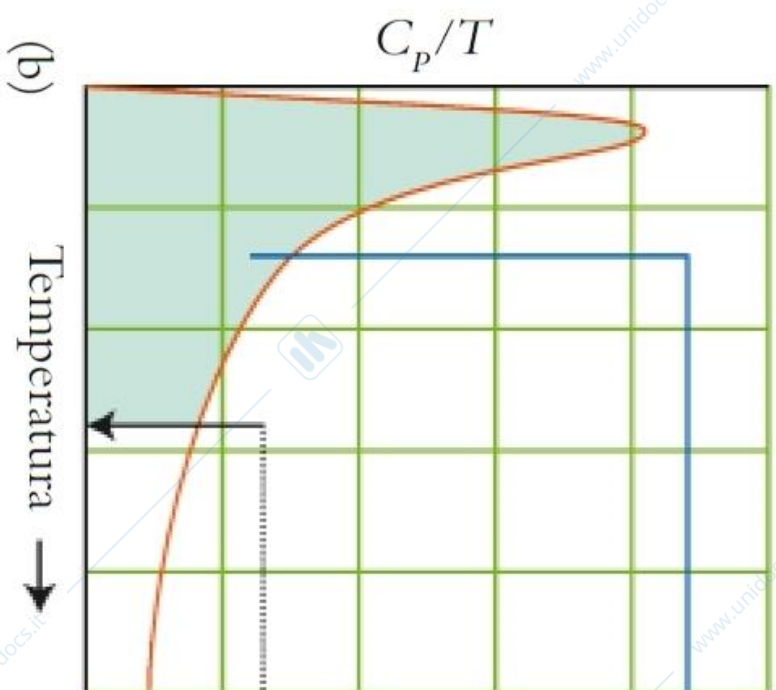
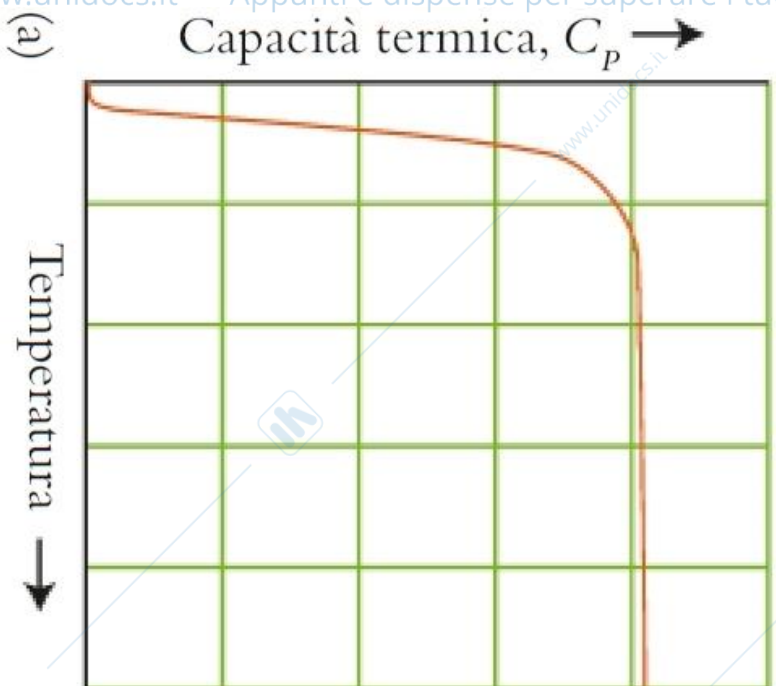
Entropia assoluta

$$S(T) = S(0) + \int_0^T dS = 0 + \int_0^T \frac{dq_{rev}}{T}$$

L'entropia standard molare è l'entropia molare di una sostanza pura a 1 bar e a una determinata temperatura di solito 25°C.

In assenza di transizioni di fase e a pressione costante

$$dq_{rev} = dH = C_p dT \quad dS = \frac{C_p}{T} dT \quad S(T) = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$



$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

Entropia statistica

Formula di Boltzmann

$$S = k \ln W$$

$$k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \text{ (costante di Boltzmann)}$$

$$R = k N_A$$

W è il **numero di microstati** che possono assumere le particelle del sistema ad una data energia e volume.

$$W(U, V, N_1, N_2 \dots N_C)$$

numero di particelle presenti $N_1, N_2 \dots N_C$

A parità di energia e volume del sistema, le singole particelle possono avere una disposizione differente rispetto ai livelli energetici accessibili.

Ciascuna di queste differenti disposizioni corrisponde a un microstato del sistema.

Il sistema nella sua evoluzione temporale passa continuamente da un microstato all'altro.

In un sistema isolato in equilibrio si assume che tutti i microstati compatibili con l'energia totale, il volume del sistema e le particelle siano equiprobabili.

La probabilità di avere un particolare microstato è $1/W$.

Particelle nella scatola – gas ideale

All'aumentare della lunghezza, i livelli energetici si avvicinano e, come conseguenza, quelli accessibili aumentano.

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$

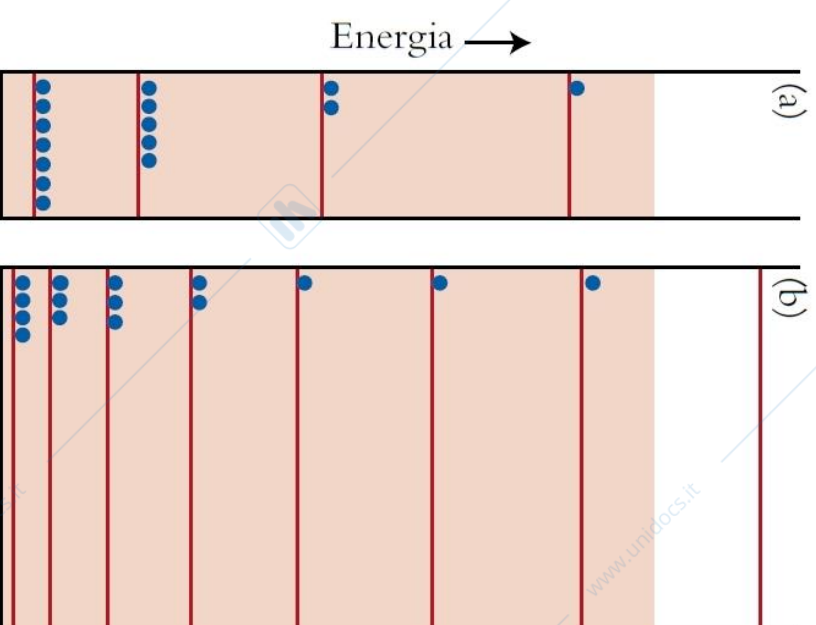
$$E_{n+1} - E_n = \frac{h^2}{8mL^2} (2n + 1)$$

L'energia totale del sistema è la medesima, ma il numero dei microstati è aumentato.

Analoghe considerazioni valgono per sistemi tridimensionali.

A parità di energia totale, all'aumentare del volume il numero di microstati aumenta.

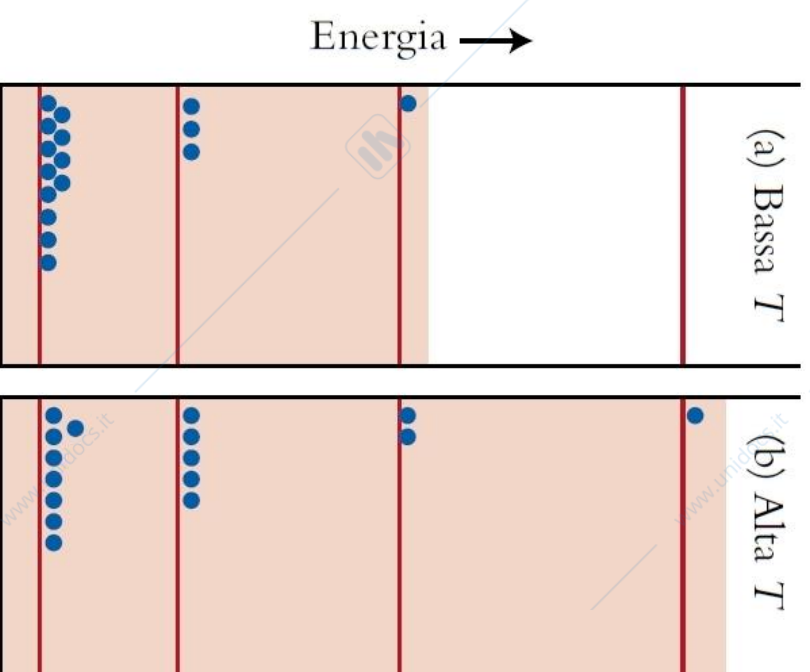
$$L_b > L_a$$



Il campo dei livelli accessibili è indicato dalla banda in colore.

Particelle nella scatola - gas ideale

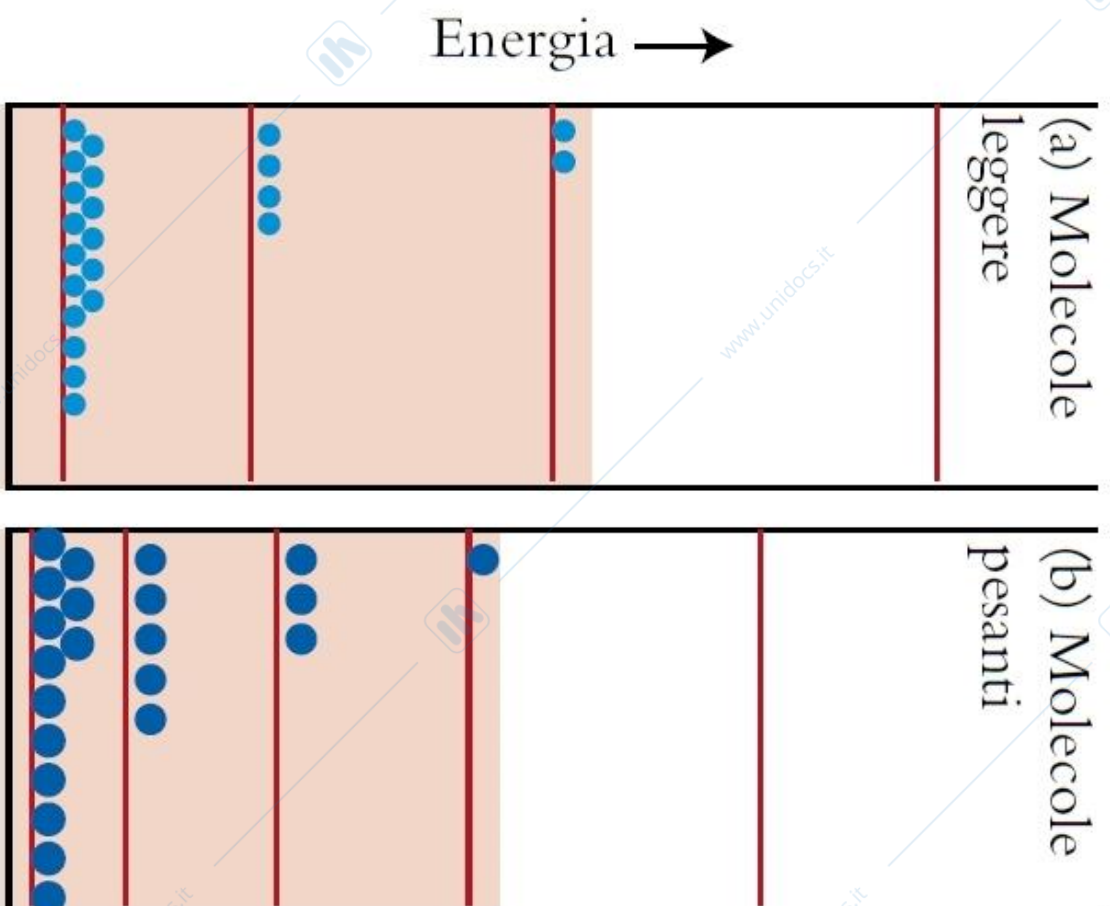
All'aumentare della temperatura del sistema la distribuzione dei livelli energetici è invariata ma le particelle possono accedere a livelli più energetici, come conseguenza, il numero dei microstati è aumentato.



All'aumentare della massa molecolare, i livelli energetici di un gas si avvicinano. A parità di temperatura, i microstati accessibili sono maggiori per i gas con una maggiore massa molecolare.

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$

$$E_{n+1} - E_n = \frac{h^2}{8mL^2} (2n + 1)$$



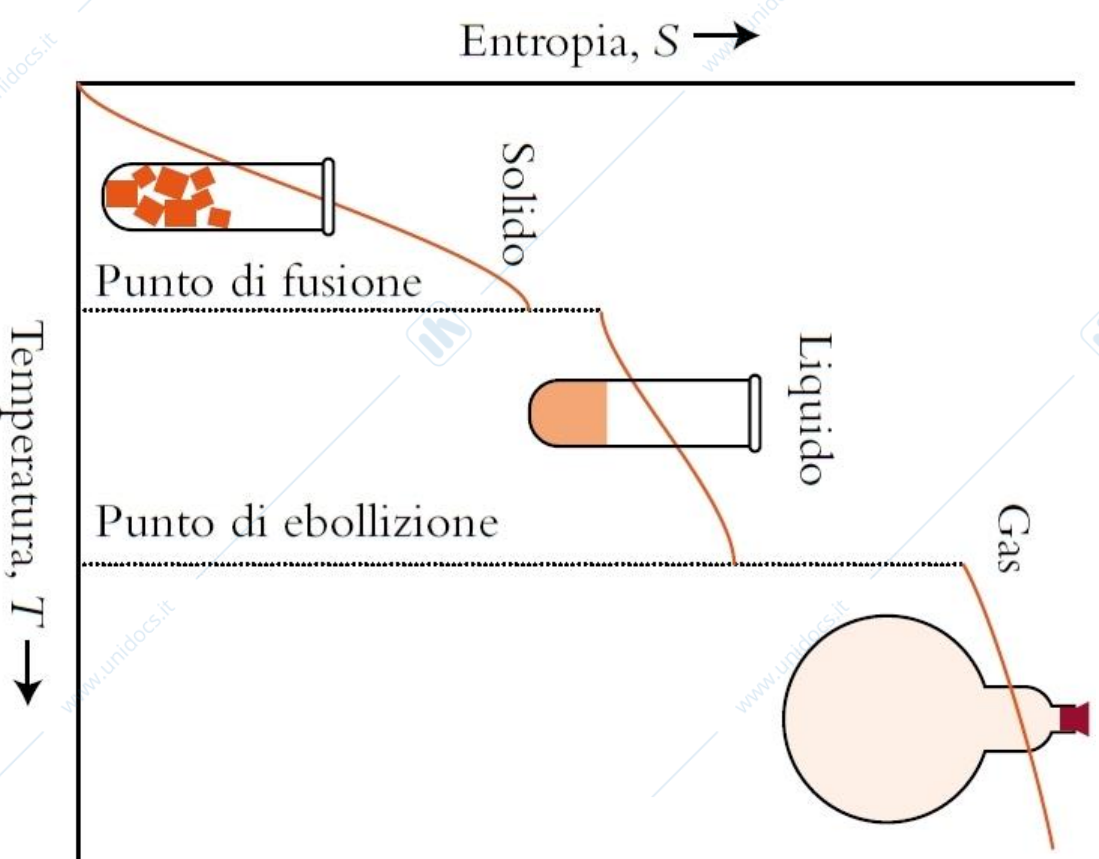
L'entropia è crescente con la temperatura a causa dell'aumento del ***disordine termico***.

La fusione e la vaporizzazione comportano un incremento della mobilità molecolare che aumenta il numero dei microstati accessibili del sistema.

Disordine: vapore > liquido > solido

L'entropia di vaporizzazione è molto maggiore dell'entropia di fusione.

L'aumento di volume e il moto caotico di un gas comporta un notevole incremento di entropia.



I microstati possibili dipendono dalla posizione e dal movimento delle molecole.

Si può distinguere il disordine in posizionale e termico.

- ***Il disordine posizionale è associabile alle posizioni delle molecole nel sistema.***
- ***Il disordine termico è associabile all'agitazione termica delle molecole.***

Il disordine termico si annulla al tendere della temperatura a zero.

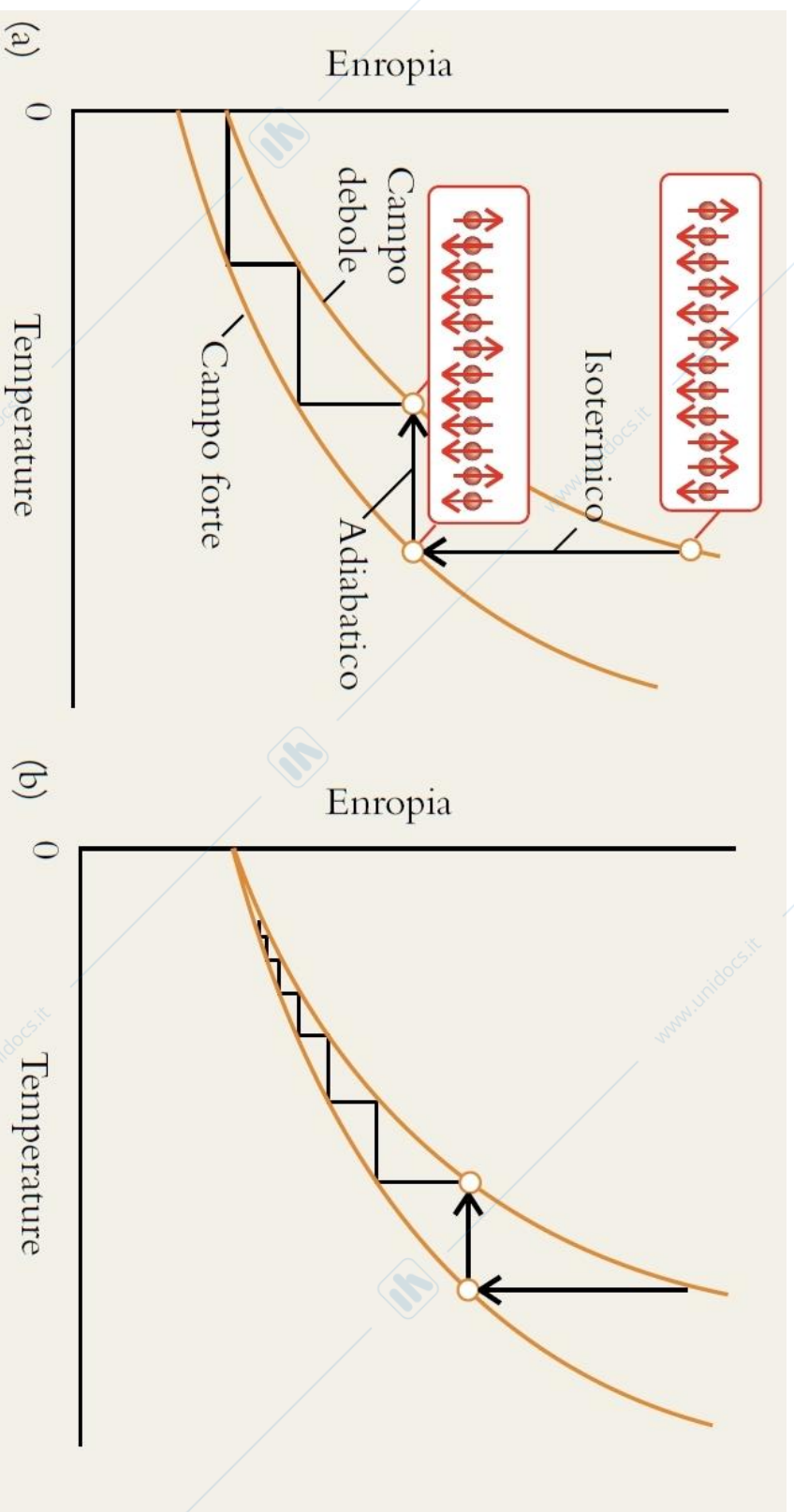
Se esiste un solo livello di energia accessibile allora tutte le particelle si trovano nel medesimo livello di energia.

In questo caso, la disposizione è unica ($W = 1$) e l'entropia è nulla.

$$S = k \ln(1) = 0$$

L'entropia è nulla in un sistema perfettamente ordinato, cioè privo di disordine posizionale e di disordine termico.

Non è possibile che un sistema raggiunga una temperatura uguale allo zero assoluto eseguendo un processo termodinamico costituito da un numero finito di operazioni.



Cristallo perfetto

Un **cristallo perfetto** possiede una **struttura priva di disordine posizionale**.

Terza legge della termodinamica

L'entropia di tutti i **cristalli perfetti** tende a zero quanto la **temperatura termodinamica tende a essere nulla** (zero assoluto).

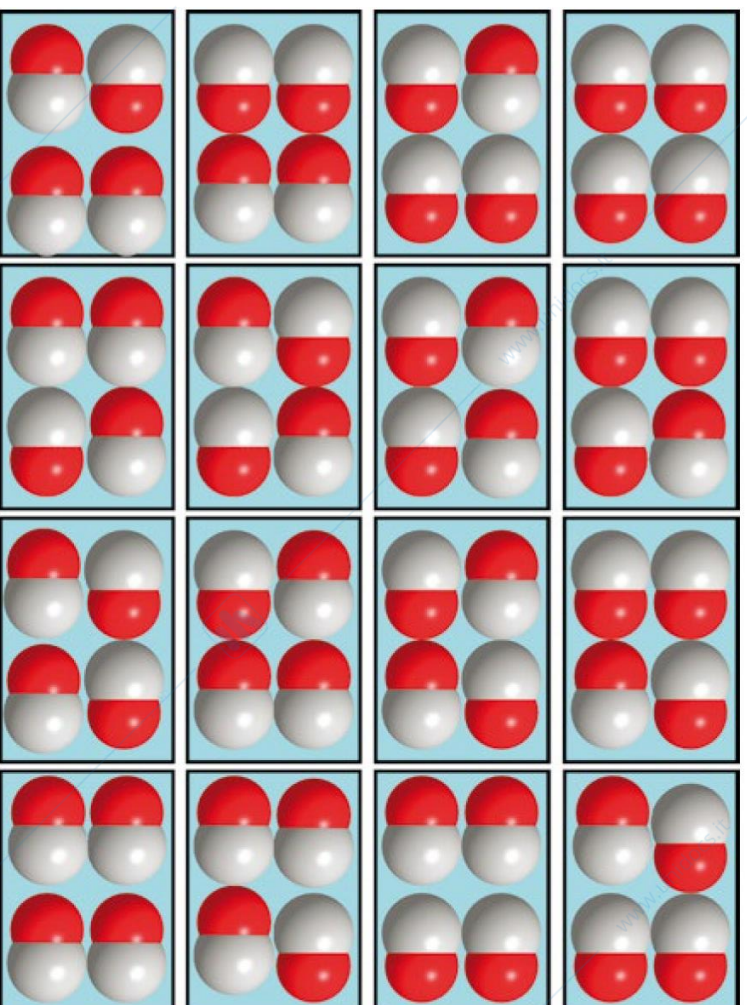
Entalpia residua

In alcuni casi rimane un disordine posizionale anche a 0 K, in questi casi permane un'entalpia residua.

Entalpia residua - monossido di carbonio

Il debole dipolo elettrico consente due possibili orientazioni a 0 K

4 molecole 16 (2^4) disposizioni



N molecole 2^N disposizioni

Entropia residua

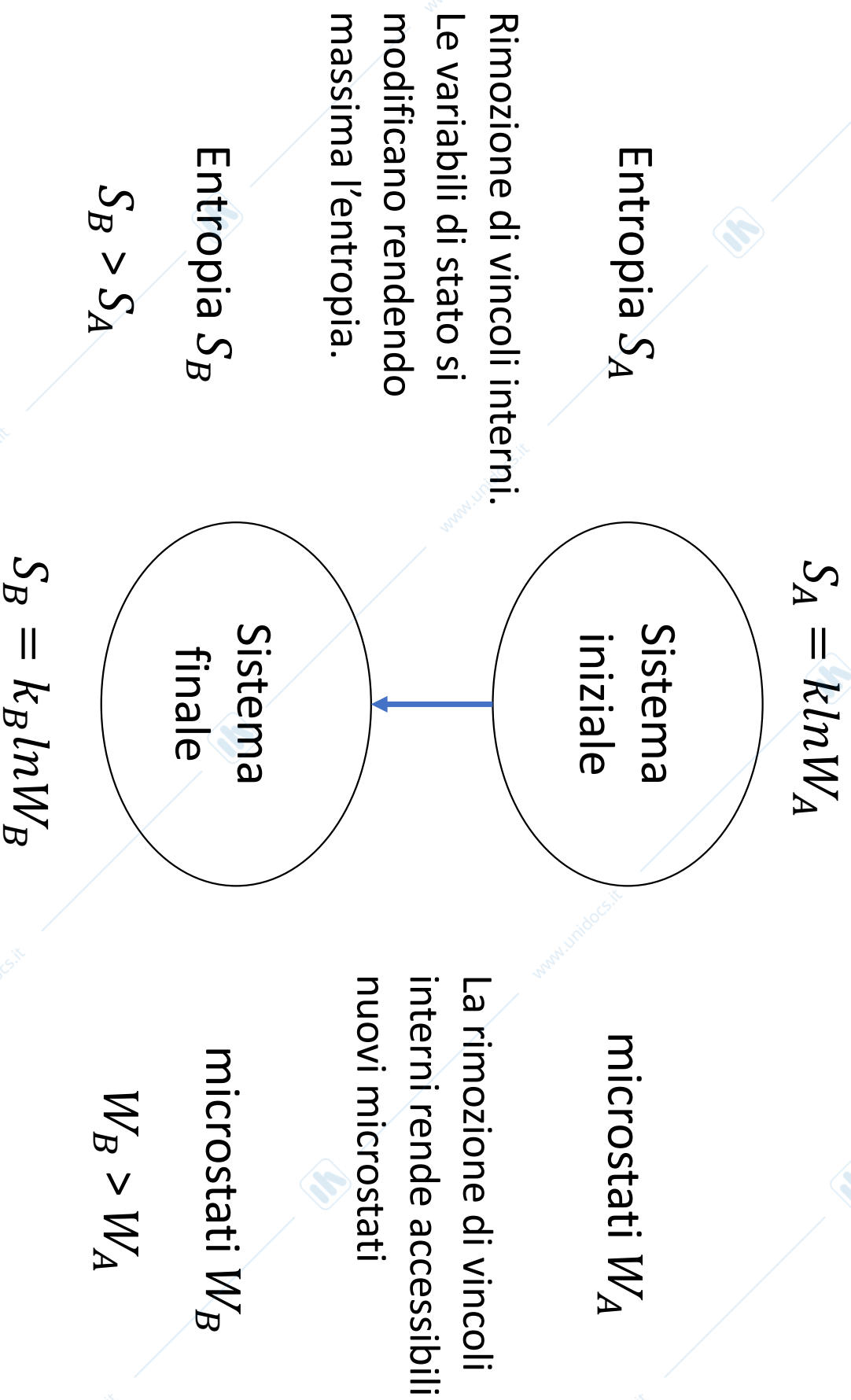
Il monossido di carbonio a causa del suo debole dipolo elettrico ha due possibili orientazioni a 0 K

Nel caso di una mole:

$$S = k \ln W = k \ln(2^N) = k N \ln(2)$$

$$S = 1,381 \times 10^{-23} \times 6,02 \times 10^{23} \times \ln(2) = 5,76 \text{ J K}^{-1}$$

Valore sperimentale $4,6 \text{ J K}^{-1}$



L'entropia statistica è equivalente all'entropia termodinamica.

Nel caso di un fluido, il numero di microstati dipende dalle stesse variabili dell'entropia termodinamica

$$W(U, V, N_1, \dots, N_C) = W(U, V, n_1 N, \dots, n_C N) = f(U, V, n_1, \dots, n_C)$$

$$N_k = n_k N$$

N_k : numero di molecole di k

n_k : numero di moli di k

N : numero di avogadro

Proprietà estensiva dell'entropia statistica

Se si raddoppia il sistema, le grandezze estensive raddoppiano, mentre i microstati si elevano al quadrato

$$U, V, n_1, \dots, n_c \rightarrow 2U, 2V, 2n_1, \dots, 2n_c$$

$$S \rightarrow 2S$$

$$W \rightarrow W^2$$

Il logaritmo rende additiva l'entropia statistica

$$\ln W \rightarrow 2 \ln W$$

Costante di Boltzmann

La costante di Boltzmann è stata definita in modo da rendere numericamente e dimensionalmente coincidenti le due espressioni di entropia.

$$kN_A = R$$

$$[k] = J K^{-1}$$

$$[R] = J K^{-1} mol^{-1}$$

$$N_A: \text{costante di avogadro } mol^{-1}$$

Sistema isolato

Le pareti di confine sono adiabatiche (no calore), rigide e fisse (no lavoro), impermeabili (no scambio di materia).

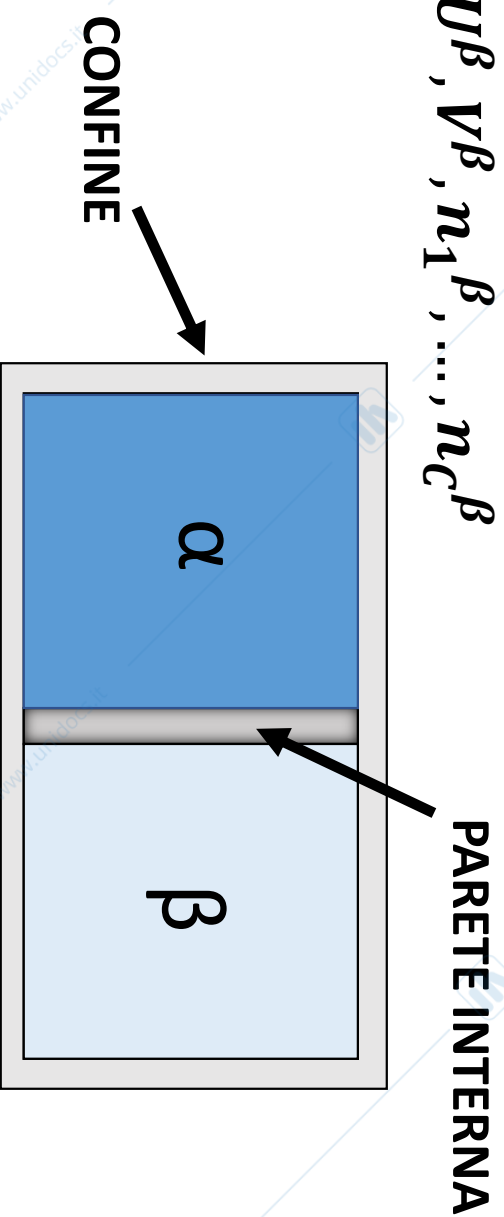
Energia interna totale e il volume totale costanti

La parete interna è **inizialmente** adiabatica, rigida e fissa, impermeabile.

Sottosistemi sono inizialmente isolati e in equilibrio.

Variabili di stato:

$U^\alpha, V^\alpha, n_1^\alpha, \dots, n_C^\alpha, U^\beta, V^\beta, n_1^\beta, \dots, n_C^\beta$



Rendiamo la parete **diatermica** e **mobile**.

Si sono **rimossi i vincoli interni** al flusso termico e alle variazioni volume.

Il sistema non è più in equilibrio.

I volumi e le energie interne dei sottosistemi variano fino a raggiungere una nuova situazione di equilibrio.

Direzione della trasformazione

$$dS = dS^{\alpha} + dS^{\beta} > 0 \quad (\text{rispettando i vincoli rimasti})$$

Equilibrio

$$dS = dS^{\alpha} + dS^{\beta} = 0 \quad (\text{rispettando i vincoli rimasti})$$

Parete **diatermica** e **mobile**.

I volumi e le energie interne dei sottosistemi variano in modo da aumentare l'entropia del sistema

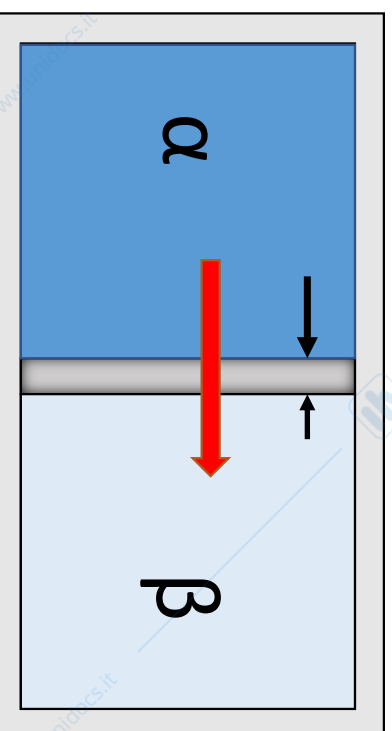
Ponendo $dS > 0$ si può dimostrare che

$$T^\alpha > T^\beta$$

$\Rightarrow$ calore da α a β

$$P^\alpha > P^\beta$$

$\Rightarrow$ espansione di volume da α a β



Al termine delle trasformazione si ha una nuova situazione di equilibrio compatibile con i vincoli rimasti (S massima, $dS=0$)

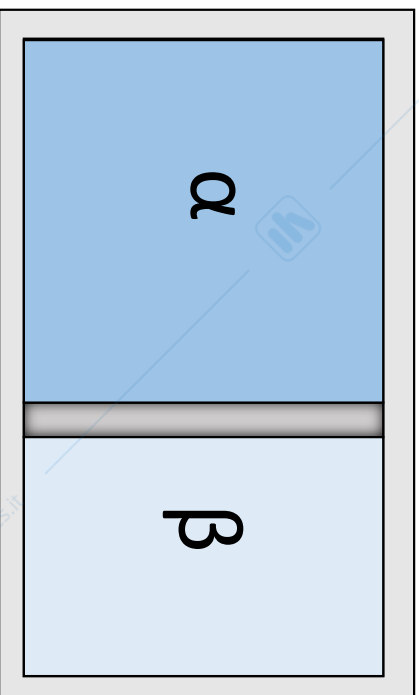
*L'equilibrio corrisponde all'uguaglianza tra **grandezze intensive***

Equilibrio termico

$$T^{\alpha} = T^{\beta}$$

Equilibrio meccanico

$$P^{\alpha} = P^{\beta}$$



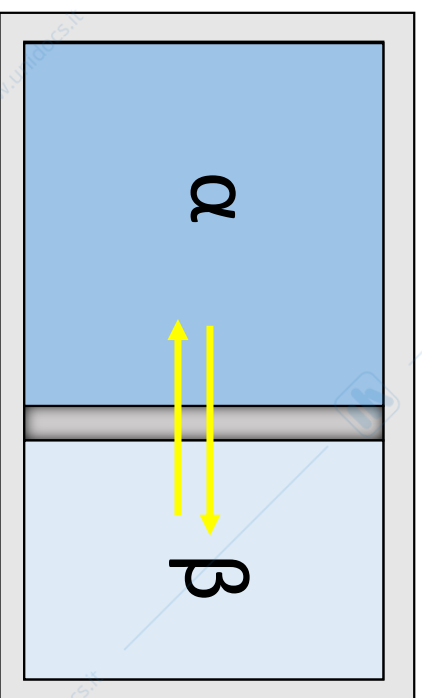
Rendiamo la parete interna permeabile a tutte le specie chimiche
Si è rimosso il vincolo interno al trasporto di materia

Non equilibrio

Ponendo $dS > 0$ si può dimostrare che

$T^\alpha = T^\beta$ e $\mu_k^\alpha > \mu_k^\beta \Rightarrow$ delle moli di k si trasferiscono da α a β

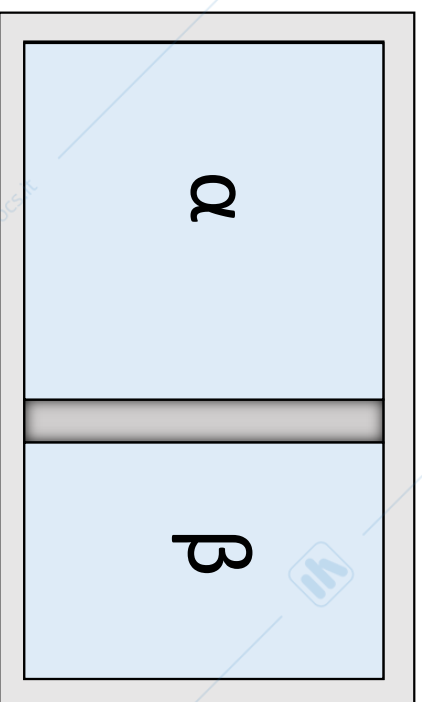
$T^\alpha = T^\beta$ e $\mu_k^\alpha < \mu_k^\beta \Rightarrow$ delle moli di k si trasferiscono da β a α



Al termine della trasformazione si ha una nuova situazione di equilibrio compatibile con i vincoli rimasti.

L'equilibrio è espresso dall'uguaglianza di grandezze intensive
Equilibrio rispetto al trasferimento di materia

$$\mu_k^\beta = \mu_k^\alpha \quad k = 1 \dots C$$



Reazioni chimiche

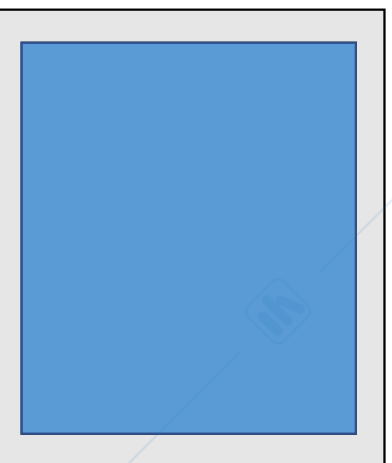
Sistema isolato omogeneo

Le pareti di confine sono adiabatiche (no calore), rigide e fisse (no lavoro), impermeabili (no scambio di materia).

L'energia interna e il volume sono costanti.

Lo stato iniziale del sistema è definito dalle seguenti variabili

$$U, V, n_1^o, \dots, n_c^o$$



Assumiamo che all'istante $t=0$ le specie inizino a reagire chimicamente secondo la seguente equazione:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_R A_R + \dots + \nu_C A_C = 0$$

$$\sum_k \nu_k A_k = 0 \quad (\nu_k > 0 \text{ per i prodotti e } \nu_k < 0 \text{ per i reagenti})$$

Le mole varieranno rispettando la stechiometria della reazione:

$$n_k = n_k^0 + n_k^g = n_k^0 + \nu_k \zeta \quad \Rightarrow \quad dn_k = dn_k^g = \nu_k d\zeta$$

n_k^g moli generate o consumate della sostanza k durante la reazione

$n_k^g > 0$ se prodotte (k è un prodotto), < 0 se consumate (k è un reagente)

ζ grado di avanzamento della reazione in moli

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\sum_k \mu_k dn_k}{T}$$

Vincoli del sistema

U e V costanti $\Rightarrow dU = 0$ e $dV = 0$

stechiometria: $n_k = n_k^0 + \nu_k \zeta \Rightarrow dn_k = \nu_k d\zeta$

Differenziale dell'entropia

$$dS = - \frac{\sum_k \nu_k \mu_k}{T} d\zeta > 0$$

$$dS = -\frac{\sum_k \nu_k \mu_k}{T} d\zeta > 0$$

Il grado di avanzamento è crescente e la reazione evolve nel verso assunto dall'equazione chimica $\sum_k \nu_k A_k = 0$ se

$$\sum_k \nu_k \mu_k < 0 \quad \Rightarrow \quad d\zeta > 0$$

Il grado di avanzamento è decrescente e la reazione evolve in direzione opposta a quella assunta dall'equazione chimica $\sum_k \nu_k A_k = 0$ se

$$\sum_k \nu_k \mu_k > 0 \quad \Rightarrow \quad d\zeta < 0$$

Equilibrio chimico

$$dS = -\frac{\sum_k \nu_k \mu_k}{T} d\zeta = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_k \nu_k \mu_k = 0$$

Non equilibrio

$$T^{\alpha} > T^{\beta}$$

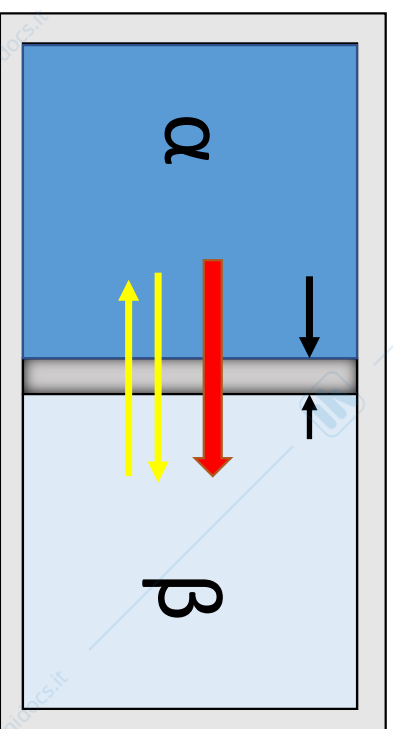
$\Rightarrow$ calore da α a β

$$P^{\alpha} > P^{\beta}$$

$\Rightarrow$ espansione di volume da α a β

$T^{\alpha} = T^{\beta}$ e $\mu_k^{\alpha} > \mu_k^{\beta} \Rightarrow$ delle moli di k si trasferiscono da α a β

$$\sum_k \nu_k \mu_k < 0 \Rightarrow \text{la reazione evolve nel verso dell'equazione } \sum_k \nu_k A_k = 0$$



Equilibrio termodinamico

Equilibrio termico

$$T^{\alpha} = T^{\beta}$$

Equilibrio meccanico

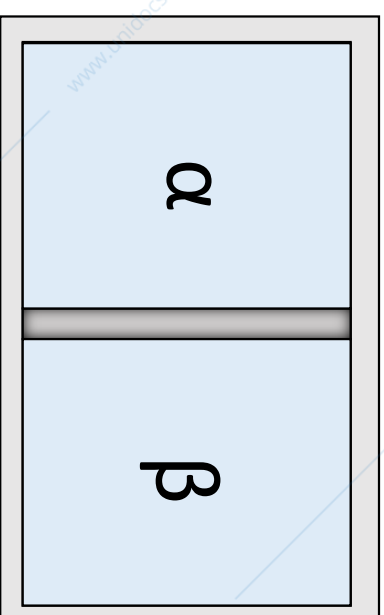
$$p^{\alpha} = p^{\beta}$$

Equilibrio rispetto al trasferimento di materia

$$\mu_k^{\alpha} = \mu_k^{\beta} \quad \text{per tutte le specie chimiche } k$$

Equilibrio chimico

$$\sum_k \nu_k \mu_k = 0 \quad \text{per tutte le reazioni chimiche}$$



Sorgenti di calore

Volendo studiare un sistema non isolato, conviene farlo interagire con un ambiente per il quale le variazioni di entropia siano facili da calcolare.

Una sorgente di calore è un corpo a **temperatura costante** in grado di **ricevere e cedere una qualsiasi quantità di calore senza variare la propria temperatura** (capacità termica infinita).

Una sorgente di calore è un ente ideale usato in termodinamica per semplificare le interazioni tra sistema ambiente. I processi che interessano sono quelli nel sistema, non quelli dell'ambiente.

Una sorgente di calore in equilibrio termico con il sistema termodinamico è detta **sorgente reversibile di calore**.

Sistemi a temperatura costante

Consideriamo **un sistema termodinamico in equilibrio termico con una sorgente di calore**.

Durante una qualsiasi trasformazione del sistema questo scambia calore esclusivamente con la sorgente di calore. Il calore ceduto dal sistema è quale a quello ricevuto dalla sorgente (e viceversa). Il trasferimento di calore, poiché avviene in condizione di equilibrio termico, è reversibile. **La variazione di entropia dell'ambiente è quindi calcolabile noti calore e temperatura del sistema:**

$$q_{amb} = -q \quad T = T_{amb} \quad \Rightarrow \quad \Delta S_{amb} = \frac{q_{amb}}{T} = -\frac{q}{T}$$

La variazione totale di entropia è

$$\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{amb} = \Delta S + \frac{q_{amb}}{T} = \Delta S - \frac{q}{T} \geq 0 \quad \Rightarrow \quad T\Delta S - q \geq 0$$

$$q - T\Delta S \leq 0 \quad (\text{sistema chiuso isoterma})$$

Sistemi chiusi a temperatura costante

$$q - T\Delta S \leq 0$$

In base al primo principio $q = \Delta U - w$ (convenzione fisica)

Moltiplicando per T e sostituendo l'espressione di q

$$q - T\Delta S = \Delta U - w - T\Delta S = \Delta U - T\Delta S - w = \Delta A - w \leq 0$$

Energia libera di Helmholtz

$$A \triangleq U - TS \quad \Delta A - w \leq 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta A \leq w \quad (w_{amb} = -w \leq -\Delta A)$$

Il massimo lavoro ottenibile da un sistema isotermo è $\max(w_{amb}) = -w_{rev} = -\Delta A$

Un processo spontaneo (in assenza di lavoro) riduce l'energia libera di Helmholtz del sistema

$$\Delta A \leq 0 \quad (T \text{ costante e } w = 0 \Leftrightarrow T \text{ e } V \text{ costanti e } w_{extra} = 0)$$

All'equilibrio l'energia libera di Helmholtz è minima a T e V costanti e $w_{extra} = 0$

Sistemi chiusi a temperatura e pressione costanti

$$q - T\Delta S \leq 0$$

In base al primo principio $q = \Delta U - w = \Delta U + P\Delta V - w_{extra} = \Delta H - w_{extra}$
Sostituendo l'espressione del calore

$$q - T\Delta S = \Delta H - T\Delta S - w_{extra} = \Delta G - w_{extra} \leq 0$$

Energia libera di Gibbs

$$G \triangleq H - TS \quad \Delta G - w_{extra} \leq 0 \Rightarrow \Delta G \leq w_{extra} \quad (w_{amb} = -w_{extra} \leq -\Delta G)$$

Il massimo lavoro ottenibile da un sistema isoterma e isobaro è

$$max(w_{amb}) = -w_{rev} = -\Delta G$$

A temperatura e pressione costanti un processo spontaneo riduce l'energia libera del sistema.

$$\Delta G \leq 0 \quad (T \text{ e } P \text{ costanti e } w_{extra} = 0)$$

L'energia libera di Gibbs è minima all'equilibrio a T e P costanti e $w_{extra} = 0$

Differenziale di un prodotto

$$d(xy) = xdy + ydx$$

Differenziale dell'entalpia

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP$$

Sostituendo il differenziale dell'energia interna

$$dU = Tds - PdV + \sum_k \mu_k dn_k$$

Si ottiene

$$\begin{aligned} dH &= Tds - \cancel{PdV} + \sum_k \mu_k dn_k + \cancel{PdV} + VdP = \\ &= Tds + VdP + \sum_k \mu_k dn_k \end{aligned}$$

Sommando all'energia interna PV si passa nell'espressione del differenziale da $-PdV$ a VdP

$$+PV \Rightarrow -PdV \rightarrow VdP$$

$$U = TS - PV + \sum_k \mu_k n_k$$

$$H = U + PV = TS + \sum_k \mu_k n_k$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_k \mu_k dn_k$$



$$dH = TdS + VdP + \sum_k \mu_k dn_k$$

Sommando $-TS$ si ha un risultato analogo.

Si passa nell'espressione del differenziale da $+TdS$ a $-SdT$

Differenziale dell'energia libera di Gibbs

$$G = H - TS \quad \Rightarrow \quad dG = dH - d(TS) = \textcircled{dH} - Tds - SdT$$

Poiché $dH = Tds + VdP + \sum_k \mu_k dn_k$ sostituendo

$$\begin{aligned} dG &= dH - d(TS) = \cancel{Tds} + VdP + \sum_k \mu_k dn_k - \cancel{Tds} - SdT \\ &= -SdT + VdP + \sum_k \mu_k dn_k \end{aligned}$$

Come detto, sottraendo TS , si passa nell'espressione del differenziale da $+Tds$ a $-SdT$

$$-TS \quad \Rightarrow \quad Tds \rightarrow -SdT$$

Trasformazioni di Legendre

U

$$dU = Tds - PdV + \sum_k \mu_k dn_k$$

$H = U + PV$

$$+PV \Rightarrow -PdV \rightarrow +VdP$$

$$dH = Tds + \mathbf{VdP} + \sum_k \mu_k dn_k$$

$A = U - TS$

$$-TS \Rightarrow +Tds \rightarrow -SdT$$

$$dA = \mathbf{-SdT} - PdV + \sum_k \mu_k dn_k$$

$G = U + PV - TS$

$$\begin{aligned} +PV &\Rightarrow -PdV \rightarrow +VdP \\ -TS &\Rightarrow +Tds \rightarrow -SdT \end{aligned} \}$$

$$dG = \mathbf{-SdT} + \mathbf{VdP} + \sum_k \mu_k dn_k$$

Potenziali termodinamici

$$U = U(S, V, n_1, \dots, n_c) = TS - PV + \sum_k \mu_k n_k \quad \min(U)_{S,V} \quad (\Delta U)_{S,V} \leq 0$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_k \mu_k dn_k$$

$$H = H(S, P, n_1, \dots, n_c) = U + PV = TS + \sum_k \mu_k n_k \quad \min(H)_{S,P} \quad (\Delta H)_{S,P} \leq 0$$

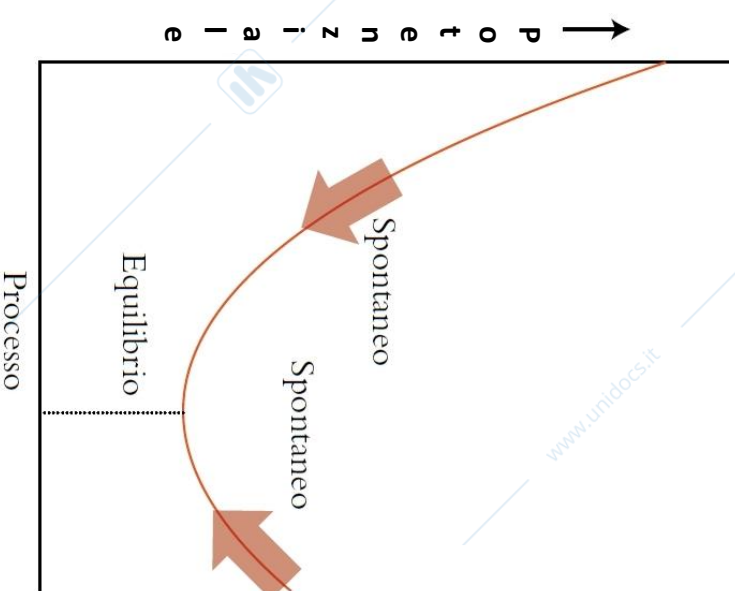
$$dH = TdS + VdP + \sum_k \mu_k dn_k$$

$$A = A(T, V, n_1, \dots, n_c) = U - TS = PV + \sum_k \mu_k n_k \quad \min(A)_{T,V} \quad (\Delta A)_{T,V} \leq 0$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_k \mu_k dn_k$$

$$G = G(T, P, n_1, \dots, n_c) = H - TS = \sum_k \mu_k n_k \quad \min(G)_{T,P} \quad (\Delta G)_{T,P} \leq 0$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_k \mu_k dn_k$$



Equilibrio termodinamico – sistema chiuso

$$\left. \begin{array}{l} \max(S)_{U,V} \\ \min(U)_{S,V} \\ \min(H)_{S,P} \\ \min(A)_{T,V} \\ \min(G)_{T,P} \end{array} \right\}$$

$$\Rightarrow T^\alpha = T^\beta, P^\alpha = P^\beta, \mu_k^\alpha = \mu_k^\beta \text{ e } \sum_k \nu_k \mu_k = 0$$