

17. Cicli termodinamici:

Primo principio della termodinamica

$$\Delta E = Q - L$$

Ogni sistema termodinamico possiede un'energia interna E funzione solo dello stato termodinamico in cui si trova il sistema. Per un gas perfetto E dipende solo dalla temperatura

$$\Delta E = E_{finale} - E_{iniziale}$$

È una generalizzazione del principio di conservazione dell'energia che tiene conto anche dell'energia termica.

- Per una trasformazione finita si scrive $\Delta E = Q - L$
- Per una trasformazione infinitesima si scrive $dE = \delta Q - \delta L$
la differenza di scrittura tra d e δ indica che
 - E è funzione di stato
 - Q e L non sono funzioni di stato

La convenzione dei segni è diversa tra fisica e chimica, tuttavia, qualunque sia la convenzione usata (fisica o chimica):

$$dE = Q - p dV$$

La variazione di energia interna in un sistema è uguale a valore scambiato meno il lavoro.

Consideriamo scambi di energia di tipo termico, quindi il calore.

La conservazione dell'energia mi impedisce il moto perpetuo.

Se ho un sistema termodinamico posso estrarre lavoro da questo sistema, posso averne quindi un utilizzo infinito e quindi posso costruire una macchina termica che mi restituisca lavoro dal nulla? Non è possibile, perché se io voglio avere del lavoro positivo, vado a sottrarre qualcosa al sistema.

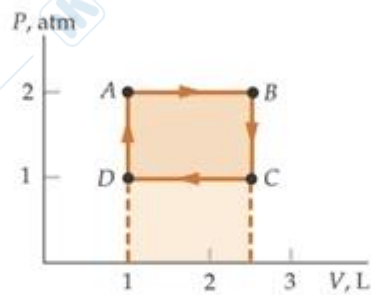
Ciò che ottengo toglie qualcosa al sistema, quindi ho due possibilità:

- o vado a consumare l'energia interna del sistema, quindi quando l'energia interna arriverà a zero io non avrò più possibilità di compiere un lavoro;
- oppure vado a reintegrare continuamente le scorte di energia interna fornendo calore.

Il modo perpetuo quindi **NON** è POSSIBILE.

Posso trasformare un'energia nell'altra senza violare il principio di conservazione dell'energia.

Un ciclo termodinamico



Una successione di trasformazioni in cui il sistema ritorna nelle condizioni di partenza
Poiché il sistema torna nelle condizioni di partenza necessariamente

$$\Delta E = 0$$

Un metodo per convertire calore in lavoro è quello di realizzare un ciclo termodinamico.

Nel momento in cui si ha il ritorno allo stato A (cioè al punto A) si ha che la variazione di energia interna è uguale a zero. Quindi per il principio della termodinamica:

$$\Delta E = Q - L = 0$$

e se questo è uguale a zero vuol dire che $Q = L$.

cioè il calore scambiato nel ciclo è uguale al lavoro che posso ottenere dal ciclo termodinamico.

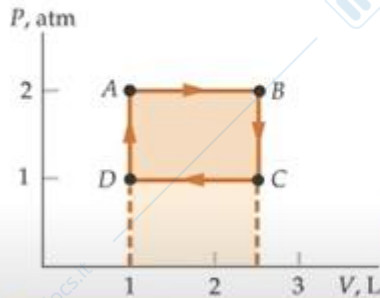
Lavoro compiuto in un ciclo

In un ciclo

$$\Delta E = 0$$

e quindi per il primo principio della termodinamica:

$$\sum Q = \sum Q_{\text{assorbito}} - \sum Q_{\text{ceduto}} = L$$



Un ciclo termodinamico offre la possibilità di costruire una macchina termica che da cui ottenere lavoro sfruttando una differenza di temperatura. Il lavoro è:

positivo se il ciclo viene percorso in senso orario

negativo se viene percorso in senso antiorario

Se $\sum Q$ è nullo, anche il lavoro è nullo e questo proibisce il moto perpetuo di prima specie. L'energia può essere trasformata ma non creata o distrutta.

Quindi in un ciclo termodinamico nella sua interezza dopo essere ritornato allo stato iniziale, la somma della sua energia è zero.

Il lavoro è positivo quando questo agisce da motore termico.

Il lavoro è negativo quando invece abbiamo una macchina frigorifera, spendo lavoro per spostare calore dall'interno del frigo all'esterno.

il primo principio della dinamica dice che l'energia può essere trasformata ma non creata o distrutta.

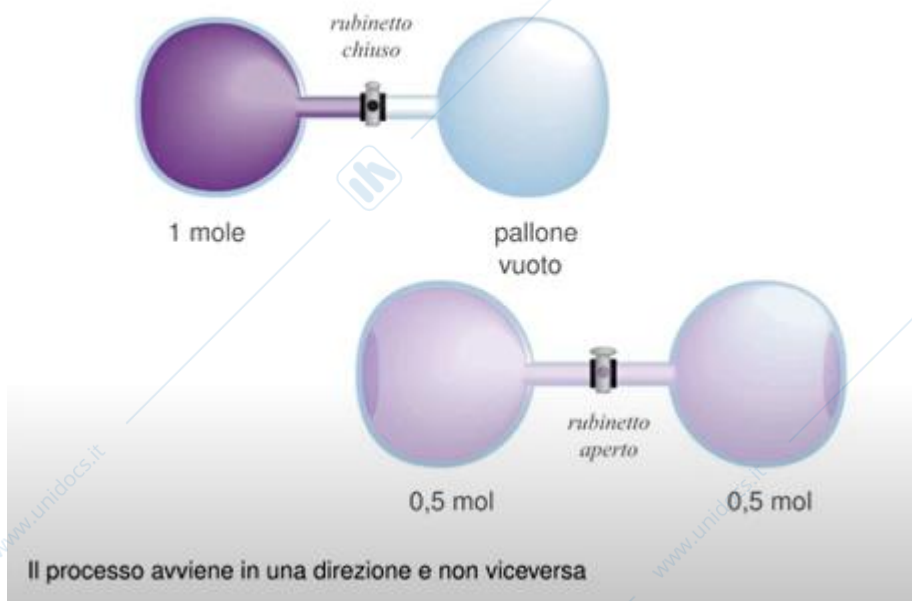
Ci sono dei limiti all'efficienza di un motore termico?

Io posso avere il calore assorbito uguale al lavoro e quindi avere un'efficienza uguale a 1 di trasformazione tra calore e lavoro.

Grazie ai cicli termodinamici si è capito il problema della reversibilità e irreversibilità.

18. secondo principio introduzione:

Processi spontanei



Un esempio di processo spontaneo è quello dell'espansione. Abbiamo un pallone contenente 1 mole di gas, collegato ad un pallone vuoto e i due sono connessi da un rubinetto chiuso; se noi apriamo il rubinetto il gas si espande dal pallone pieno a quello chiuso → espansione libera perché non c'è alcun impedimento all'espansione del gas dato che l'altro pallone è vuoto.

Non si ha l'espansione con il pallone in cui ci serve lavoro. Alla fine dell'espansione avremo metà mole da una parte e metà dall'altra; se noi lasceremo il rubinetto aperto il gas non tornerà mai alla posizione iniziale.

Dal punto di vista delle leggi della meccanica, non c'è nessuna legge che impedisca ai gas di ritornare al volume originario, ma questo non avviene mai.

Cioè ci sono processi che dal punto di vista teorico sono permessi, ma dal punto di vista pratico non avvengono.

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Il calore passa spontaneamente da un corpo caldo a un corpo freddo ma non viceversa.
Il 1° principio mette in relazione variazioni di calore e lavoro.

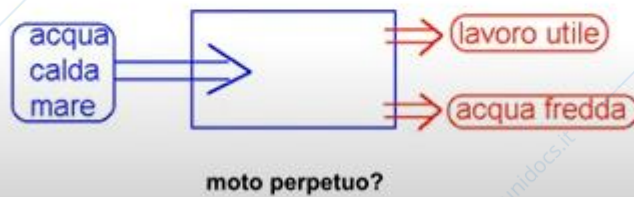
Lavoro convertito in calore (es. volano che si ferma per attrito, corpo che cade a terra, ecc.)

Nel 1° principio non c'è nulla che si riferisca al "verso" delle trasformazioni.

(es. un volano non può cominciare a ruotare se se si fornisce calore oppure un corpo non può sollevarsi spontaneamente mentre il terreno si raffredda.)

Non è la stessa cosa convertire lavoro in calore o calore in lavoro.

Es. Dal punto di vista del 1° principio è ammissibile costruire un motore per una nave che estrae energia termica dall'acqua marina e fornisce lavoro utile, restituendo al mare acqua più fredda



I fenomeni termodinamici non sono simmetrici rispetto al tempo e si svolgono di solito in un senso (trasformazioni irreversibili).

Ci sono fenomeni che sono permessi dal principio di conservazione di energia ma nella pratica non avvengono mai. L'energia interna del sistema è diminuita mentre quella dell'ambiente è aumentata e quindi l'energia totale rimane invariata.

$$E_{\text{int sistema}} + E_{\text{int ambiente}} = E'_{\text{int sistema}} + E'_{\text{int ambiente}}$$

Noi potremmo costruire una nave che funziona azionata grazie al calore contenuto nell'acqua di mare (enorme quantità).

$$Q = cm\Delta T$$

Quindi potremmo costruire una macchina che estrae calore dall'acqua di mare, mi produce un lavoro e quindi produce lavoro e acqua fredda.

19. Enunciati clausius e Kelvin:

Il secondo principio della termodinamica

Il secondo principio della termodinamica interpreta e collega tre tipi di fenomeni apparentemente molto distanti fra di loro.

1. Efficienza di una trasformazione

$$Q \Rightarrow L$$

2. Direzione di evoluzione dei processi naturali
3. Entropia:

$$S$$

V. slides_chimica.pdf. Definizioni: termodinamica pagina 75e slides seguenti.

Le grandi domande della termodinamica

- La prima legge della termodinamica ci dice che si può convertire calore in lavoro e viceversa, ma *non ci dice quale delle due conversioni è più semplice da ottenere.*
- Perché esistono processi spontanei ed altri non spontanei?
 - ❖ Non siamo sorpresi quando una tazza di caffè bollente lentamente cede calore all'ambiente, raffreddandosi, ma saremo sorpresi di vederla bollire assorbendo calore da una fredda giornata d'inverno.
 - ❖ Un gas si espande fino ad occupare tutto il V disponibile. Abbiamo mai visto un gas che si contrae spontaneamente riducendosi ad un piccolo V?
- Cosa guida il verso di svolgimento naturale delle reazioni chimiche?

ENUNCIATI DEL 2° principio

1) - di **CLAUSIUS**: È impossibile che una trasformazione ciclica produca come unico risultato un trasferimento continuo di calore da un corpo ad un altro che si trova a temperatura più alta.

2) - di **LORD KELVIN**: È impossibile che una trasformazione ciclica produca come unico risultato la trasformazione in lavoro del calore preso ad una sorgente che si trova tutta alla stessa temperatura.

(cioè non si può costruire una macchina termica usando una sola sorgente).

Le due formulazioni sono equivalenti.

Con il 2° principio della termodinamica si affrontano tre problemi strettamente connessi:

- l'efficienza della trasformazione del calore in lavoro, cioè il **rendimento (η) delle macchine termiche.**

$$\eta = \frac{L}{Q_a} = \frac{Q_a - |Q_c|}{Q_a}$$

- il senso di evoluzione dei processi naturali (trasformazioni irreversibili)
- le proprietà di una nuova funzione di stato: l'**entropia**. Da essa si ottengono informazioni sul grado di maggior o minor reversibilità di un fenomeno.

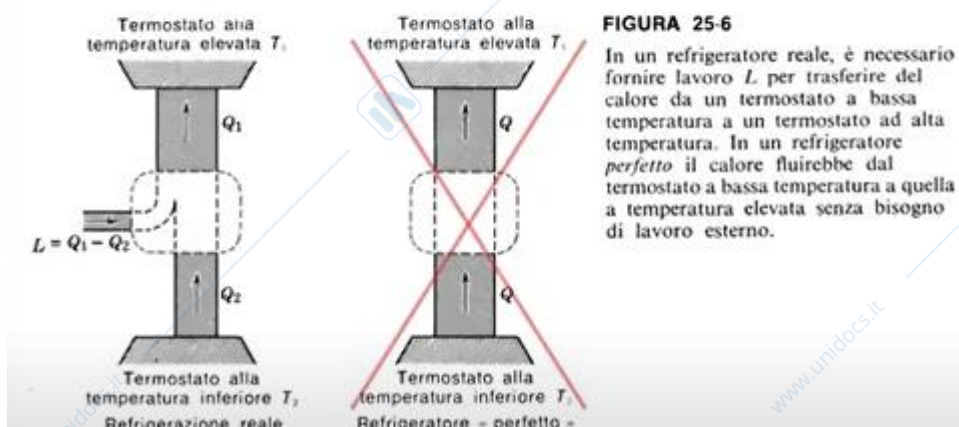
Stiamo parlando del primo enunciato di Clausius del 2° principio della termodinamica, in riferimento alla tazzina di caffè.

Unico risultato vuol dire che una tazzina di caffè si raffredda da sola ma non si riscalda da sola.

Io non posso avere come unico risultato come se voglio scaldare ho bisogno della cucina a gas o elettrica, abbiamo bisogno che questo risultato non sia unico, abbiamo bisogno di riscaldarlo, cioè non avviene da solo.

Il secondo enunciato di Lord Kelvin: parliamo della nostra nave che estrae calore dall'acqua di mare e produce lavoro per poter far girare i motori e quindi andare avanti.

Enunciato di Clausius



L'enunciato di Clausius dice che io non posso prendere calore da un corpo freddo e trasferirlo ad un corpo + caldo come unico risultato.

Questo posso farlo se spendo del lavoro: quindi noi abbiamo in casa il frigorifero e il frigorifero trasferisce del calore dall'interno che è freddo all'esterno che è caldo, quindi raffredda l'ambiente interno e riscalda l'ambiente esterno (da chiuso).

Questo non avviene gratis, ma abbiamo bisogno del lavoro, abbiamo bisogno di collegare il frigorifero alla spina della

corrente e paghiamo questo lavoro sulla nostra bolletta di energia elettrica.

Invece questa macchina che trasferisce gratis il calore da una sorgente a temperatura bassa ad una sorgente a temperatura elevata, non è ancora stata inventata e non esisterà mai.

Enunciato di Kelvin

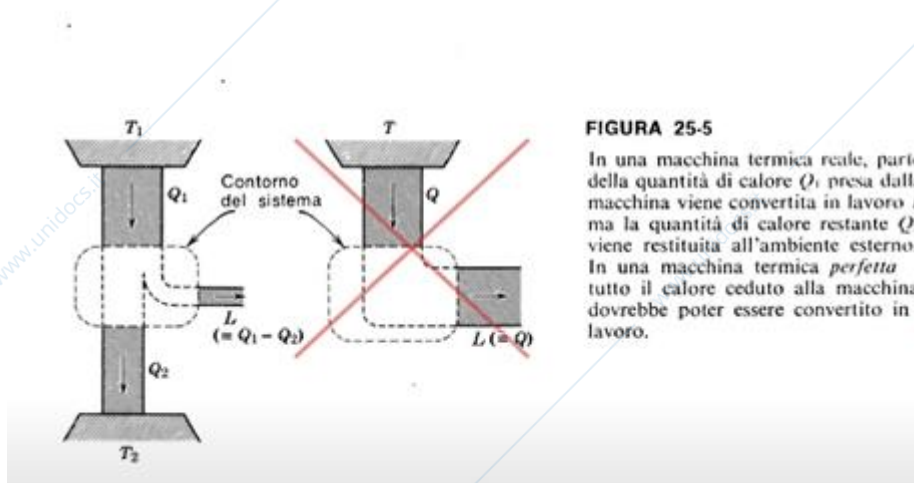


FIGURA 25-5

In una macchina termica reale, parte della quantità di calore Q_1 presa dalla macchina viene convertita in lavoro L , ma la quantità di calore restante Q_2 viene restituita all'ambiente esterno. In una macchina termica perfetta tutto il calore ceduto alla macchina dovrebbe poter essere convertito in lavoro.

Spiega il comportamento delle macchine termiche: cioè viene prodotta una differenza di temperatura per estrarre del lavoro. Quindi la differenza di temperatura tra il gas risultato dalla compressione della benzina del gasolio durante la combustione e l'ambiente esterno. L'enunciato di Kelvin spiega che l'efficienza della trasformazione da calore a lavoro non potrà mai essere del 100%. Una parte del calore sarà comunque sempre ceduto all'ambiente. Quindi abbiamo che questa efficienza non potrà mai essere del 100%. Per questo motivo la nostra macchina ha il radiatore, cioè converte il calore trasportandolo nell'ambiente e quindi il motore si raffredda. Quindi l'enunciato di Clausius riguarda la direzione dei processi naturali, mentre quello di Kelvin riguarda le macchine termiche.

20. Equivalenza dei due enunciati:

è possibile mostrare che i due enunciati sono equivalenti.

Immaginiamo non valga l'enunciato di clausius, quindi consideriamo due sorgenti una a bassa temperatura e una a temperatura alta.

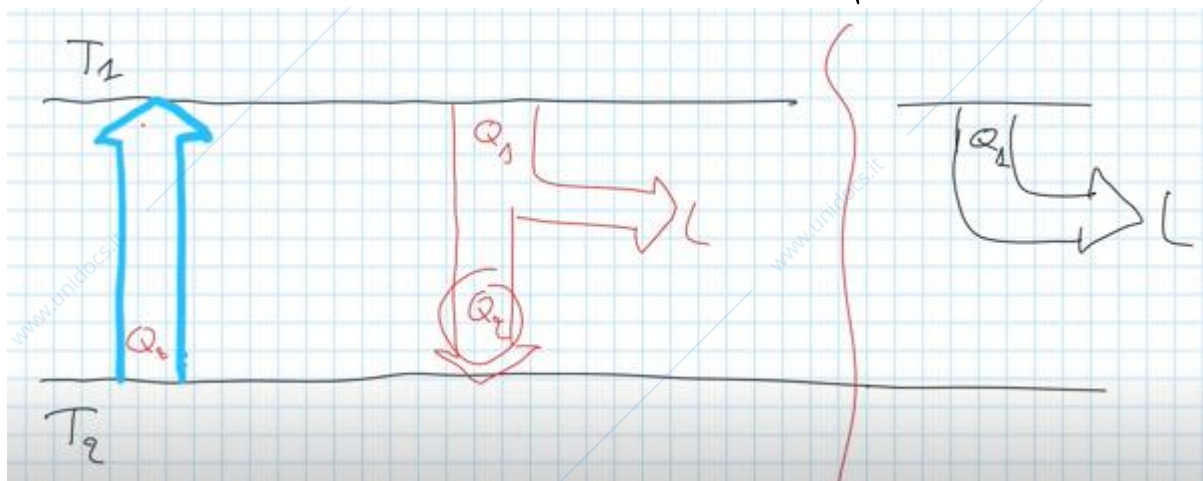
L'enunciato di kelvin ci dice che abbiamo bisogno di un lavoro esterno per trasferire calore dalla sorgente a temperatura bassa a quella a temperatura alta.

Noi immaginiamo che questo frigorifero funziona senza spendere energia elettrica esista, e quindi che possiamo trasferire calore dalla sorgente a bassa T alla sorgente con alta T .

Quindi è possibile convertire calore in lavoro.

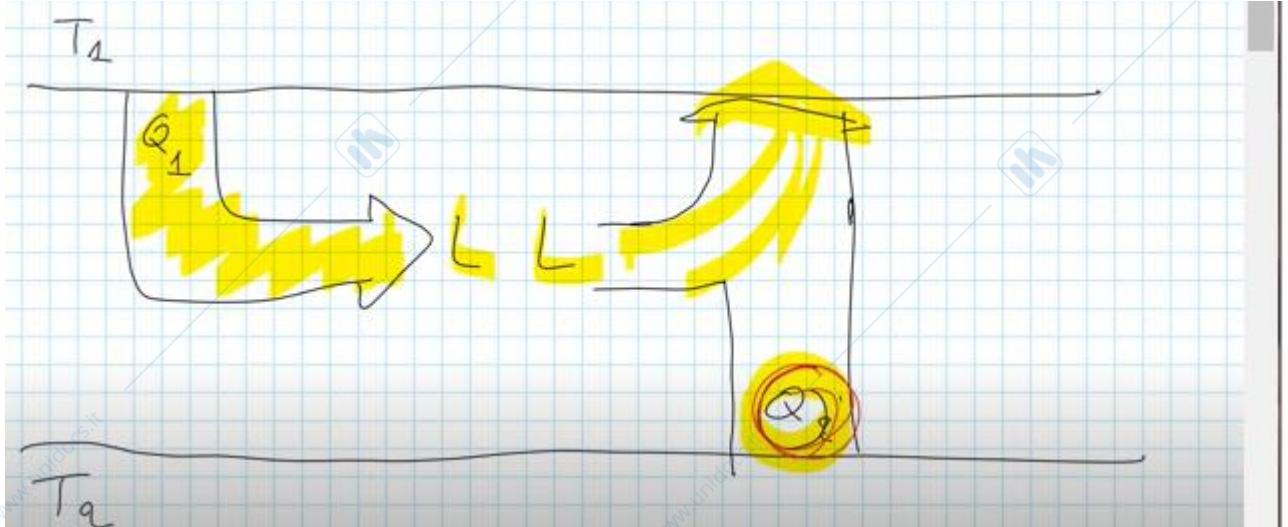
Una macchina termica che può essere costruita deve perdere q_1 ; quindi una parte di calore viene trasferita in lavoro e l'altra viene data alla sorgente a temperatura + bassa.

Se abbiamo un frigorifero ideale, allora possiamo prendere la quantità q_2 e costruire come effetto questa macchina che viola l'enunciato kelvin che assorbe calore e la trasforma in lavoro.



Viceversa, se esistesse una macchina termica che assorbe calore e lo trasforma integralmente in lavoro potremmo utilizzare questo lavoro per utilizzare un frigorifero reale, che quindi assorbe calore da una sorgente a T bassa, spendendo del lavoro e questo permette di trasferire una certa quantità di calore dalla T bassa a T alta, perché l'effetto complessivo delle due macchine è che la gialla trasforma $q \rightarrow l$ e l in un frigorifero reale lo fa

funzionare e trasporta q_2 dalla sorgente a T bassa alla sorgente a T alta.



Quindi i due enunciati sono collegati ed equivalenti.

21. rendimento macchine termiche

MACCHINE TERMICHE

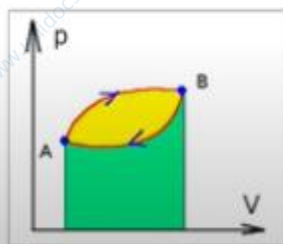
La macchina termica è un dispositivo che opera ciclicamente. In varie parti del ciclo assorbe o cede calore e compie lavoro.

Stato iniziale (i) e stato finale (f) coincidono

$$E_i = E_f \quad \Delta E_{ciclo} = 0 \quad Q_{ciclo} = L_{ciclo}$$

Il 1° principio mette in relazione il calore scambiato con il lavoro totale.

Per il 2° principio una macchina termica lavora sempre tra due sorgenti a temperature diverse.



Trasformazioni reversibili

lavoro $A \rightarrow B$ positivo (espansione)

lavoro $B \rightarrow A$ negativo (compressione)

Senso orario

lavoro complessivo: area racchiusa dalla curva (positivo)

Senso antiorario

lavoro complessivo: area racchiusa dalla curva (negativo)

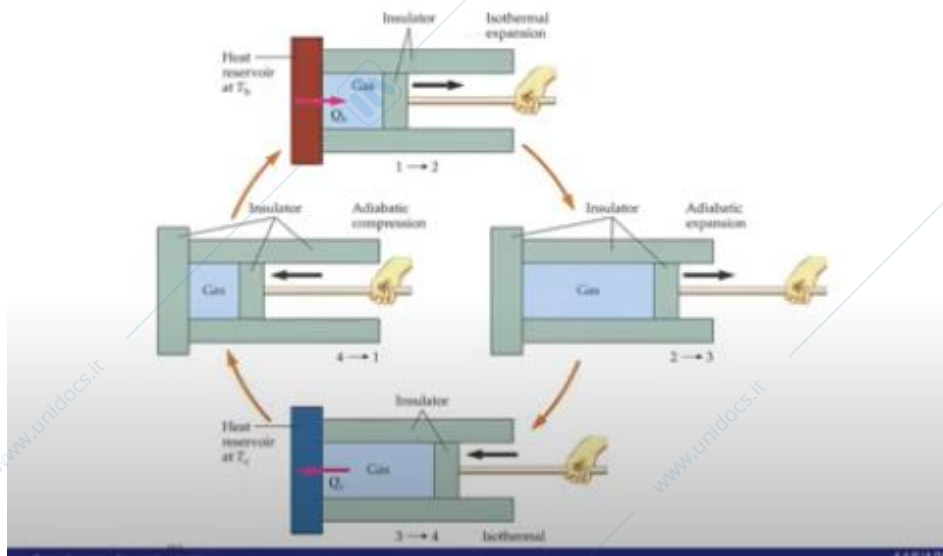
Segue sia il primo che il secondo principio della dinamica, quindi non c'è un'unica sorgente ma almeno due sorgenti a temperature diverse (una alta e una bassa).

La differenza tra lavoro positivo e negativo è data dall'area interna del ciclo.

Ciclo di Carnot

È la più semplice macchina termica

- scambio di calore con 2 sorgenti (il numero minimo possibile)
- utilizza come fluido termodinamico un gas perfetto



Questa effettuata delle trasformazioni reversibili.

Nel primo punto abbiamo il gas contenuto in un pistone con a contatto una sorgente ad alte temperature (T_{hot}).

Assorbe calore da questa sorgente e subisce una trasformazione, assorbe quindi calore e compie lavoro $L > 0$.

Nel secondo stadio non è a contatto termico con la sorgente ma è a contatto termico con un isolante, quindi non può assorbire calore dall'esterno ma continua ad espandersi e subisce un'espansione adiabatica reversibile e compie lavoro $L > 0$.

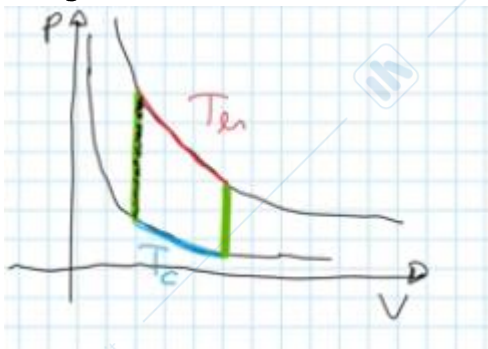
Nel terzo stadio il gas si è raffreddato e se lo mettiamo a contatto con una sorgente T_{cold} , facendogli subire una compressione isoterma, quindi allontaniamo il calore dal gas, lo comprimiamo e facciamo lavoro sul gas. Il gas subisce lavoro e quindi $L < 0$.

Nell'ultimo stadio, il gas è sufficientemente compresso, allora togliamo il contatto termico tra il gas e questa sorgente a bassa temperatura; isoliamo il gas, non c'è a contatto termico, gli facciamo subire una compressione adiabatica, quindi $L < 0$ fino a che la temperatura del gas non diventa di nuovo T_{hot} , la

stessa temperatura della sorgente a T alta, per cui possiamo metterlo di nuovo a contatto e ricominciare il ciclo con una trasformazione.

Cosa succederebbe se volessimo avere il ciclo con due trasformazioni isocore anziché le due adiabatiche, cioè abbiamo le due isoterme (una a T alta e T bassa) e vogliamo effettuare un ciclo tra le due T e vogliamo chiuderlo con due trasformazioni isocore.

Per fare percorrere dalle trasformazioni isocore questo percorso in una successione di stati di equilibrio come per la trasformazione irreversibile dobbiamo far aumentare al gas con continuità la temperatura, quindi per effettuare questa trasformazione isocora reversibile abbiamo bisogno di infinite sorgenti e quindi siamo molto lontani dal numero minimo di sorgenti che abbiamo visto essere 2.



Lavoro compiuto in un ciclo di Carnot

In un ciclo $\Delta U = 0$ e quindi per il primo principio della termodinamica:

$$Q = Q_{12} + Q_{34} = L$$

Per la prima isoterma (per mole di gas):

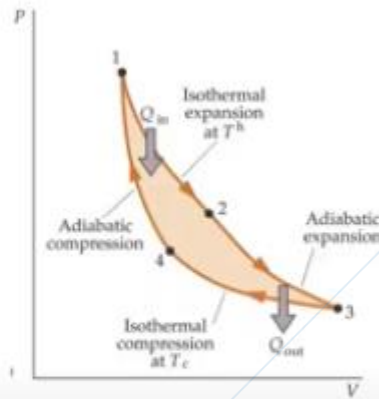
$$Q_{in} = Q_{12} = RT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Per la seconda isoterma (per mole di gas):

$$Q_{out} = Q_{34} = RT_c \ln \frac{V_4}{V_3} = - \left| RT_c \ln \frac{V_4}{V_3} \right|$$

Si definisce rendimento del ciclo:

$$\eta = \frac{L}{Q_{in}} = \frac{Q_{in} + Q_{out}}{Q_{in}} = \frac{Q_{in} - |Q_{out}|}{Q_{in}} = 1 - \frac{|Q_{out}|}{Q_{in}}$$



Il rendimento è dato dalla somma del calore scambiato (lavoro) diviso dal calore assorbito dal sistema.

Quindi abbiamo del calore assorbito che viene trasformato in lavoro completamente (proibito dal secondo principio della termodinamica) \rightarrow avremmo efficienza del 100%, invece l'efficienza è fatta dal lavoro ottenuto dal ciclo diviso il calore assorbito, e questo lavoro è dato dalla somma di tutti i lavori scambiati.

Di Q_{out} si considera il modulo.

Da 1 a 2 si ha un'espansione isoterma ad alte temperature.

Per semplicità si prende una sola mole di gas.

Il logaritmo di un numero < 1 è negativo.

$$\eta = 1 - \frac{|Q_{out}|}{Q_{in}} = 1 - \frac{|RT_c \ln \frac{V_4}{V_3}|}{RT_h \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{|T_c \ln \frac{V_4}{V_3}|}{T_h \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

Ma per le due adiabatiche:

$$T_h V_2^{\gamma-1} = T_c V_3^{\gamma-1} \quad \text{e} \quad T_h V_1^{\gamma-1} = T_c V_4^{\gamma-1}$$

e quindi, dividendo le due espressioni

$$\frac{T_h V_2^{\gamma-1}}{T_h V_1^{\gamma-1}} = \frac{T_c V_3^{\gamma-1}}{T_c V_4^{\gamma-1}} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

e quindi i logaritmi nell'espressione del rendimento si semplificano.

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

Per il gas perfetto il rendimento della macchina di Carnot è funzione solo delle temperature assolute delle sorgenti

$$T_h V_2^{\gamma-1} = T_c V_3^{\gamma-1}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

Il rendimento può essere pari ad 1 soltanto se $T_c = 0 \text{ K}$

Sperimentalmente però si osserva che lo zero assoluto non è raggiungibile

Terzo principio della termodinamica

È impossibile ridurre un qualunque sistema allo zero assoluto con un numero finito di operazioni, qualunque sia il procedimento adottato e comunque si idealizzi il sistema stesso.

Per una macchina reale (irreversibile)

$$\eta_{reale} = \eta_{irreversibile} < \eta_{reversibile} < 1$$

$$\eta_{reale} < 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

Per avere rendimento 1 bisogna che T_c sia zero.

22. entropia:

in natura si osserva che ci sono in natura processi spontanei e non spontanei.

Direzione dei processi spontanei

Processi spontanei

Gas che si espande per occupare tutto il volume a disposizione
 Un corpo caldo si raffredda alla temperatura dell'ambiente che lo circonda
 Direzione naturale di una reazione chimica

Processi non spontanei

Compressione di un gas in un volume più piccolo
 Raffreddamento di un oggetto con un frigorifero
 Forzare la direzione di una reazione chimica (es. elettrolisi dell'acqua)

I processi non spontanei possono avvenire se si spende lavoro esterno

Entropia

Funzione di stato:

$$S \Rightarrow \text{Entropia}$$

Permette di valutare se uno stato è accessibile da un altro spontaneamente

Secondo principio della termodinamica

Per processi spontanei in sistemi isolati

$$\Delta S \geq 0$$

Secondo principio della termodinamica

Per qualunque processo

$$\Delta S_{\text{Universo}} = \Delta S_{\text{Sistema}} + \Delta S_{\text{Ambiente}} \geq 0$$

La spontaneità viene regolata da una funzione di stato detta entropia.

Se copio del lavoro posso forzare, ma il sistema evolverà dallo stato A a B? questo è controllato dall'entropia.

L'entropia del sistema può essere intesa come variazione dell'entropia del sistema + la variazione dell'entropia dell'ambiente.

Quindi l'entropia dell'universo è una grandezza che aumenta sempre, in quanto è sempre > 0 uguale a 0.

ENTROPIA (S)

Grandezza base del 2° principio della termodinamica

Trasformazione reversibile

$T = \text{cost.}$ (es. sistema in equilibrio con un termostato a temp. T)

$$\Delta S = S_B - S_A = \frac{Q}{T}$$

$T \neq \text{cost.}$

$Q_i =$ 1) quantità di calore scambiata in un piccolo tratto di trasformazione

$T_i =$ 2) temperatura corrispondente (costante)

$$\Delta S = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \quad \left(\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)$$

ΔS non dipende dalla trasformazione reversibile che porta il sistema dallo stato iniziale (A) allo stato finale (B).

S è una funzione di stato

Trasformazione irreversibile

ΔS non si può calcolare sul percorso irreversibile

ΔS si calcola utilizzando una qualsiasi trasformazione reversibile che porti il sistema da A a B.

La temperatura è costante perché consideriamo che è un gas che percorre una isoterma reversibile.

Se la temperatura non è costante si sommano tutte le quantità di calore diviso tutte le diverse temperature.

La variazione di entropia non dipende dalla particolare trasformazione che porta dallo stato iniziale a finale, perché è una funzione di stato.

Nell'adiabatica reversibile:

il calore scambiato $= 0$; quindi per un'adiabatica reversibile $\Delta S = 0$.

Per cui l'adiabatica reversibile viene detta isoentropica \rightarrow mantiene costante l'entropia.

Nella trasformazione irreversibile le temperature potrebbero anche non essere nemmeno definite; una trasformazione non è una successione di stati di equilibrio, quindi non è necessario fare tante cose perché se ΔS non si può calcolare dobbiamo ricordare che l'entropia è una funzione di stato; quindi basta ricordare che si può utilizzare una qualsiasi trasformazione reversibile che porti il sistema da A a B.

Disuguaglianza di Clausius

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{reversibile}}{T} \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

N.B. Consideriamo una reazione a pressione costante

- Le reazioni esotermiche hanno $\Delta Q_{p\text{costante}} = \Delta H < 0$
- quindi l'ambiente ha $\Delta Q > 0$
- quindi $\Delta S_{Ambiente} > 0$

Questo contribuisce alla spontaneità della reazione

Si ha sempre che il calore scambiato in una trasformazione reversibile è sempre $>$ o uguale di quello scambiato in una trasformazione reale.

Quindi la variazione di entropia in una trasformazione reale è sempre $>$ ($=$) della variazione del calore sulla temperatura.

23. Entropia ed energia libera:

Entropia

Funzione di stato:

$$S \Rightarrow \text{Entropia}$$

Permette di valutare se uno stato è accessibile da un altro spontaneamente

Secondo principio della termodinamica

Per processi spontanei in sistemi isolati

$$\Delta S \geq 0$$

Secondo principio della termodinamica

Per qualunque processo

$$\Delta S_{Universo} = \Delta S_{Sistema} + \Delta S_{Ambiente} \geq 0$$

Solo se il processo è spontaneo la variazione di entropia dell'universo è maggiore o uguale a zero.

Per vedere se un processo è reversibile dobbiamo guardare sia cosa succede al sistema, sia cosa succede all'ambiente.

Entropia ed energia libera di Gibbs

In chimica e biologia si ha spesso a che fare con sistemi non isolati: come contare a variazione di entropia dell'ambiente?

$$G = H - TS = E_{interna} + pV - TS$$

V. slides chimica. L'entalpia, l'entropia e la spontaneità pagina 90.

In questa relazione H è l'entalpia e S l'entropia del sistema

Le reazioni avvengono a temperatura costante e pressione costante (spesso atmosferica). Per un processo spontaneo in queste condizioni quindi:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta E_{interna} + p\Delta V - T\Delta S < 0$$

Se non ci sono altre sorgenti che possono variare l'energia interna si ha che $\Delta E_{interna} = Q - p\Delta V$ e quindi per un processo spontaneo

$$\Delta G = Q - T\Delta S < 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S_{ambiente} + \Delta S_{sistema} \geq -\frac{Q}{T} + \Delta S_{sistema} > 0$$

infatti se Q è il calore assorbito dal sistema, $-Q$ è il calore assorbito dall'ambiente

L'energia libera di Gibbs viene utilizzata quando si considerano sistemi non isolati.

L'energia libera di Gibbs è data dall'entalpia - T(volte)S(entropia).

H può essere scomposta in energia interna + pV (pressione per volume) - Ts → energia libera di Gibbs.

L'entalpia, l'entropia e la spontaneità

Per decidere la spontaneità di una reazione occorrerà tener conto delle variazioni di entalpia ed entropia.

La combinazione di questi due effetti porta ad una nuova grandezza termodinamica: l'energia libera di Gibbs (G) (è una funzione di stato perché definita da funzioni di stato).

$$G = H - TS \Rightarrow \Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ (a temperatura costante)}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \text{ (in condizioni standard)}$$

reazioni favorevoli o spontanee	$\Delta G^\circ < 0$
reazioni sfavorevoli o non spontanee	$\Delta G^\circ > 0$

Quando $\Delta G = 0$, la reazione si trova in una particolare condizione detta di equilibrio.

Se noi consideriamo i processi che avvengono a livello della terra, quindi reazioni che avvengono a temperatura e pressione costante (atmosferica).

$$\Delta G = Q - p\Delta V + p\Delta V - T\Delta S$$

Quindi:

$$\Delta G = Q - p\Delta V + p\Delta V_0 - T\Delta S$$

Otteniamo che:

$$\Delta G = Q - T\Delta S < 0$$

Per essere costante:

$$\Delta G < 0$$

con p e t costante

Allora:

$$\Delta G = \Delta E_{int} + p\Delta V - T\Delta S < 0$$

Dove

$$\underbrace{\Delta E_{int} + p\Delta V}_{Q - p\Delta V}$$

$$\Delta G = \underbrace{\Delta E_{int} + p\Delta V}_{Q - p\Delta V} - T\Delta S < 0$$

Allora:

$$\Delta G = Q - T\Delta S < 0$$

$$T\Delta S - Q > 0$$

$$\Delta S - \frac{Q}{T} > 0$$

Quindi entropia dei prodotti meno quella dei reagenti, detta ΔS del sistema.

$$\Delta S_{\text{sistema}} - \frac{Q}{T}$$

Q assorbito dal sistema
 $- Q$ assorbito dall'ambiente

il sistema sta producendo e assorbendo calore quindi:

$$\frac{Q}{T} = \Delta S_{\text{system}} + \frac{\Delta Q_{\text{ambiente}}}{T} > 0$$

$\Delta Q_{\text{ambiente reversibile}} / T$
 $\frac{\Delta Q_{\text{ambiente}}}{T} > 0$

$$\Delta S_{\text{system}} + \frac{\Delta Q_{\text{rev. ambiente}}}{T} \geq \Delta S_{\text{system}} + \frac{\Delta Q_{\text{ambiente T}}}{T} > 0$$

$$\Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{ambiente}} > 0$$

$$\Delta S_{\text{system}} + \Delta S_{\text{ambiente}} > 0$$

$$\Delta G < 0$$

24. Entropia in alcuni processi:

**2° principio della termodinamica
(formulato in termini di entropia)**



involucro isolante

ΔS_S = Variazione di entropia del sistema
 ΔS_A = Variazione di entropia dell'ambiente

$$\Delta S_{TOT} = \Delta S_S + \Delta S_A$$

2° principio: L'entropia totale ΔS_{TOT} non può mai diminuire

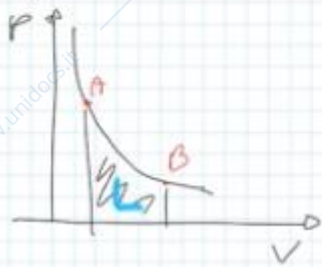
$$\Delta S_{TOT} \geq 0 \begin{cases} = 0 & \text{Trasformazione reversibile} \\ > 0 & \text{Trasformazione irreversibile} \end{cases}$$

Trasformazioni **reversibili**: l'entropia del sistema + ambiente rimane invariata.
 Trasformazioni **irreversibili**: una trasformazione che inizia e termina in stati di equilibrio si svolge sempre in un verso tale da causare un aumento dell'entropia del sistema + ambiente.

Delta s > (=) 0.

Consideriamo l'espansione isoterma in cui il sistema percorre un'iperbole nel piano pv da un certo punto a ad un certo punto b e quanto vale la variazione di entropia da A a B; poiché la temperatura non varia, la variazione di energia interna è uguale a 0 e:

Expansione isoterma



$$\Delta E_i = 0 = Q - L \Rightarrow Q = L$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = nR \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \text{SISTEMA}$$

$$-Q = -nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Delta S = -mR \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \text{AMBIENTE}$$

Si ha quindi la somma di due quantità identiche e opposte, quindi $= 0$.

$$\Delta Q = 0 \quad \Delta S = 0 \quad \text{ADIABATICA ISOENTROPICA}$$

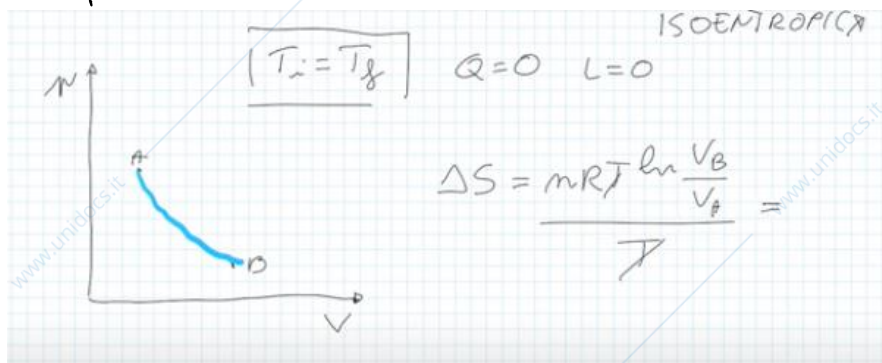
Un altro caso è dato dall'espansione libera:

non posso tracciare la trasformazione perché questa espansione non è una successione di stati di equilibrio e pressione e volume non sono ben definiti durante la trasformazione.

La $t_i = t_f$, non c'è scambio di Q né L .

Come faccio a calcolare delta s ?

Basta che io faccia una isoterma reversibile, perché delta s di un sistema non dipende dalla particolare trasformazione ma solo dallo stato iniziale e finale, quindi non mi importa che la trasformazione sia stata reversibile o no.



$$mR \ln \frac{V_B}{V_A} > 0 \quad \text{SISTEMA}$$

L'ambiente non è cambiato perché non c'è stata interazione con il sistema quindi la delta s del sistema $= 0$.

Quindi:

$$\Delta S_{TOT} = mR \ln \frac{V_B}{V_A} > 0$$

Quindi la compressione spontanea non esiste, perché una compressione spontanea avrebbe un volume finale + piccolo di quello iniziale.

Raffreddamento spontaneo

Un corpo alla temperatura T_{hot} cede calore ad un corpo a temperatura T_{cold}

$$\Delta S = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente} = -\frac{|Q|}{T_{hot}} + \frac{|Q|}{T_{cold}} = |Q| \left(\frac{1}{T_{cold}} - \frac{1}{T_{hot}} \right) > 0$$

perché $T_{hot} > T_{cold}$

Il processo inverso di riscaldamento spontaneo non avviene perché avrebbe $\Delta S < 0$

Per il sistema:

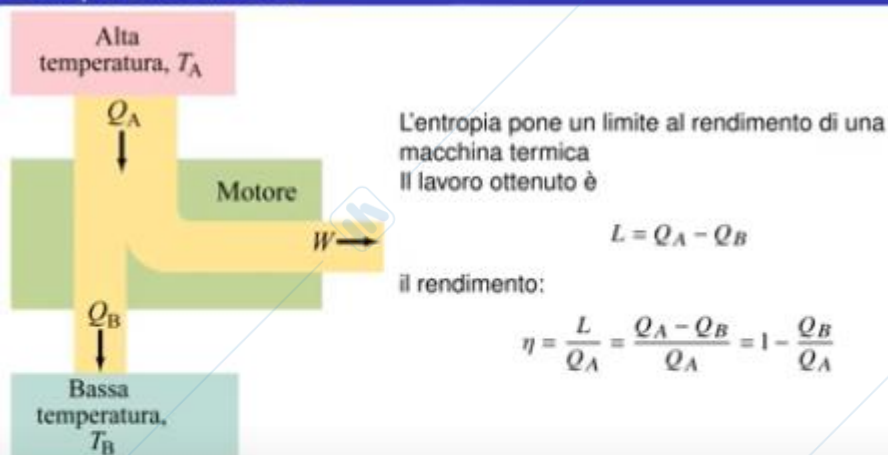
$$\Delta S \geq -\frac{|Q|}{T_{hot}}$$

Per l'ambiente Q è positivo quindi:

$$\begin{aligned} \Delta S &\geq -\frac{|Q|}{T_{hot}} + \frac{|Q|}{T_{cold}} = \\ &= |Q| \left(\frac{1}{T_{cold}} - \frac{1}{T_{hot}} \right) > 0 \end{aligned}$$

25. Entropia e rendimento:

Entropia e rendimento



La condizione che l'entropia aumenti impone che

$$\Delta S_{Irrev} \geq \Delta S_{Rev} = -\frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} \geq 0 \quad \frac{Q_B}{T_B} \geq \frac{Q_A}{T_A} \quad \frac{Q_B}{Q_A} \geq \frac{T_B}{T_A}$$

e il rendimento diventa quindi minore di quello della macchina di Carnot ideale

$$\eta = 1 - \frac{Q_B}{Q_A} \leq 1 - \frac{T_B}{T_A}$$

C'è un solido legame tra entropia e spontaneità del processo.
Una sorgente a temperatura alta cede una quantità di calore
alla sorgente a temperatura bassa.

Allora il rendimento è:

$$\eta = 1 - \frac{Q_B}{Q_A}$$

$$\Delta S_{irr} \geq \Delta S_{rev} = \left(-\frac{|Q_A|}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} \right) \geq 0$$

$$\frac{Q_B}{T_B} \geq \frac{|Q_A|}{T_A}$$

$$\frac{Q_B}{|Q_A|} \geq \frac{T_B}{T_A}$$

Quindi il rendimento:

$$\eta = 1 - \frac{Q_B}{Q_A} \leq 1 - \frac{T_B}{T_A} < 1$$

26. ENTROPIA E DISORDINE:

OSSERVAZIONI

- Il sistema termodinamico + l'ambiente costituiscono un sistema isolato.
- Il sistema isolato più ampio che si possa immaginare è costituito dall'universo. In esso avvengono trasformazioni irreversibili.

L'entropia dell'universo è in continuo aumento.

Se il sistema è isolato dall'ambiente:

(per una trasformazione che lo porti dallo stato A allo stato B)

$$\begin{aligned} \Delta S = 0 &\Rightarrow S_B = S_A && \text{Trasformazione reversibile} \\ \Delta S > 0 &\Rightarrow S_B > S_A && \text{Trasformazione irreversibile} \\ &&& \text{(spontanea)} \end{aligned}$$

ENTROPIA E DISORDINE

2° principio \Rightarrow I processi naturali evolvono verso stati per cui l'entropia del sistema + ambiente esterno aumenta.

Nel caso in cui il sistema sia isolato è l'entropia di questo che tende ad aumentare.

I sistemi osservati in natura tendono ad evolvere da stati ordinati (e poco probabili) a stati più disordinati (e più probabili).

C'è una correlazione tra il concetto termodinamico di entropia e il concetto statistico di disordine.

L'entropia rappresenta in un certo senso una misura del grado di disordine microscopico di un sistema termodinamico.

L'entropia è legata al numero di modi in cui si può realizzare una certa configurazione microscopica di uno stato termodinamico.

L'entropia è associata allo stato di disordine del sistema, per cui i processi naturali evolvono verso stati per cui l'entropia del sistema + ambiente esterno aumenta.

I fenomeni naturali hanno una direzione che è determinata dalla probabilità e quindi da un concetto statistico.

Entropia e probabilità

L'entropia ha un carattere statistico correlato alla situazione di disordine del sistema

Macroscopicamente un sistema reale isolato evolve nella direzione in cui

$$\Delta S > 0$$

e prosegue fino a quando $S = S_{MAX}$

Microscopicamente un sistema isolato evolve nella direzione più probabile e cioè in quella che massimizza la probabilità termodinamica π (data dal numero di stati accessibili al sistema) fino a che essa non è π_{MAX}

Entropia

$$S = R \ln \pi + S_0$$

V. slides chimica. L'entropia in pratica pagina 80.

Con S si indica l'entropia.

L'entropia in pratica

Ci sono quindi combinazioni più probabili di altre: avremo più probabilità di avere in mano nessuna o una coppia che un poker!



La Natura procede spontaneamente verso quegli stati che hanno la più alta probabilità di esistere.

o anche

La Natura tende a muoversi spontaneamente da uno stato a bassa probabilità verso uno a probabilità più alta.

In termini più chimici: ogni sistema lasciato a se stesso tenderà a muoversi spontaneamente verso una condizione di massima probabilità.

L'entropia in pratica

Possiamo fare decine di esempi diversi!

Se tiriamo due dadi abbiamo molte più possibilità di fare "7" che "12"

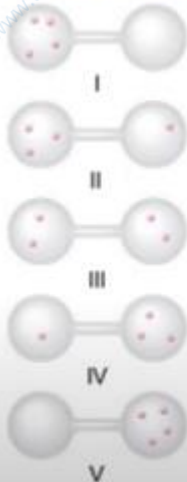


Agitando un contenitore contenente biglie rosse e nere, la situazione di sinistra sarà più probabile di quella di destra.



L'entropia in pratica

Se dobbiamo sistemare 4 particelle gassose...



I microstati che danno un particolare stato	
I	1 possibilità
II	4 possibilità
III	6 possibilità
IV	4 possibilità
V	1 possibilità

III sarà lo stato più probabile perché ha un maggior numero di microstati possibili.

L'entropia in pratica

REAZIONE SPONTANEA
con il passare del tempo...



SFORZI DI ORGANIZZAZIONE
necessitano energia!

Avviene spontaneamente da una situazione di minore entropia ad una di maggiore entropia.

Per ottenere uno stato di - entropia bisogna spendere energia.

Le regole del gioco

- 1 Non puoi vincere
- 2 Non puoi pareggiare
2b O meglio, puoi pareggiare se raggiungi lo zero assoluto
- 3 Non puoi raggiungere lo zero assoluto