

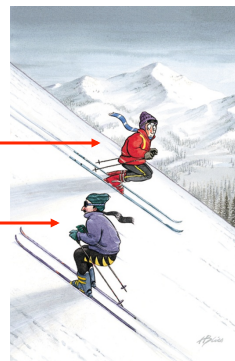
Processi spontanei

Una **reazione spontanea** avviene senza intervento esterno in opportune condizioni.

Una reazione è **non spontanea** se non avviene senza un intervento esterno in opportune condizioni.

In generale, processi che avvengono spontaneamente in una direzione non sono spontanei nella direzione opposta nelle stesse condizioni

spontaneo
non spontaneo



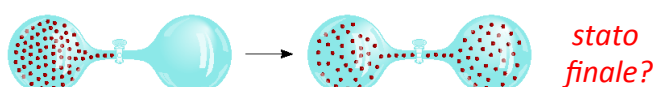
spontaneità = irreversibilità

G. Sotgiu

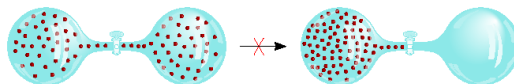
1

- Il calore fluisce spontaneamente da un corpo più caldo a uno più freddo, ma il passaggio inverso non avviene spontaneamente.

- L'espansione di un gas in un bulbo vuoto è un processo spontaneo



ma il processo opposto (il ritorno di tutte le molecole in un bulbo) non è spontaneo.



- Un pezzo di sodio reagisce violentemente con acqua per formare idrossido di sodio e idrogeno gassoso, ma l'idrogeno non reagisce con l'idrossido di sodio per formare acqua e sodio metallico.



- Il ferro a contatto con acqua e ossigeno forma la ruggine, ma la ruggine non forma spontaneamente il ferro.

G. Sotgiu

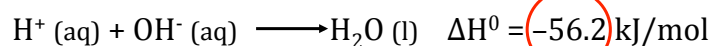
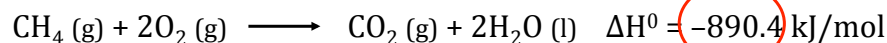
2

Criterio di **Berthelot**: Una diminuzione di entalpia significa che la reazione è spontanea

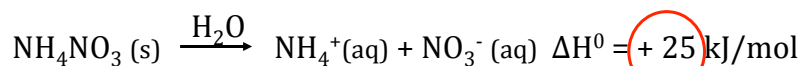
Parigi, 25 ottobre 1827 –

Parigi, 18 marzo 1907

Reazioni spontanee



Ma



il solo segno del ΔH non è sufficiente

G. Sotgiu

3

2° Principio della TD

1° P.TD. afferma che l'energia totale deve conservarsi ($\Delta U = Q - W$)

MA

non pone alcun vincolo al tipo di trasformazioni di energia da una forma all'altra

L'osservazione sperimentale ci dice altro

W



Q

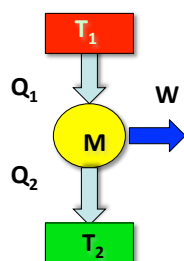
sempre

Q



W

in particolari condizioni



Si osserva *sempre che* $Q_2 < 0$

mai che $Q_2 \geq 0$

Q_1 non viene trasformato totalmente in W ;
una parte (Q_2) deve essere ceduta alla sorgente a T inferiore

$$W < Q_1$$

*impossibilità di trasformare integralmente calore in lavoro
(mantenendo costante lo stato del STD)*

$$\eta = \frac{W_{TOT}}{Q_1}$$

G. Sotgiu

4

2° Principio della TD

Se il processo non è ciclico si può avere $Q = W$ (es: espansione isoterma di un gas)

MA

questo non è l'unico risultato finale, cioè si ha anche una variazione dello stato del S.TD. ($\Delta U \neq 0$)

Inoltre

tra due S.TD. a T diversa posti a contatto c'è sempre cessione di calore dal S.TD. più caldo a quello più freddo: il calore non passa MAI da quello freddo a quello caldo!

ESSENZA

è sempre possibile convertire **completamente** energia "ordinata" in energia "disordinata", l'opposto può essere ottenuto solo a spese di un ulteriore sforzo organizzativo.

G. Sotgiu

5

2° Principio della TD

Enunciato di KELVIN:

è impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato finale sia la conversione in lavoro del calore estratto da un sistema che si mantiene a temperatura costante

Enunciato di CLAUSIUS:

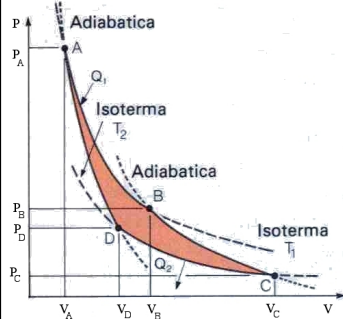
è impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato finale sia il trasferimento di calore da un corpo ad una data temperatura ad un altro a temperatura più elevata

Conseguenza: è vietato un **moto perpetuo di seconda specie**,
cioè la possibilità di estrarre calore da una sorgente a temperatura T_1 e di trasformarlo in lavoro meccanico senza l'intervento di una seconda sorgente a temperatura più bassa

G. Sotgiu

6

CICLO DI CARNOT



• Energia interna: $\Delta U = 0$ per un ciclo

• Calore messo in gioco dal S.T.D.:

$$Q_{TOT} = Q_1 + Q_2$$

• Lavoro messo in gioco dal S.T.D.:

$$W_{TOT} = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$$

(area racchiusa dalla curva)

$$Q_{TOT} = W_{TOT}$$

RENDIMENTO: si definisce come rendimento η di un ciclo termodinamico il rapporto tra il lavoro compiuto W ed il calore assorbito Q_1

$$\eta = \frac{W_{TOT}}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \quad Q_2 < 0$$

definizione di rendimento applicabile per qualsiasi S.T.D. e per qualsiasi trasformazione reversibile ed irreversibile

G. Sotgiu

8

CICLO DI CARNOT

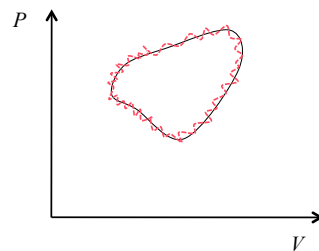
$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$T_2 < T_1$$

per un gas perfetto
e trasf. reversibili

Teorema di Carnot (dimostrabile)

Tutte le macchine termiche reversibili che lavorano tra la stessa temperatura superiore T_1 ed inferiore T_2 hanno lo stesso rendimento; il rendimento non dipende quindi nè dal S.T.D. nè dalle trasformazioni che compongono il ciclo (ma devono essere reversibili)



*lavoro
massimo*

Per macchine irreversibili
dato che $dW_{rev} > dW_{irr}$

$$\eta_{rev} > \eta_{irr} \text{ (sempre tra } T_1 \text{ e } T_2)$$

G. Sotgiu

10

Temperatura Termodinamica

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Teorema di Carnot: η non dipende dal S.TD. sono le temperature della sorgente calda e di quella fredda a determinare il η

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

rapporto funzione solo di T_1 e T_2

η utilizzato per definire le temperature delle sorgenti

se $T_2 \rightarrow 0$ allora $\eta \rightarrow 1$

Zero assoluto: temperatura alla quale una trasformazione isoterma avviene senza scambio di calore

G. Sotgiu

11

Funzione Entropia

$$\frac{Q}{T} = S \quad \Delta S = \sum_i \Delta S_i = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} = 0$$

Applicabile a qualsiasi ciclo reversibile (dimostrazione grafica)
Per scambi di calore reversibili ma infinitesimi

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev} \quad \Delta S_{ciclo} = \oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

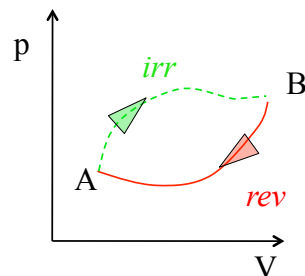
Funzione di stato \implies **ENTROPIA**

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T} \quad \text{per qualsiasi percorso tra A e B purché reversibile}$$

G. Sotgiu

12

Funzione Entropia



$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev} > \left(\frac{dQ}{T} \right)_{irr}$$

*Disuguaglianza
di Clausius*

Per un sistema isolato $dQ = 0$

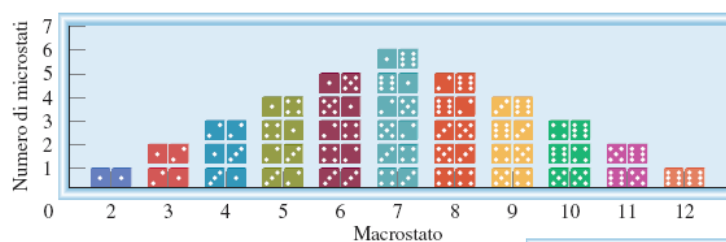
$$\Delta S \geq 0 \quad \begin{array}{l} \text{per reversibili } \Delta S = 0 \\ \text{per irreversibili } \Delta S > 0 \end{array}$$

G. Sotgiu

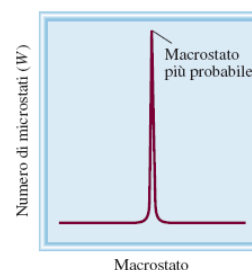
13

Definizione statistica di Entropia

Microstati che derivano dalla combinazione di due dadi e i corrispondenti macrostati.



Il macrostato più probabile ha un elevatissimo numero di microstati rispetto agli altri macrostati.

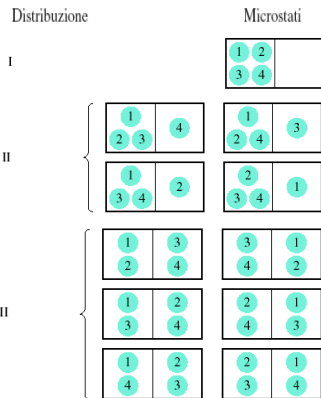


G. Sotgiu

14

Microstati, Entropia, e il Secondo Principio della Termodinamica

Alcuni modi possibili di distribuire quattro molecole in due scompartimenti uguali.



L'**entropia** è una misura del numero dei possibili microstati possibili per il sistema per dare un macrostato

$$S = k_B \ln W$$

Con k_B = costante di Boltzmann $1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
 $W = \text{n}^\circ \text{ di microstati differenti che contribuiscono a uno stesso macrostato}$

Variazione di entropia

$$\Delta S = S_f - S_i$$

$$\Delta S = k_B \ln W_f - k_B \ln W_i$$

$$\Delta S = k_B \ln \frac{W_f}{W_i}$$

Ogni sistema ha tendenza ad evolvere verso uno stato complessivamente più libero e disordinato.

G. Sotgiu

15

Terzo principio della termodinamica:

Stabilisce che l'entropia di una sostanza pura nella sua forma termodinamicamente più stabile è zero alla temperatura $T = 0 \text{ K}$, indipendentemente dalla pressione.

$$S(T = 0 \text{ K}) = k_B \ln W = k_B \ln (1) = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} S = 0$$

Variazioni di temperatura

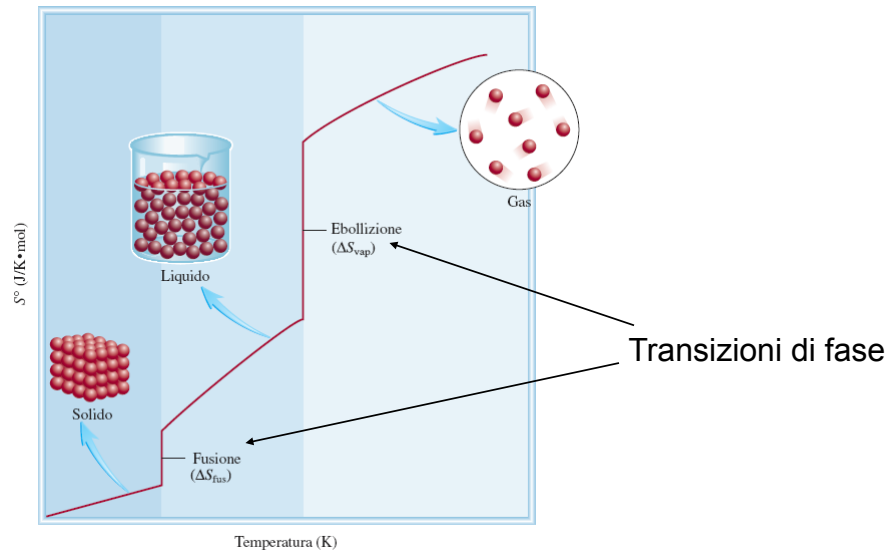
**Entropie
assolute**

$$S(T) = S(T_1) + \int_{T_1}^T \frac{C_P}{T} dT \xrightarrow{T_1 = 0 \text{ K}} S(T) = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT$$

Entropie assolute per mole di materiale misurate a pressione normale di 1 bar sono dette **entropie molari standard**, e sono indicate con \bar{S}° .

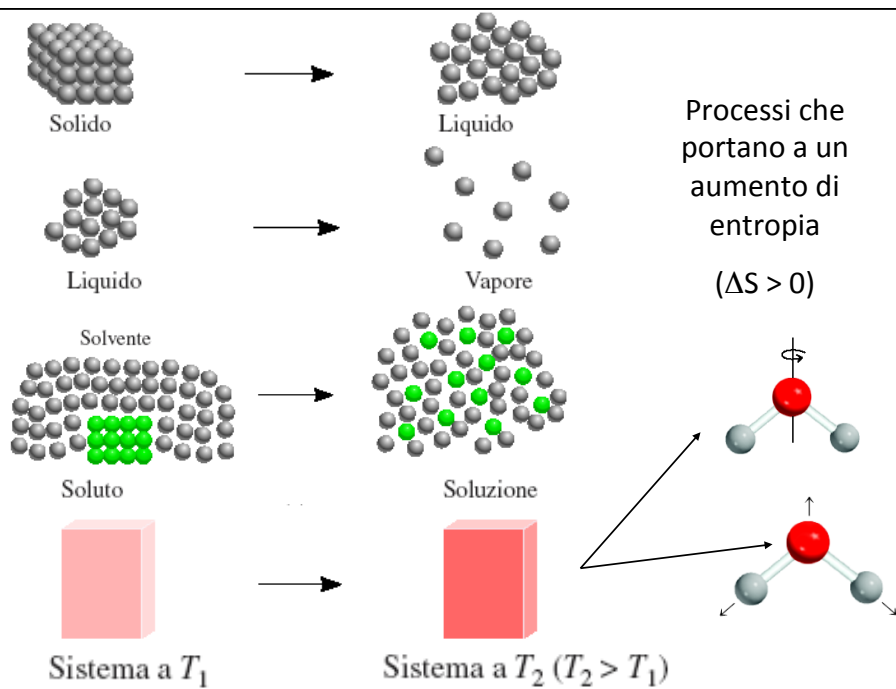
16

L'aumento di entropia di una sostanza a pressione costante dallo zero assoluto al suo stato gassoso a una data temperatura.



G. Sotgiu

17



G. Sotgiu

19

Dal Secondo Principio della Termodinamica:

L'entropia di un sistema isolato aumenta durante un processo spontaneo e rimane costante durante un processo reversibile (cioè che passa attraverso tutti stati d'equilibrio)

Considerando l'universo come sistema isolato:

Processo spontaneo

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}} > 0$$

Processo reversibile (o all'equilibrio)

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}} = 0$$

Se ΔS_{univ} è negativo, il processo **non è spontaneo** nella direzione indicata. *E' invece spontaneo nella direzione opposta.*

G. Sotgiu

20

Spontaneità e Energia libera di Gibbs

Quindi:

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}} \geq 0$$

$$\Delta S_{\text{amb}} = q_{\text{amb}}/T$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \frac{q_{\text{amb}}}{T} \geq 0$$

$$q_{\text{sist}} = -q_{\text{amb}}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} - \frac{q_{\text{sist}}}{T} \geq 0$$

P costante

$$\Delta S_{\text{sist}} - \frac{\Delta H_{\text{sist}}}{T} \geq 0$$

G. Sotgiu

21

Variazione di entropia nell'ambiente (ΔS_{amb})

$$\Delta H_{\text{sist}} - T\Delta S_{\text{sist}} \leq 0$$

Energia libera di Gibbs

$$G = H - TS$$

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

Criterio di spontaneità
(a P e T costante)

$$\Delta G \leq 0$$

G. Sotgiu

22

Dipendenza dalla temperatura di ΔG

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

ΔH e ΔS entrambe > 0

ΔG sarà > 0 a basse temperature (dove predomina il fattore entalpico) e diventa < 0 ad alte temperature (dove predomina il fattore entropico). La temperatura alla quale ΔG inverte il segno da + a - (quando $\Delta H = T\Delta S$) dipende dai valori di ΔH e ΔS .

$\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$

ΔG sarà **sempre > 0** indipendentemente dalla temperatura.

$\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$

ΔG sarà **sempre < 0** indipendentemente dalla temperatura.

$\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$

ΔG sarà < 0 a basse temperature (dove predomina il fattore entalpico) e diventa > 0 ad alte temperature (dove predomina il fattore entropico). La temperatura alla quale ΔG inverte il segno da - a + (quando $\Delta H = T\Delta S$) dipende dai valori di ΔH e ΔS .

G. Sotgiu

24

Tabella 10.9 Variazioni dell'energia libera di Gibbs

$\Delta G < 0$ processo spontaneo	$\Delta G = 0$ sistema all'equilibrio	$\Delta G > 0$ processo non spontaneo
Condizioni che determinano la spontaneità di una trasformazione		
Reazione	Variazione di entropia	Reazione spontanea
Esotermica ($\Delta H < 0$)	Aumento ($\Delta S > 0$)	Sì in ogni caso $\Delta G < 0$
Esotermica ($\Delta H < 0$)	Diminuzione ($\Delta S < 0$)	Sì solo se $ T \Delta S < \Delta H $
Endotermica ($\Delta H > 0$)	Aumento ($\Delta S > 0$)	Sì solo se $ T \Delta S > \Delta H $
Endotermica ($\Delta H > 0$)	Diminuzione ($\Delta S < 0$)	No in ogni caso $\Delta G > 0$

G. Depaoli

Chimica generale e inorganica

Copyright 2006 Casa Editrice Ambrosiana

Energia libera

Reagenti \longrightarrow Prodotti

$$\Delta H_{\text{reazione}} = \sum \nu_{\text{P}} \cdot \bar{H}_{\text{f}}^{\circ}(\text{Prodotti}) - \sum \nu_{\text{R}} \cdot \bar{H}_{\text{f}}^{\circ}(\text{Reagenti})$$

$$\Delta S_{\text{reazione}} = \sum \nu_{\text{P}} \cdot \bar{S}^{\circ}_{\text{Prodotti}} - \sum \nu_{\text{R}} \cdot \bar{S}^{\circ}_{\text{Reagenti}}$$

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \Delta H_{\text{reazione}} - T \Delta S_{\text{reazione}}$$

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \sum \nu_{\text{P}} \cdot \bar{G}_{\text{f}}^{\circ}(\text{Prodotti}) - \sum \nu_{\text{R}} \cdot \bar{G}_{\text{f}}^{\circ}(\text{Reagenti})$$

$$\Delta \bar{G}_{\text{f}}^{\circ}(\text{costituenti elementari}) = \text{zero}$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{f}}^{\circ}(\text{costituenti elementari}) = \text{zero}$$

26

Energia libera

$$G = H - TS$$

essendo $H = U + PV$

$$G = U + pV - TS$$

differenziando

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

Per il I principio della termodinamica $U = Q - W \rightarrow dU = dQ - dW$

Per il II principio della termodinamica $dQ = TdS$

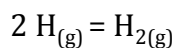
$$dU = TdS - dW = TdS - pdV \quad \text{quindi} \quad dU - TdS + pdV = 0$$

$$dG = Vdp - SdT$$

27

Energia libera

Per la reazione

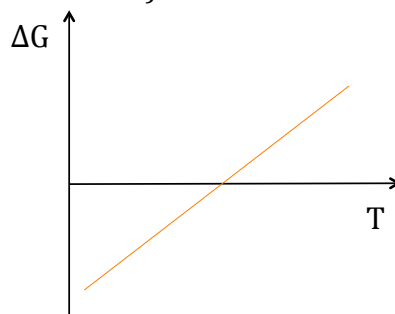


- prevedere il segno di ΔH e ΔS
- graficare l'andamento qualitativo di ΔG vs T

$\Delta H < 0$ (formazione di un legame libera energia)

$\Delta S < 0$ (diminuiscono i gradi di libertà)

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



G. Sotgiu

28