

Il principio della termodinamica

Riguarda la spontaneità delle reazioni e delle trasformazioni.

Mi accorgo che alcuni processi in natura sono spontanei, altri invece no. Es l'espansione di un gas, la dissoluzione di un soluto in un liquido. La spontaneità del processo non è determinata dal contenuto energetico complessivo del sistema.

La spontaneità del processo non è determinata dalla diminuzione complessiva dell'energia del sistema. Prendiamo un processo endotermico. Questo porta ad un aumento dell'energia del sistema, non ad una diminuzione. Può essere spontaneo? SI!

Questo perché il I principio guarda l'energia in gioco in un processo, ma non mi dice se questo avviene. Ho bisogno di una grandezza che mi definisca la spontaneità della reazione.

Evento spontaneo:

Ad esempio, un blocco di metallo riscaldato e messo in una stanza tenderà, senza interventi esterni, a raffreddarsi spontaneamente. Se devo farlo riscaldare, devo mettere energia (calore, lavoro). Stessa cosa per un gas che si espande.

Ho quindi bisogno di questa grandezza che mi definisca la spontaneità (anche se non mi dice nulla sul tempo richiesto per il processo, dice solo se il processo è spontaneo). E' l'**entropia**, **S**.

S è la misura termodinamica del disordine, ogni sistema tende spontaneamente al massimo disordine.

bassa S = basso disordine; alta S = alto disordine

Il principio della termodinamica: ci sono più modi per enunciarlo. Un sistema isolato tende spontaneamente al disordine (cioè le cose vanno peggio!). Un qualunque processo spontaneo in un sistema isolato porta ad un aumento dell'entropia

Altro modo (che noi non approfondiamo): non è possibile nessun processo il cui unico effetto consista nell'assunzione di calore da 1 serbatoio e nella sua completa trasformazione in lavoro.

Altro: se nient'altro intorno cambia, il calore non può passare da un corpo freddo a uno caldo

Altro modo: **i processi irreversibili generano entropia**

La definizione di entropia è:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \quad \text{Questo vale per un processo reversibile} \quad dS = \frac{dq}{T} \quad \text{In termini infinitesimi}$$

Se ho una trasformazione irreversibile

$$\Delta S > \frac{q_{irr}}{T} \quad \text{Diseguaglianza di Clausius}$$

Guardiamo il processo reversibile. Se fornisco q, aumenta ΔS , quindi è logico. Inoltre, a parità di q l'effetto si farà sentire in maniera tanto maggiore quanto minore è T.

S è una **funzione di stato**, non dipende dal percorso ma solo dallo stato. Quindi qualunque processo può essere scomposto in più processi elementari.

Abbiamo definito l'entropia come misura del disordine. Questo va bene per comprendere l'entropia ma non è una definizione completamente corretta. Il disordine non è misurabile e comunque è la conseguenza dell'entropia, non la causa. Un punto di vista più completo è quello di vedere l'entropia come una distribuzione/diffusione di energia.

L'entropia sembra molto ingannevole! Esempi:

1) Prendiamo un gas in un bulbo chiuso con un rubinetto da un altro bulbo vuoto ($p = 0$). Apriamo il rubinetto. Il gas effonde e occupa tutto il volume a disposizione. Perché? Non era già disordinato prima?

2) Prendiamo una bottiglia di acqua e aggiungiamo un po' di olio. Agitiamo bene e l'olio formerà goccioline in tutto il volume. Se ora lascio ferma la bottiglia acqua e olio torneranno a separarsi, spontaneamente. Quindi il sistema evolve verso un maggiore ordine?

La formulazione di Clausius dell'entropia è la seguente: per una qualunque trasformazione che avviene in un sistema isolato, l'entropia dello stato finale non può mai essere inferiore a quella dello stato iniziale..

Al trascorrere del tempo, l'entropia del sistema isolato non può mai diminuire. Si può riconoscere il «prima» dal «dopo» di un sistema, per il fatto che «dopo» l'entropia del sistema sarà più alta di «prima»: in questo senso l'entropia è una freccia del tempo

Un sistema può ridurre la sua entropia, ma questo deve essere più che compensato dall'aumento dell'entropia dell'ambiente

Nei processi irreversibili, anche le trasformazioni cicliche generano entropia. Tutto peggiora sempre di più!

Formulazione di Rousseau dei principi della termodinamica

J.J. Rousseau: Tutte le cose sono create buone da Dio, tutte degenerano tra le mani dell'uomo (Emilio).

I principio della Termodinamica. **Non puoi vincere!**

Non puoi ricavare da un sistema più energia di quella che ci metti dentro

Il principio della Termodinamica. **Non puoi neanche pareggiare!**

Non puoi neanche tirare fuori tutta l'energia che ci metti dentro.

Consideriamo un riscaldamento di un gas ideale in un sistema chiuso. Come varia l'entropia?

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nc_n dT}{T}$$

La capacità termica non è costante con la temperatura, ma se l'intervallo è piccolo possiamo considerarla costante e portarla fuori dall'integrale.

$$\Delta S = nc_n \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = nc_n \int_{T_1}^{T_2} d\ln(T) = nc_n \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$\Delta S_n = c_n \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Consideriamo ora una espansione isoterma reversibile di un gas ideale. Calcolo la variazione di entropia:

$$\text{Isoterma di gas ideale } U = U(T) \rightarrow \Delta U = q + w = 0 \quad q = -w$$

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} p_{ext} dV = - \int_{V_i}^{V_f} p_{in} dV = -nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Entropia nelle transizioni di stato

Nelle transizioni di stato la T è una costante mentre si fornisce calore, identifico una T precisa per la fusione, l'ebollizione ecc... Posso trattare le transizioni di stato come processi reversibili

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

q_{rev} , il processo è reversibile e normalmente a p costante, quindi $q_{rev} = \Delta H_{tr}$. Allora

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{tr}}{T}$$

esempio

$$\Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T}$$

Questa sarà l'entropia di vaporizzazione che è una grandezza estensiva. Posso dividere per il numero di moli e ottenere l'entropia molare di vaporizzazione

$$\Delta S_{vap,m} = \frac{\Delta S_{vap}}{n}$$

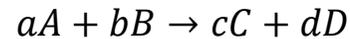
L'entropia molare standard di vaporizzazione è circa $85 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ per ogni liquido. Questa è la regola di Trouton, la costante di Trouton. Da liquido a vapore c'è sempre sostanzialmente lo stesso aumento di disordine. Questo non vale per l'acqua! Perché nell'acqua liquida ho un grado di ordine piuttosto elevato.

Posso considerare la variazione di entropia associata a qualunque processo fisico e chimico. Es
entropia di reazione, entropia di dissoluzione...

Posso riferirmi a delle condizioni standard, cioè la variazione di entropia quando reagenti e prodotti
sono nei rispettivi stati standard, cioè la forma stabile pura di un composto sotto la pressione di 1
bar.

ΔS_m^0 Variazione di entropiamolare in condizioni standard

Se considero una qualunque reazione, posso scrivere la variazione dell'entropia come entropia dei prodotti meno l'entropia dei
reagenti.



$$\Delta S_{r,m}^0 = cS_{f,r}^0(C) + dS_{f,r}^0(D) - aS_{f,r}^0(A) - bS_{f,r}^0(B)$$

Interpretazione molecolare dell'entropia

Abbiamo calcolato delle differenze di entropia. Possiamo determinare un valore assoluto dell'entropia? Posso immaginare uno stato della materia che sia perfettamente privo di disordine? **Terzo principio della termodinamica**

L'entropia di tutti i cristalli perfetti è la stessa allo zero assoluto della temperatura. L'entropia dei cristalli perfetti a 0K è 0 perché non c'è moto molecolare. Se alzo la T le molecole hanno accesso a più orientazioni e quindi aumenta la loro entropia.

Boltzmann propose una definizione che fornisce il **valore assoluto** dell'entropia. Questa definizione incorpora quelle precedenti ma approfondisce le conoscenze a livello molecolare.

$$S = k_B \ln(W)$$

W è la molteplicità, indica il numero di modi in cui gli atomi o le molecole del campione possono disporsi a parità di energia totale. E' il numero di microstati alla medesima energia.

A livello molecolare l'entropia è correlata al numero di modi di ottenere un determinato stato.

Vediamo il lancio di 4 monete. La probabilità che, dal lancio della moneta esca testa è del 50%, la stessa che esca croce. Qual è la probabilità che, lanciando 4 monete esca 4 volte testa?

$$P(t,t,t,t) = 0.5 \cdot 0.5 \cdot 0.5 \cdot 0.5 = 0.5^4 = 0.063 = 6.3\%$$

Qual è la probabilità di avere la sequenza testa/croce/testa/croce?

$$P(t,c,t,c) = 0.5 \cdot 0.5 \cdot 0.5 \cdot 0.5 = 0.5^4 = 0.063 = 6.3\%$$

Uguale! Questo sorprende, perché mi aspetto che se lancio 4 monete ho una probabilità maggiore di avere 2 teste e 2 croci. Questo è vero perché ci sono più modi per avere la combinazione 2 teste – 2 croci. Allora nel calcolo della probabilità ne devo tener conto. Il numero di modi che ho per ottenere una determinata combinazione è la molteplicità, W.

$W(0T) = hhhh$	1 modo
$W(1T) = thhh; hthh; hhth; hhht$	4 modi
$W(2T) = tthh; hhtt; thht; htth, thth; htth$	6 modi
$W(3T) = ttth, ttth; thtt; htth$	4 modi
$W(4T) = tttt$	1 modo

La molteplicità di uno stato in cui ho n_1 eventi di tipo 1, n_2 eventi di tipo 2, n_3 eventi di tipo 3... n_n eventi di tipo n , con

$$\sum_{i=1}^n n_i = N$$

$$\text{è } W(n_1; n_2; n_3; \dots; n_n) = \frac{N!}{n_1! \cdot n_2! \cdot n_3! \dots \cdot n_n!}$$

Nel caso del sistema con 4 monete, la molteplicità di avere 2 teste e due croci è:

$$W(2t; 2c; 4) = \frac{4!}{2! \cdot 2!} = \frac{24}{4} = 6$$

Se ho 4 molecole che si trovano in un solido cristallino perfetto, c'è una sola disposizione per le 4 molecole. La molteplicità è 1 e l'entropia è:

$$S = k_B \ln(W) = k_B \ln(1) = 0$$

Se le 4 molecole hanno invece la possibilità di avere 2 orientazioni, allora W è 6.

Con N_A molecole, $W = 2^{N_A}$

L'equazione di Boltzmann ci permette di trovare l'entropia come valore assoluto, non solo come differenza.

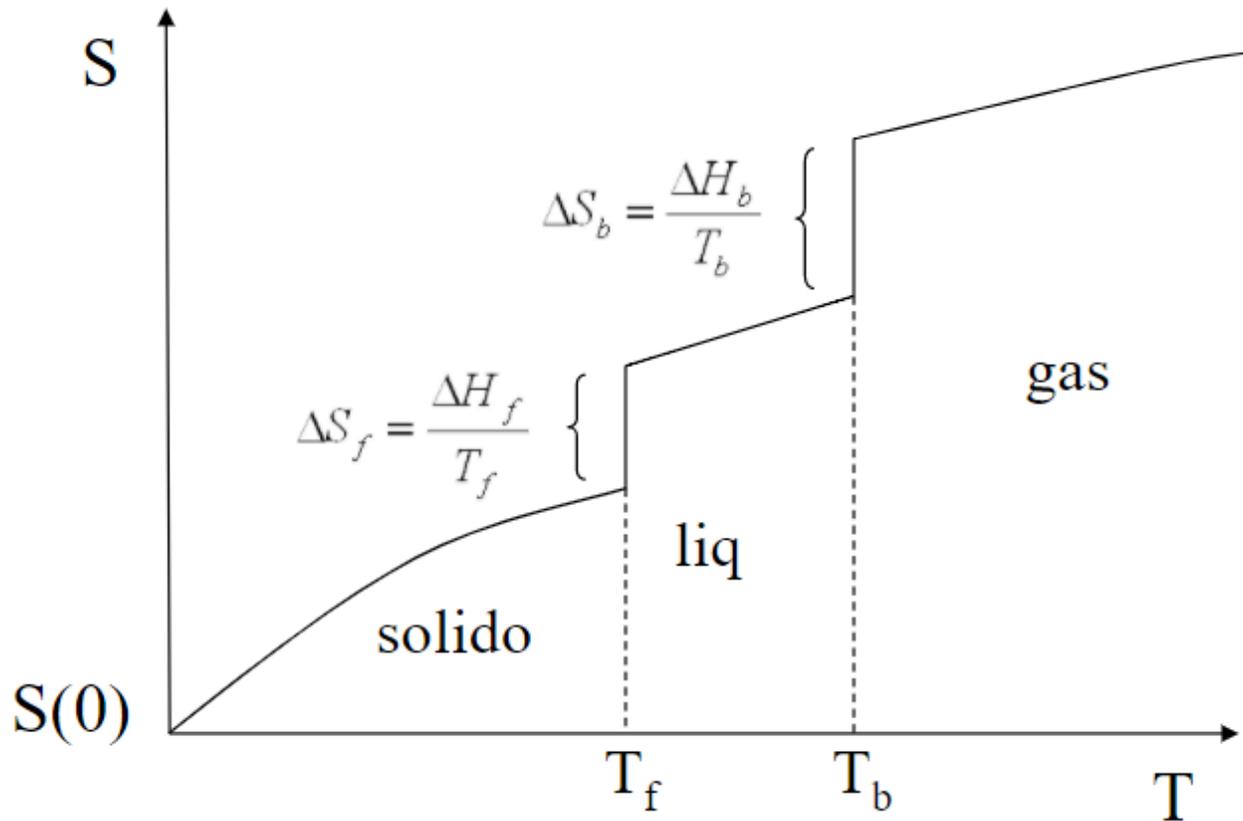
Dato un macrostato, ci possono essere molti microstati. Maggiore è il numero di microstati, minore è la mia possibilità di identificarli con precisione e maggiore sarà l'entropia. L'entropia è la sfocatura (blur) della mia vista!

Maggiore è il numero di microstati in cui posso descrivere il mio sistema (a ugual energia), maggiore è l'incertezza su quale dei microstati io stia descrivendo...cioè maggiore è la sfocatura del mio sistema.

Questo comporta un aumento di entropia!

Nulla, neanche nella nanoscala, viola IN MEDIA il II principio che è una legge statistica! (Diavoletto di Maxwell)

Posso valutare la variazione dell'entropia di un composto puro in funzione della temperatura.



Consideriamo il processo di congelamento dell'acqua. Passo dall'acqua liquida a acqua solida. Quindi il mio sistema perde entropia! Eppure il processo è spontaneo. Come mai allora avviene?

Questo perché il secondo principio della termodinamica dice che ogni processo spontaneo avviene con aumento dell'entropia dell'Universo! Non del sistema! Una trasformazione è spontanea quando aumenta l'entropia del sistema isolato (universo).

$$\Delta S_{Univ} > 0$$

con

$$\Delta S_{Univ} = \Delta S_{Sist} + \Delta S_{Amb}$$

Nel processo di congelamento dell'acqua il mio sistema diminuisce la sua entropia, ma questo verrà compensato dall'aumento dell'entropia dell'ambiente che sarà maggiore della diminuzione dell'entropia del sistema.

E' complesso però valutare la variazione dell'entropia dell'universo. Devo cercare di fare in modo di esprimere la spontaneità dei processi riferita al solo sistema.

Ripartiamo dalla definizione di entropia dell'Universo

$$\Delta S_{Univ} = \Delta S_{Sist} + \Delta S_{Amb}$$

Considero che $\Delta S_{Amb} = \frac{q_{Amb}}{T} = -\frac{q_{Sist}}{T}$

Consideriamo ora che il processo avvenga a p e T costante

$$-\frac{q_{Sist}}{T} = -\frac{\Delta H_{Sist}}{T}$$

L'espressione dell'entropia dell'Universo diventa ora

$$\Delta S_{Univ} = \Delta S_{Sist} - \frac{\Delta H_{Sist}}{T} \quad \rightarrow \quad -T\Delta S_{Univ} = \Delta H_{Sist} - T\Delta S_{Sist}$$

Definisco ora una nuova grandezza termodinamica, ΔG , che chiamo energia libera di Gibbs, come

$$\Delta G = -T\Delta S_{Univ}$$

e quindi

$$\Delta G = \Delta H_{Sist} - T\Delta S_{Sist}$$

L'energia libera è una funzione di stato

L'energia libera di Gibbs mi dice quando un processo è spontaneo (termodinamicamente favorito) guardando solamente a grandezze (entropia ed entalpia) del sistema. La ΔG mi dice anche quando un processo è all'equilibrio.

$$\text{Processo spontaneo } \Delta S_{Univ} > 0 \quad \rightarrow \quad -T\Delta S_{Univ} < 0 \quad \rightarrow \quad \Delta G < 0$$

$$\text{Processo non-spontaneo} \\ \text{(ma spontaneo l'opposto)} \quad \Delta S_{Univ} < 0 \quad \rightarrow \quad -T\Delta S_{Univ} > 0 \quad \rightarrow \quad \Delta G > 0$$

$$\text{Processo all'equilibrio} \quad \Delta S_{Univ} = 0 \quad \rightarrow \quad -T\Delta S_{Univ} = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta G = 0$$

Il processo che osservo può fisico o chimico, in ogni caso la ΔG mi darà la direzione della sua evoluzione. Se mi riferisco a delle condizioni standard (forma stabile pura del composto alla pressione di 1 bar), allora l'equazione diventa:

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

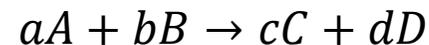
$\Delta G > 0$ Endoergonica

$\Delta G < 0$ Esoergonica

L'energia libera è una grandezza che non può essere determinata in senso assoluto, come H e U e a differenza di S. ΔG è una grandezza estensiva che posso rendere intensiva dividendo per il numero di moli.

$$\Delta G_m^0 = \frac{\Delta G^0}{n}$$

Definita una reazione e conoscendo l'energia libera di formazione (come nel caso dell'entalpia) posso determinare l'entalpia di reazione molare standard



$$\Delta G_{r,m}^0 = c\Delta G_{f,m}^0(C) + d\Delta G_{f,m}^0(D) - a\Delta G_{f,m}^0(A) - b\Delta G_{f,m}^0(B)$$

Effetto della temperatura.

Consideriamo una reazione in cui $\Delta H^\circ < 0$ e $\Delta S^\circ < 0$. Il segno di ΔG dipende dalla temperatura. Esiste cioè una temperatura, indicata come temperatura di melting, T_M , per cui:

$$\Delta G = \Delta H - T_M \Delta S = 0 \quad \rightarrow \quad T_M = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

Consideriamo il passaggio ordine (helix)-disordine (coil) per l'avvolgimento di una proteina in struttura ordinate

$h \rightarrow c$

Per $T < T_M$, $\Delta G < 0$; questo vuol dire che la forma ordinata è termodinamicamente favorita

Per $T > T_M$, $\Delta G > 0$; la forma ordinata non è termodinamicamente favorita, si svolge e diventa disordinata.

Il passaggio ordine – disordine non è sempre reversibile (proteine dell'uovo; proteine del sistema nervoso). Ecco perché ad esempio la temperatura corporea non può assolutamente aumentare oltre un certo limite: altrimenti alcune delle proteine del sistema nervoso subiscono una trasformazione ordine-disordine vengono danneggiate irreversibilmente.

La ΔG ha un particolare significato in chimica e biochimica perché rappresenta tutto il contenuto energetico che può essere utilizzato per il lavoro non espansivo. Infatti:

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

Ricordando che $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$

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

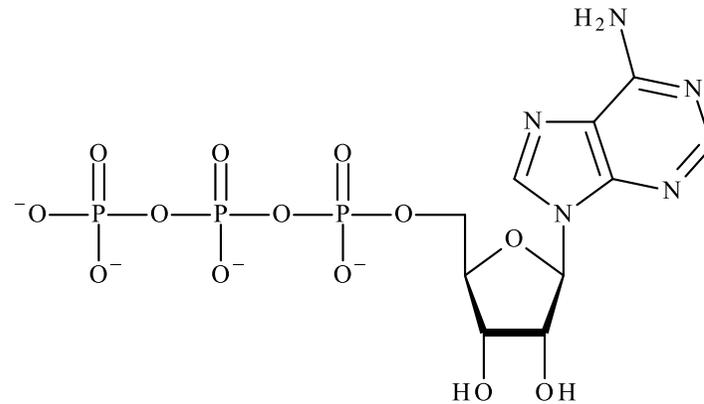
Introducendo ora $\Delta U = q + w = T\Delta S - p\Delta V + w_{non\ esp}$

$$\Delta G = T\Delta S - p\Delta V + w_{non\ esp} + p\Delta V + V\Delta p - T\Delta S = w_{non\ esp} + V\Delta p$$

Per una trasformazione isobara

$$\Delta G = w_{non\ esp}$$

Per questo motivo l'ATP è considerato la moneta di scambio nei processi biologici, la banca dell'energia, perché la sua idrolisi libera energia libera che può essere utilizzata accoppiandola ai processi biologici non termodinamicamente favoriti

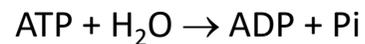


ATP
Adenosina trifosfato

Reazioni accoppiate



$$\Delta G = +14 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G = -30 \text{ kJ/mol}$$

Pi = fosfato inorganico



$$\Delta G = -16 \text{ kJ/mol}$$