

II e III principio della termodinamica

Dr. Daniele Toffoli

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche, UniTS

Outline

- 1 Seconda legge della termodinamica
- 2 Entropia
- 3 Calcolo dei cambi entropici
- 4 Terza legge della termodinamica
- 5 Funzioni di stato ausiliarie

1 Seconda legge della termodinamica

2 Entropia

3 Calcolo dei cambi entropici

4 Terza legge della termodinamica

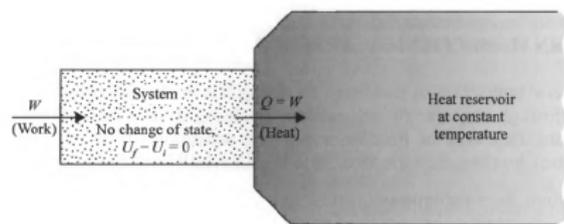
5 Funzioni di stato ausiliarie

Seconda legge della termodinamica

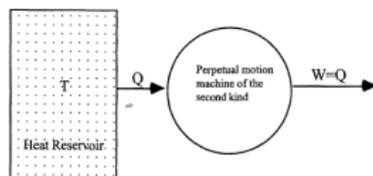
Generalità

origine della seconda legge

- Il I principio non pone limitazioni alla **conversione** di energia da una forma all'altra
 - lavoro in calore e **viceversa**
- Lavoro può **sempre** essere convertito in calore
 - attrito, passaggio di corrente elettrica, ...
- Esistono **limitazioni** nella conversione di calore in lavoro
 - Impossibilità di costruire una **macchina perpetua** del secondo tipo



conversione di lavoro in calore



macchina perpetua del secondo tipo

Seconda legge della termodinamica

Postulati equivalenti

postulato di Kelvin-Planck

Una trasformazione, il cui **unico risultato** sia la conversione in lavoro di calore estratto da un termostato ad una data temperatura, è impossibile

- **senza** un cambiamento di stato del sistema
- **evidenza sperimentale:** impossibilità di costruire una macchina perpetua del secondo tipo

postulato di Clausius

Una trasformazione, il cui **unico risultato** sia il trasferimento di calore da un corpo a una data temperatura, ad un corpo a temperatura più alta è impossibile

- Se calore fluisce per conduzione da un corpo A ad un corpo B, la trasformazione inversa è impossibile

Seconda legge della termodinamica

Equivalenza dei postulati

Kelvin \implies Clausius

- Supponiamo che il postulato di Kelvin sia **falso**
- Esiste una trasformazione, il cui **unico risultato** è la conversione di q estratto da una sorgente a temperatura t_1 in w
- Possiamo convertire w in q e aumentare la temperatura di un corpo a $t > t_1$
- Anche il postulato di Clausius è **falso**

Seconda legge della termodinamica

Equivalenza dei postulati

Ciclo reversibile di Carnot

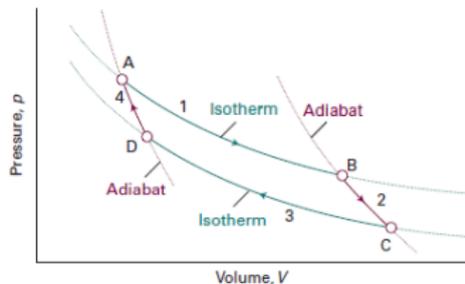


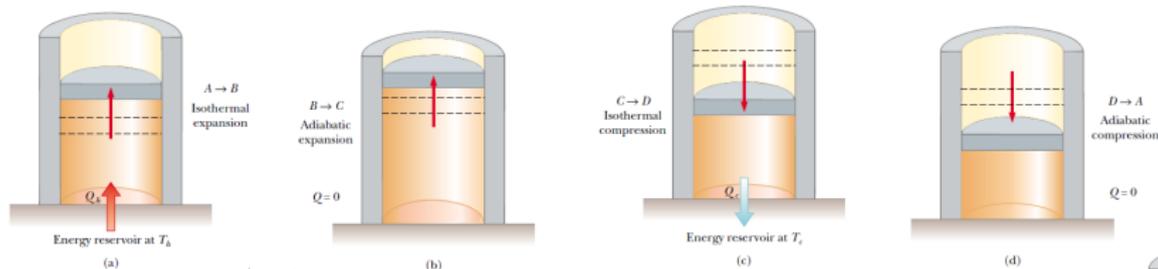
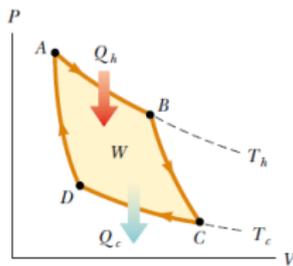
diagramma p-V del ciclo di Carnot

- **Macchina termica** che lavora tra due sorgenti, a $T = T_h$ e $T = T_c < T_h$:
 - **A-B**: espansione isoterma
 - **B-C**: espansione adiabatca
 - **C-D**: compressione isoterma
 - **D-A**: compressione adiabatca

Seconda legge della termodinamica

Equivalenza dei postulati

Ciclo reversibile di Carnot



Seconda legge della termodinamica

Equivalenza dei postulati

Ciclo reversibile di Carnot

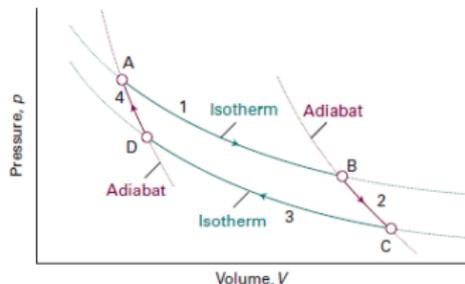


diagramma p-V del ciclo di Carnot

- Consideriamo q intrinsecamente positivo (macchine termiche)
- Sistema **assorbe** q_h a T_h , **rilascia** q_c a T_c
- $\Delta U = 0$ (processo ciclico), $w = q_h - q_c$ (area del ciclo)
- **Efficienza** del ciclo: $\eta = \frac{q_h - q_c}{q_h} = 1 - \frac{q_c}{q_h}$

Seconda legge della termodinamica

Equivalenza dei postulati

Clausius \implies Kelvin

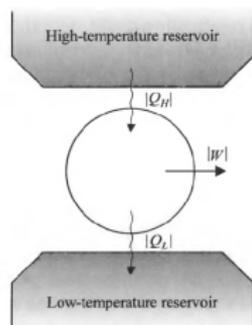
- Supponiamo che il postulato di Clausius sia **falso**
- Esiste una trasformazione, il cui **unico risultato** è il trasferimento di q_h estratto da una sorgente a temperatura T_c , alla sorgente a temperatura T_h , con $T_h > T_c$
- Attraverso un ciclo di Carnot operante tra le due sorgenti:
 - q_h estratto dalla sorgente a T_h
 - una parte è convertita in w
 - q_c è rilasciato a T_c
 - $q_h - q_c = w \implies$ il postulato di Kelvin è **falso**
- I due postulati sono **equivalenti**

Seconda legge della termodinamica

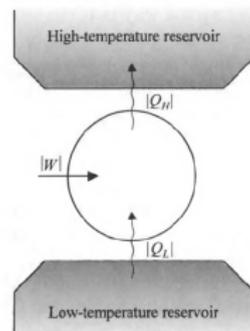
Macchine termiche

macchina termica reversibile

- Lavora in un **ciclo reversibile** tra le temperature T_h e T_c
- Il ciclo può essere percorso nel senso inverso:
 - assorbe q_c a T_c , rilascia q_h a T_h
 - per operare riceve w (**macchina refrigerante**)



macchina termica operante tra T_h e T_c



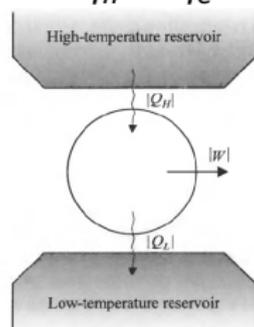
macchina operante nel ciclo inverso

Seconda legge della termodinamica

Macchina termica reversibile

$w > 0 \implies q_h$ assorbito a T_h e q_c rilasciato a T_c

- **Assumiamo** q_c assorbito a T_c :
 - **dopo il ciclo**: sorgenti in contatto termico finchè la sorgente a T_c rivece q_c
 - **unico risultato**: trasformazione di q assorbito a T_h in w
 - **violazione** del principio di Kelvin
- **I principio**: $w = q_h - q_c \implies q_h > q_c$ e **assorbito** a T_h



macchina termica operante tra T_h e T_c

Seconda legge della termodinamica

Efficienza delle macchine termiche

Data una seconda macchina termica, **non necessariamente reversibile**, che lavora tra le stesse temperature T_h e T_c , per la quale w' , q'_h , e q'_c sono le quantità corrispondenti a w , q_h , e q_c della prima macchina:

- Se la prima macchina è **reversibile**:

$$\frac{q_h}{q_c} \geq \frac{q'_h}{q'_c}$$

- Se anche la seconda macchina è **reversibile**

$$\frac{q_h}{q_c} = \frac{q'_h}{q'_c}$$

Seconda legge della termodinamica

Efficienza delle macchine termiche

dimostrazione

- Poniamo $\frac{q_h}{q'_h} = \frac{N'}{N}$ ($N, N' \in \mathbb{N} > 0$)
- Processo complesso che consiste di:
 - N' cicli della seconda macchina termica
 - N cicli inversi della prima macchina termica (reversibile)
- Alla fine del processo:
 - $w_{tot} = N'w' - Nw$ (w **compiuto** totale)
 - $q_{h,tot} = N'q'_h - Nq_h = 0$ (q **assorbito** a T_h)
 - $q_{c,tot} = N'q'_c - Nq_c$ (q **rilasciato** a T_c)
 - $w_{tot} = -q_{c,tot}$ (I principio)
- $w_{tot} \leq 0$ (postulato di Kelvin)
 - $q_{c,tot} \geq 0 \implies N'q'_c \geq Nq_c$
- $\frac{q_h}{q'_h} \geq \frac{q_c}{q'_c} \implies \frac{q_h}{q_c} \geq \frac{q'_h}{q'_c}$

Seconda legge della termodinamica

Efficienza delle macchine termiche

dimostrazione

- Se la seconda macchina è reversibile:
 - $\frac{q'_h}{q'_c} \geq \frac{q_h}{q_c} \implies \frac{q_h}{q_c} = \frac{q'_h}{q'_c}$
- In termini di **efficienza**, η : $\eta \geq \eta'$
 - l'efficienza di una macchina irreversibile non può **eccedere** quella corrispondente alla macchina reversibile
- Tutte le macchine **reversibili** operanti tra T_h e T_c hanno la **stessa efficienza**
 - indipendentemente dal fluido usato nella macchina
- Per macchine termiche **reversibili** $\frac{q_h}{q_c}$ dipende solo da T_h e T_c :
 - $\frac{q_h}{q_c} = f(T_c, T_h)$ (f **universale** di T_c, T_h)

Seconda legge della termodinamica

Scala termodinamica delle temperature assolute

$$f(T_1, T_2) = \frac{f(T_0, T_2)}{f(T_0, T_1)} \quad (T_0, T_1, T_2 \text{ arbitrarie})$$

- Macchina \mathbf{A}_1 operante tra T_0 e $T_1 \implies \frac{q_1}{q_0} = f(T_0, T_1)$
- Macchina \mathbf{A}_2 operante tra T_0 e $T_2 \implies \frac{q_2}{q_0} = f(T_0, T_2)$
- q_0 è la **stessa** per entrambe
 - $\frac{q_2}{q_1} = \frac{f(T_0, T_2)}{f(T_0, T_1)}$
- Processo composto da un ciclo **diretto** di \mathbf{A}_2 e un ciclo **inverso** di \mathbf{A}_1
 - processo reversibile operante tra T_1 e T_2
 - $\frac{q_2}{q_1} = f(T_1, T_2)$

Seconda legge della termodinamica

Scala termodinamica delle temperature assolute

- $f(T_0, T) = \theta(T)$ se T_0 è fissa
- $\frac{q_2}{q_1} = f(T_1, T_2) = \frac{\theta(T_2)}{\theta(T_1)}$
- Introduciamo $\theta(T)$ come nuova scala di T
 - determinata a meno di una costante moltiplicativa **arbitraria**
 - indipendente dalle proprietà della **sostanza termometrica**
 - unità di misura fissata come per il **termometro a gas**
- **Coincide** con la temperatura assoluta misurata con il termometro a gas

Seconda legge della termodinamica

Scala termodinamica delle temperature assolute

Ciclo di Carnot per 1 mole di gas ideale

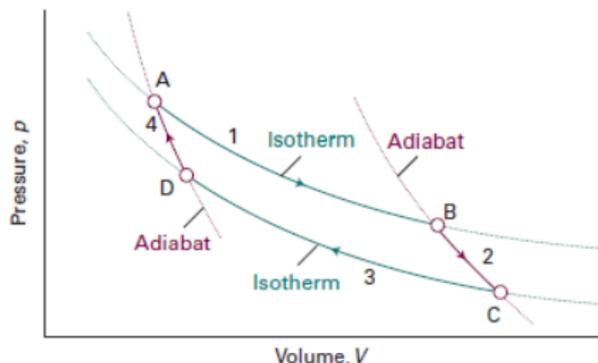


diagramma p-V del ciclo di Carnot

- **A-B**: espansione isoterma reversibile a $T = T_h$:

- $\Delta_{A \rightarrow B} U = 0 \implies q_{A \rightarrow B} = -w_{A \rightarrow B}$

- $w_{A \rightarrow B} = -RT_h \ln \frac{V_B}{V_A}$

- $q_{A \rightarrow B} = RT_h \ln \frac{V_B}{V_A}$

Seconda legge della termodinamica

Scala termodinamica delle temperature assolute

Ciclo di Carnot per 1 mole di gas ideale

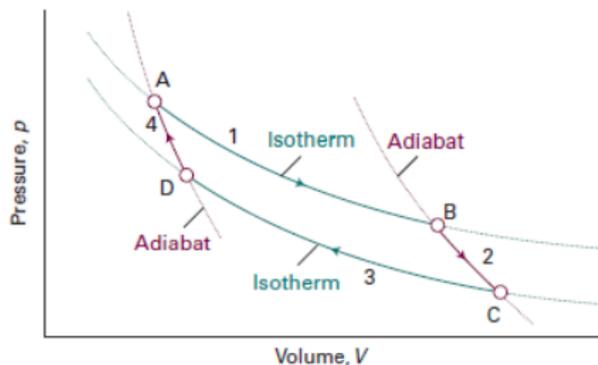


diagramma p-V del ciclo di Carnot

- **B–C:** espansione adiabatica reversibile:

- $q_{B \rightarrow C} = 0 \implies \Delta_{B \rightarrow C} U = w_{B \rightarrow C}$
- $\Delta_{B \rightarrow C} U = C_{V,m}(T_c - T_h)$
- $w_{B \rightarrow C} = C_{V,m}(T_c - T_h)$

Seconda legge della termodinamica

Scala termodinamica delle temperature assolute

Ciclo di Carnot per 1 mole di gas ideale

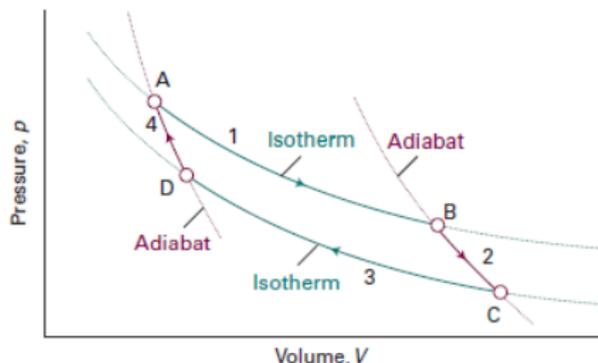


diagramma p-V del ciclo di Carnot

- **C-D**: compressione isoterma reversibile a $T = T_c$
 - $\Delta_{C \rightarrow D} U = 0 \implies q_{C \rightarrow D} = -w_{C \rightarrow D}$
 - $w_{C \rightarrow D} = -RT_c \ln \frac{V_D}{V_C}$
 - $q_{C \rightarrow D} = RT_c \ln \frac{V_D}{V_C}$

Seconda legge della termodinamica

Scala termodinamica delle temperature assolute

Ciclo di Carnot per 1 mole di gas ideale

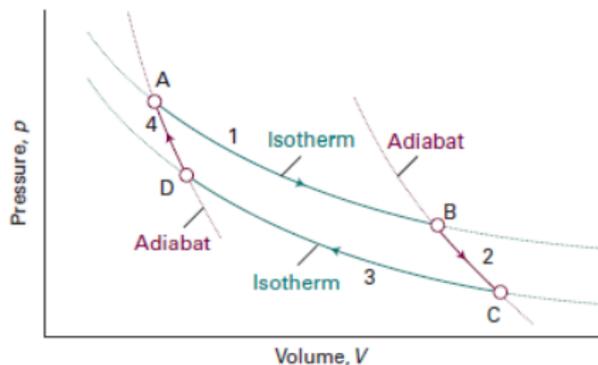


diagramma p-V del ciclo di Carnot

- **D–A:** compressione adiabatica reversibile

- $q_{D \rightarrow A} = 0 \implies \Delta_{D \rightarrow A} U = w_{D \rightarrow A}$
- $\Delta_{D \rightarrow A} U = C_{V,m}(T_h - T_c)$
- $w_{D \rightarrow A} = C_{V,m}(T_h - T_c)$

Seconda legge della termodinamica

Scala termodinamica delle temperature assolute

Ciclo di Carnot per 1 mole di gas ideale

- A e D (B e C) stanno su una adiabatica:
 - $T_h V_A^{\gamma-1} = T_c V_D^{\gamma-1}$ e $T_h V_B^{\gamma-1} = T_c V_C^{\gamma-1}$
 - $\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$
- $\Delta U = 0$
- $q = -w$, w è l'area del ciclo

$$\begin{aligned}
 w &= \underbrace{-RT_h \ln \frac{V_B}{V_A}}_{w_{A \rightarrow B}} + \underbrace{C_{V,m}(T_c - T_h)}_{w_{B \rightarrow C}} + \underbrace{-RT_c \ln \frac{V_A}{V_B}}_{w_{B \rightarrow C}} + \underbrace{C_{V,m}(T_h - T_c)}_{w_{D \rightarrow A}} \\
 &= -R(T_h - T_c) \ln \frac{V_B}{V_A}
 \end{aligned}$$

Seconda legge della termodinamica

Scala termodinamica delle temperature assolute

Ciclo di Carnot per 1 mole di gas ideale

- $\frac{q_h}{q_c} = \frac{\theta(T_h)}{\theta(T_c)}$

- Per il ciclo di Carnot: $\frac{q_h}{q_c} = \frac{T_h}{T_c}$

$$\frac{\theta(T_h)}{\theta(T_c)} = \frac{T_h}{T_c}$$

- $\theta(T)$ e T sono **proporzionali**

- stessa unità di temperatura

- \implies **stessa scala**

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

- uguale per tutte le macchine **reversibili**

Seconda legge della termodinamica

Esempio

Un ciclo di Carnot usa come fluido operante 1 mole di gas monoatomico perfetto, per il quale $C_V = \frac{3}{2}R$. Da uno stato iniziale di 600K e 10 atm, il gas si espande isotermicamente fino a $p = 1$ atm, e poi adiabaticamente fino a $T = 300$ K. Una compressione isoterma e una compressione adiabatica completano il ciclo. Calcolare w e q per ogni stadio e il rendimento per il ciclo

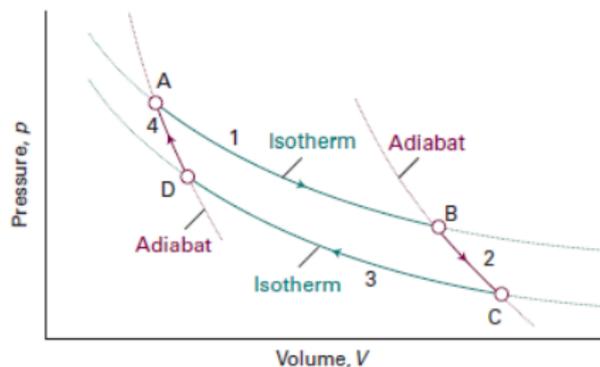


diagramma p-V del ciclo di Carnot

Seconda legge della termodinamica

Esempio

$A \rightarrow B$: espansione isoterma da $p_A = 10 \text{ atm}$ a $p_B = 1 \text{ atm}$ a $T = 600 \text{ K}$

- $\Delta_{A \rightarrow B} U = 0$
- $w_{A \rightarrow B} = -RT_A \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = -RT_A \ln \frac{V_B}{V_A} = -RT_A \ln \frac{p_A}{p_B} =$
 $-8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 600 \text{ K} \times \ln \frac{10 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} = -11.5 \text{ kJ}$
- $q_{A \rightarrow B} = 11.5 \text{ kJ}$

$B \rightarrow C$: espansione adiabatica da $T_B = 600 \text{ K}$ a $T_C = 300 \text{ K}$

- $q_{B \rightarrow C} = 0$
- $w_{B \rightarrow C} = \int_{T_B}^{T_C} C_V dT = C_V (T_C - T_B) = \frac{3}{2} R (T_C - T_B) =$
 $\frac{3}{2} \times 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (300 \text{ K} - 600 \text{ K}) = -3.74 \text{ kJ}$
- $\Delta_{B \rightarrow C} U = -3.74 \text{ kJ}$

Seconda legge della termodinamica

Esempio

$C \rightarrow D$: compressione isoterma a $T = 300\text{K}$

- $\Delta_{C \rightarrow D} U = 0$
- (A, D) e (B, C) sono sulla stessa adiabatica:
 - $\implies p_A V_A^\gamma = p_D V_D^\gamma, p_B V_B^\gamma = p_C V_C^\gamma$
 - $\implies T_A V_A^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1}, T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1}$ ($T_A = T_B$ e $T_C = T_D$)
 - $\implies \frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C}$
- $w_{C \rightarrow D} = -RT_C \int_{V_C}^{V_D} \frac{dV}{V} = -RT_C \ln \frac{V_D}{V_C} = -RT_C \ln \frac{V_A}{V_B} =$
 $-RT_C \ln \frac{p_B}{p_A} = -8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300\text{K} \times \ln \frac{1\text{atm}}{10\text{atm}} = 5.75 \text{ kJ}$
- $q_{C \rightarrow D} = -5.75 \text{ kJ}$

Seconda legge della termodinamica

Esempio

$D \rightarrow A$: compressione adiabatica da $T_D = 300\text{K}$ a $T_A = 600\text{K}$

- $q_{D \rightarrow A} = 0$
- $w_{D \rightarrow A} = \int_{T_D}^{T_A} C_V dT = C_V(T_A - T_D) = \frac{3}{2}R(T_A - T_D) = \frac{3}{2} \times 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (600\text{K} - 300\text{K}) = 3.74 \text{ kJ}$
- $\Delta_{D \rightarrow A} U = 3.74 \text{ kJ}$

Rendimento del ciclo

- $\Delta U = \Delta_{B \rightarrow C} U + \Delta_{D \rightarrow A} U = 0$
- $\eta = 1 - \frac{q_{C \rightarrow D}}{q_{A \rightarrow B}} = 1 - \frac{T_C}{T_A} = 1 - \frac{300\text{K}}{600\text{K}} = 0.5$

- 1 Seconda legge della termodinamica
- 2 Entropia**
- 3 Calcolo dei cambi entropici
- 4 Terza legge della termodinamica
- 5 Funzioni di stato ausiliarie

Entropia

Proprietà dei processi ciclici

Sia \mathbf{S} un sistema che subisce una trasformazione **ciclica**. Durante il ciclo, \mathbf{S} riceve (cede) calore da un insieme di sorgenti a temperature T_1, T_2, \dots, T_n . Siano q_1, q_2, \dots, q_n i calori scambiati tra \mathbf{S} e le sorgenti ($q_i > 0$ se **assorbito** da \mathbf{S}).

teorema: disuguaglianza di Clausius

$$\sum_{i=1}^n \frac{q_i}{T_i} \leq 0$$

- $\sum_{i=1}^n \frac{q_i}{T_i} = 0$ ciclo **reversibile**
- $\sum_{i=1}^n \frac{q_i}{T_i} < 0$ ciclo **irreversibile**

Entropia

Proprietà dei processi ciclici

dimostrazione

- Introduciamo una sorgente a $T = T_0$, T_0 **arbitraria**
- Introduciamo $\mathbf{C}_1, \mathbf{C}_2, \dots, \mathbf{C}_n$ cicli di Carnot **reversibili**
 - \mathbf{C}_i opera tra T_i e T_0
 - \mathbf{C}_i **cede** a T_i q_i **assorbito** da \mathbf{S} a T_i
 - $q_{i,0} = \frac{T_0}{T_i} q_i$ (q **assorbito** da \mathbf{C}_i a T_0)
- Ciclo complesso composto da 1 ciclo di \mathbf{S} e 1 ciclo dei \mathbf{C}_i :
 - $q_0 = \sum_{i=1}^n q_{i,0} = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{q_i}{T_i}$ (q_{tot} ceduto da T_0)
- Per il sistema $\mathbf{S} \cup \mathbf{C}_1, \mathbf{C}_2, \dots, \mathbf{C}_n$:
 - $w = q_0 \leq 0 \implies \sum_{i=1}^n \frac{q_i}{T_i} \leq 0$
 - Se **reversibile**: $\sum_{i=1}^n \frac{q_i}{T_i} \geq 0$ (ciclo **inverso**) $\implies \sum_{i=1}^n \frac{q_i}{T_i} = 0$

Entropia

Proprietà dei processi ciclici

distribuzione continua di sorgenti

- Se \mathcal{S} scambia calore con un numero **finito** di sorgenti T_1, T_2, \dots, T_n :

$$\sum_{i=1}^n \frac{q_i}{T_i} \leq 0$$

- Per una **distribuzione continua** di sorgenti (dq calore scambiato a T):

$$\oint \frac{dq}{T} \leq 0$$

- T : temperatura della **sorgente** che cede (riceve) dq
- T' : temperatura di \mathcal{S}
- cicli **irreversibili**: $T' < T$ se $dq > 0$
- cicli **reversibili**: $T' = T$

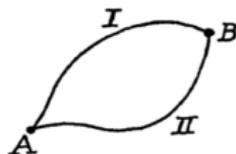
Entropia

Funzione termodinamica di stato

- $\int_A^B \frac{dq}{T}$ assume **lo stesso** valore per tutti i processi **reversibili** che connettono due stati di **equilibrio** A e B di S

dimostrazione

- $\oint_{AIBIIA} \frac{dq}{T} = 0$ (trasformazione ciclica **reversibile** A-I-B-II-A)
- $\oint_{AIBIIA} \frac{dq}{T} = \left(\int_A^B \frac{dq}{T} \right)_I + \left(\int_B^A \frac{dq}{T} \right)_{II}$
- $\left(\int_B^A \frac{dq}{T} \right)_{II} = - \left(\int_A^B \frac{dq}{T} \right)_{II} \implies \left(\int_A^B \frac{dq}{T} \right)_I = \left(\int_A^B \frac{dq}{T} \right)_{II}$



processo ciclico reversibile A-I-B-II-A

Entropia

Funzione termodinamica di stato

- La proprietà $\left(\int_A^B \frac{dq}{T}\right)_I = \left(\int_A^B \frac{dq}{T}\right)_{II}$ **definisce** la funzione di stato **entropia**:

$$S(A) = \int_O^A \frac{dq}{T}$$

- A ed O stati di **equilibrio** del sistema
- O : **stato standard** fissato (quindi S è funzione di A)
- $O \rightarrow A$: processo **reversibile**
- Definita anche per stati di **non-equilibrio**:
 - parti omogenee **differenti** a diverse p e T
 - separate da pareti **rigide** e **adiabatiche**

Entropia

Funzione termodinamica di stato

- Dati due stati di equilibrio A e B , $S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dq}{T}$:

$$\begin{aligned} \int_A^B \frac{dq}{T} &= \int_O^B \frac{dq}{T} + \underbrace{\int_A^O \frac{dq}{T}}_{-\int_O^A \frac{dq}{T}} \\ &= S(B) - S(A) \end{aligned}$$

- $A \rightarrow B$ processo **reversibile**
- **indipendente** dallo stato standard O
- Per una trasformazione reversibile **infinitesima**, $dS = \frac{dq}{T}$

Entropia

Funzione termodinamica di stato

- Dati O e O' stati standard **differenti**:

$$\begin{aligned}
 S'(A) &= \int_{O'}^A \frac{dq}{T} = \underbrace{\int_{O'}^O \frac{dq}{T}}_{-S(O')} + \int_O^A \frac{dq}{T} \\
 &= S(A) - S(O')
 \end{aligned}$$

- $S(O')$ costante per O' fissato (indipendente da A)
- S è definita a meno di una costante **additiva**
 - **determinata** dal III principio della termodinamica

Entropia

Sistema composto da diversi sottosistemi

$$S = S_1 + S_2 + \dots + S_n$$

- Se $U = \sum_i U_i$, **somma** delle energie dei sottosistemi
 - non sempre vero (caso di sostanze finemente suddivise)
 - e.g. **energia di superficie** di contatto tra due fasi omogenee
- Se $w = \sum_i w_i \rightarrow q = \sum_i q_i$:

$$S(A) = \int_0^A \frac{dq}{T} = \sum_{i=1}^n \int_0^A \frac{dq_i}{T} = \sum_{i=1}^n S_i(A)$$

- S può essere definita anche per uno stato di **non equilibrio**
- S è una proprietà **estensiva**

Entropia

Processi irreversibili

- Per un processo $A \rightarrow B$ **irreversibile**, $S(B) - S(A) > \int_A^B \frac{dq}{T}$

$$0 > \oint_{A-I-B-R-A} \frac{dq}{T} = \left(\int_A^B \frac{dq}{T} \right)_I + \underbrace{\left(\int_B^A \frac{dq}{T} \right)_R}_{S(A) - S(B)}$$

$$> \left(\int_A^B \frac{dq}{T} \right)_I - [S(B) - S(A)]$$

- In un sistema **isolato**: $dq = 0 \implies S(B) \geq S(A)$
 - processo **irreversibile**: $S(B) > S(A)$



processo ciclico irreversibile A-I-B-R-A

Entropia

ΔS per processi irreversibili

trasferimento reversibile di q tra corpi a diverse T

- q trasferito **reversibilmente** tra due **termostati** alle temperature T_h e T_c ($T_h > T_c$)
- Espansione/compressione di un gas ideale come tramite:
 - ① espansione reversibile **isoterma** a T_h : $\Delta S_{gas} = \frac{q}{T_h} = -\Delta S_{res. 1}$
 - ② espansione reversibile **adiabatica** ($T_h \rightarrow T_c$): $\Delta S_{gas} = 0$
 - ③ compressione reversibile **isoterma** a T_c : $\Delta S_{gas} = -\frac{q}{T_c} = -\Delta S_{res. 2}$
- $\Delta S_{gas} = \frac{q}{T_h} - \frac{q}{T_c} < 0$
- $\Delta S_{reservoirs} = \frac{q}{T_c} - \frac{q}{T_h} > 0$
- $\Delta S_{tot} = \Delta S_{gas} + \Delta S_{reservoirs} = 0$

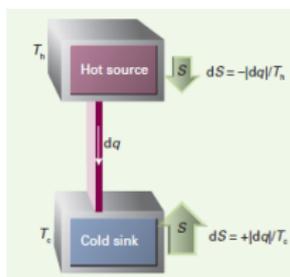
Entropia

ΔS per processi irreversibili

trasferimento irreversibile di q tra corpi a diverse T

- q trasferito **irreversibilmente** tra due **termostati** alle temperature T_h e T_c ($T_h > T_c$)
- T_h e T_c connessi con un filo metallico (conduttore di q):

$$\Delta S = \frac{q}{T_c} - \frac{q}{T_h} > 0$$



trasferimento irreversibile di calore tra due corpi

Entropia

Espansione isoterma di un gas perfetto

espansione reversibile da V_i a $V_f > V_i$

- $w_{rev} = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = -nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$, $q_{rev} = w_{rev}$
- $\Delta S_{sys} = \frac{q_{rev}}{T} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$
- $q_{surr} = -q_{rev} \implies \Delta S_{surr} = -\Delta S_{sys}$
- $\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = 0$

espansione irreversibile da V_i a $V_f > V_i$ (unico stadio, $p_{ex} = \text{const.}$)

- $w_{irrev} = - \int_{V_i}^{V_f} p_{ex} dV = -p_{ex}(V_f - V_i)$, $q_{irrev} = -w_{irrev}$
- $\Delta S_{sys} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$
- $q_{surr} = -q_{irrev} \implies \Delta S_{surr} = -\frac{p_{ex}(V_f - V_i)}{T}$
- $\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} > 0$

Entropia

Espansione isoterma di un gas perfetto

espansione irreversibile da V_i a $V_f > V_i$ (unico stadio, contro il vuoto)

- $w_{irrev} = - \int_{V_i}^{V_f} p_{ex} dV = 0$
- $q_{irrev} = -w_{irrev} = 0$
- $\Delta S_{sys} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$
- $q_{surr} = -q_{irrev} \implies \Delta S_{surr} = 0$
- $\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} > 0$

Entropia

Espansione isoterma di un gas perfetto

esempio

- Calcolare il ΔS_{tot} per l'espansione isoterma di una mole di gas perfetto, da $V_i=1.00L$ a $V_f=10.0L$ e alla $T=27^\circ C$ nelle seguenti condizioni:
 - 1 reversibile
 - 2 in un solo stadio (irreversibile)
 - 3 contro il vuoto
- In tutti i casi, ΔS_{sys} è la stessa:

$$\Delta S_{sys} = R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = 8.314 JK^{-1} mol^{-1} \ln \left(\frac{10.0L}{1.00L} \right) = 19.1 JK^{-1}$$

Entropia

Espansione isoterma di un gas perfetto

esempio

1 Espansione isoterma reversibile:

- $\Delta S_{surr} = -\Delta S_{sys} = -19.1 JK^{-1}$
- $\Delta S_{tot} = 0$

2 Espansione isoterma in un solo stadio:

- $w_{irrev} = -p_f(V_f - V_i) = -\frac{RT}{V_f}(V_f - V_i)$
- $q_{irrev} = \frac{RT}{V_f}(V_f - V_i) = \frac{8.314 JK^{-1} mol^{-1} \times 300 K}{10 L} (10.0 L - 1.00 L) = 2.24 kJ$
- $\Delta S_{surr} = -\frac{q_{irrev}}{T} = -\frac{2.24 kJ}{300 K} = -7.47 JK^{-1}$
- $\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = (19.1 - 7.5) kJK^{-1} = 11.6 kJK^{-1}$

3 Espansione isoterma contro il vuoto:

- $\Delta S_{surr} = 0$
- $\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} = 19.1 JK^{-1}$

Entropia

I e II legge della termodinamica

Equazione fondamentale per un sistema chiuso

- Per un processo infinitesimo, $dU = dq + dw$
- Processo reversibile: $dq_{rev} = TdS$
- Solo lavoro pV: $dw = -pdV$
- Combinando insieme la I e la II legge:

$$dU = TdS - pdV$$

- **sempre** vera, **indipendentemente** dal particolare processo:
 - dU è un differenziale esatto
 - dU è espresso in funzione di variabili termodinamiche e loro differenziali

- 1 Seconda legge della termodinamica
- 2 Entropia
- 3 Calcolo dei cambi entropici**
- 4 Terza legge della termodinamica
- 5 Funzioni di stato ausiliarie

Calcolo dei cambi entropici

Processi reversibili e processi naturali

calcolo di ΔS da processi reversibili

- Per un processo **reversibile**: $\Delta_{A \rightarrow B} S = \int_A^B \frac{dq}{T}$
- Per un processo **irreversibile**: $\Delta_{A \rightarrow B} S > \int_A^B \frac{dq}{T}$
- Per il calcolo di ΔS bisogna sempre considerare **processi reversibili**

Calcolo dei cambi entropici

Cambio di stato di aggregazione

i cambiamenti di fase sono processi reversibili

- **fusione:** $A(s) \rightarrow A(l)$ a $T = T_{fus}$
- **vaporizzazione:** $A(l) \rightarrow A(g)$ a $T = T_{vap}$
- **sublimazione:** $A(s) \rightarrow A(g)$ a $T = T_{sub}$

$$\Delta_{trs}S = \frac{\Delta_{trs}H}{T_{trs}}$$

Table 3A.1* Standard entropies (and temperatures) of phase transitions, $\Delta_{trs}S^\ominus / (\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1})$

| | Fusion (at T_f) | Vaporization (at T_b) |
|-------------------|-------------------------|--------------------------|
| Argon, Ar | 14.17 (at 83.8 K) | 74.53 (at 87.3 K) |
| Benzene, C_6H_6 | 38.00 (at 279 K) | 87.19 (at 353 K) |
| Water, H_2O | 22.00 (at 273.15 K) | 109.0 (at 373.15 K) |
| Helium, He | 4.8 (at 8 K and 30 bar) | 19.9 (at 4.22 K) |

* More values are given in the Resource section.

Calcolo dei cambi entropici

Cambio di stato di aggregazione

regola di Trouton: $\Delta_{vap}S = \frac{\Delta_{vap}H}{T_{vap}} \sim 85 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Table 3A.2* The standard enthalpies and entropies of vaporization of liquids at their normal boiling points

| | $\Delta_{vap}H^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$ | $\theta_b / ^\circ\text{C}$ | $\Delta_{vap}S^\ominus / (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ |
|----------------------|--|-----------------------------|--|
| Benzene | 30.8 | 80.1 | 87.2 |
| Carbon tetrachloride | 30 | 76.7 | 85.8 |
| Cyclohexane | 30.1 | 80.7 | 85.1 |
| Hydrogen sulfide | 18.7 | -60.4 | 87.9 |
| Methane | 8.18 | -161.5 | 73.2 |
| Water | 40.7 | 100.0 | 109.1 |

* More values are given in the *Resource section*.

- Andamento **anomalo** per:

- **H₂O**: formazione di legami a idrogeno **augmenta** $\Delta_{vap}S_m$ (108.951 $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
- **CH₄**: molecola piccola e sferica
- Liquidi **associati**: bassi valori di $\Delta_{vap}S_m$ (e.g. CH₃COOH forma dimeri in fase vapore)

Calcolo dei cambi entropici

Cambio di stato di aggregazione

Esempi

- ① Per $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ a $p = 1.00 \text{ atm}$, $\Delta_{fus}H = 6.02 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T_{fus} = 0.0 \text{ }^\circ\text{C}$

$$\Delta_{fus}S = \frac{\Delta_{fus}H}{T_{fus}} = \frac{6.02 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{273.15 \text{ K}} = 22.039 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

- ② Per $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ a $p = 1.00 \text{ atm}$, $\Delta_{vap}H = 40.60 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T_{fus} = 100.0 \text{ }^\circ\text{C}$

$$\Delta_{vap}S = \frac{\Delta_{vap}H}{T_{vap}} = \frac{40.60 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{373.15 \text{ K}} = 108.80 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

- ③ $\Delta_{sub}S = \Delta_{fus}S + \Delta_{vap}S$

- ④ Per $\text{Sn}(\text{white}) \rightarrow \text{Sn}(\text{grey})$, $\Delta_{trs}H = 2.09 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $T = 286.0 \text{ K}$ ($p = 1.0 \text{ atm}$)

$$\Delta_{trs}S = \frac{\Delta_{trs}H}{T_{trs}} = \frac{2.09 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{286.0 \text{ K}} = 7.3077 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Calcolo dei cambi entropici

Il gas perfetto

espansione isoterma reversibile da V_1 a $V_2 > V_1$

- $w_{rev} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = -q_{rev}$
- $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$

processo $(T_1, V_1) \rightarrow (T_2, V_2)$

- $dq_{rev} = dU + p dV = nC_{V,m} dT + \frac{nRT}{V} dV$
- Per un processo finito:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_A^B \frac{dq_{rev}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m} dT}{T} + \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV \\ &= nC_{V,m} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \end{aligned}$$

Calcolo dei cambi entropici

Il gas perfetto

esempio

- Una mole di $H_2(g)$ è scaldata da $T_1=300K$ a $T_2=1000K$ a volume costante. Il gas può essere trattato come ideale usando $C_{p,m}(JK^{-1}mol^{-1}) = \underbrace{27.28}_a + \underbrace{3.26 \times 10^{-3}(T/K)}_b + \underbrace{5.0 \times 10^4(T/K)^{-2}}_c$.

Calcolare ΔS_m .

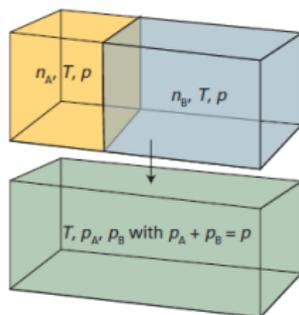
- Se $V = const.$, $\Delta S_m = \int_{T_1=300K}^{T_2=1000K} (C_{p,m} - R) \frac{dT}{T}$:

$$\Delta S_m = \int_{T_1}^{T_2} \frac{a - R + bT + cT^{-2}}{T} dT = (a - R) \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + b(T_2 - T_1) - \frac{c}{2} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right) = 25.369 JK^{-1} mol^{-1}$$

Calcolo dei cambi entropici

Il gas perfetto

entropia di mescolamento di due gas ideali a p e T costanti



- Immaginiamo un processo **reversibile** costituito da due stadi:
 - espansione isoterma reversibile del gas 1 ($V_1 \rightarrow V$):

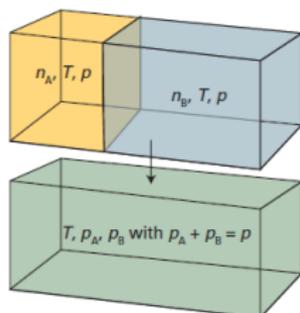
$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right)$$
 - espansione isoterma reversibile del gas 2 ($V_2 \rightarrow V$):

$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right)$$

Calcolo dei cambi entropici

Il gas perfetto

entropia di mescolamento di due gas ideali a p e T costanti



- $x_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2} = \frac{V_1}{V_1+V_2}$, $x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2} = \frac{V_2}{V_1+V_2}$
- $\Delta_{mix}S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -(n_1 + n_2)R [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2]$
- Per n gas alle stesse T e p : $\Delta_{mix}S = -(\sum_{i=1}^n n_i)R (\sum_{i=1}^n x_i \ln x_i)$
- Se non alla stessa p : $\Delta_{mix}S = n_1 R \ln \left(\frac{V_1+V_2}{V_1} \right) + n_2 R \ln \left(\frac{V_1+V_2}{V_2} \right)$

Calcolo dei cambi entropici

Soluzioni ideali

- La stessa relazione vale per soluzioni **ideali** A e B
 - stesse **interazioni** tra componenti: A-A, A-B, e B-B

esempio

- 1 L di una soluzione 0.100M di sostanza A è aggiunta a 3.00 L di una soluzione 0.050M della sostanza B. Assumendo comportamento ideale della miscela, calcola l'entropia di mescolamento.
- $$\Delta S(A) = n_A R \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_A} \right) =$$

$$0.100 \text{ mol} \times 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \left(\frac{(1.00 + 3.00) \text{ L}}{1.00 \text{ L}} \right) = 1.153 \text{ JK}^{-1}$$
- $$\Delta S(B) = n_B R \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_B} \right) =$$

$$(0.050 \text{ M} \times 3.00 \text{ L}) \times 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \left(\frac{(1.00 + 3.00) \text{ L}}{3.00 \text{ L}} \right) = 0.359 \text{ JK}^{-1}$$
- $$\Delta S = \Delta S(A) + \Delta S(B) = (1.153 + 0.359) \text{ JK}^{-1} = 1.511 \text{ JK}^{-1}$$

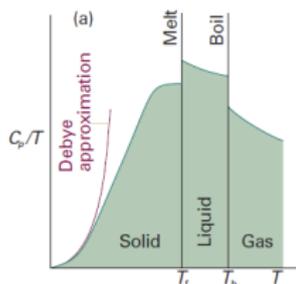
Calcolo dei cambi entropici

Calcolo di ΔS per il riscaldamento di sostanze pure

C_p e $\Delta_{trs}H$ misurabili per via **calorimetrica**

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_f} \frac{C_p(s)}{T} dT + \underbrace{\frac{\Delta_{fus}H}{T}}_{\Delta_{fus}S} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_p(l)}{T} dT + \underbrace{\frac{\Delta_{vap}H}{T}}_{\Delta_{vap}S} + \int_{T_b}^{T_f} \frac{C_p(g)}{T} dT$$

• a basse T , $C_p = aT^3 \implies S(T) = S(0) + \frac{1}{3}C_p(T)$



andamento di C_p con T

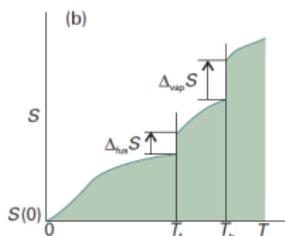


grafico di S (entropia assoluta) vs T

Calcolo dei cambi entropici

Solidi e liquidi

esempio

- Calcolare il ΔS quando 1 mole di ghiaccio è riscaldata da 250K a 300K, usando i seguenti dati: $C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(l)]=75.3\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(s)]=37.7\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $\Delta_{fus}H=6.02\text{kJmol}^{-1}$

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= \int_{T=250\text{K}}^{T=273.15\text{K}} \frac{C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(s)]dT}{T} + \frac{\Delta_{fus}H}{T_{fus}} + \int_{T=273.15\text{K}}^{T=300\text{K}} \frac{C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(l)]dT}{T} \\
 &= C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(s)] \ln\left(\frac{273.15\text{K}}{250\text{K}}\right) + \frac{6.02 \times 10^3 \text{Jmol}^{-1}}{273.15\text{K}} \\
 &+ C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(l)] \ln\left(\frac{300\text{K}}{273.15\text{K}}\right) \\
 &= 32.438\text{JK}^{-1}
 \end{aligned}$$

Calcolo dei cambi entropici

Solidi e liquidi

esempio

- Due moli di $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ a 50.0°C sono poste in un frigorifero mantenuto a $T=5^\circ\text{C}$. Se $C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]=75.3\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ indipendente da T calcola il ΔS per il raffreddamento dell' $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ a $T=5^\circ\text{C}$. Calcola anche il ΔS_{fridge} e il ΔS_{tot} .
- Per il raffreddamento dell' $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$:

$$\Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = nC_{p,m} \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = nC_{p,m} \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = -22.583\text{JK}^{-1}$$

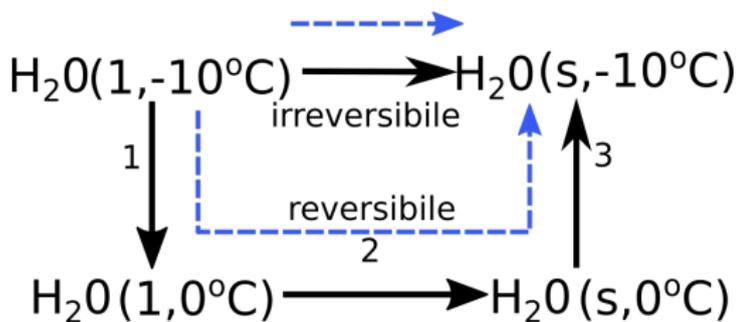
- q assorbito dal frigorifero: $q_{\text{rev}} = -nC_{p,m}(T_f - T_i) = 6777\text{J}$
- $\Delta S_{\text{fridge}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T_{\text{fridge}}} = \frac{6777\text{J}}{278.15\text{K}} = 24.365\text{JK}^{-1}$
- $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta S_{\text{fridge}} = (-22.583 + 24.365)\text{JK}^{-1} = 1.781\text{JK}^{-1}$

Calcolo dei cambi entropici

Solidi e liquidi

esempio

- Una mole di $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ sottoraffreddata a $T = -10.0^\circ\text{C}$ e $p = 1.0 \text{ atm}$ viene convertita in ghiaccio. Calcola ΔS_{sys} e ΔS_{surr} ed il cambio netto di entropia.
- Il processo non è reversibile, e dobbiamo considerare il seguente ciclo:



ciclo per il calcolo di ΔS per il processo $\text{H}_2\text{O}(\text{l}, T = -10^\circ\text{C}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s}, T = -10^\circ\text{C})$

Calcolo dei cambi entropici

Solidi e liquidi

esempio

- $\Delta S_{sys} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3:$

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{sys} &= \int_{T=263.15K}^{T=273.15K} \frac{C_{p,m}[H_2O(l)]dT}{T} - \frac{\Delta_{fus}H}{T_{fus}} + \int_{T=273.15K}^{T=263.15K} \frac{C_{p,m}[H_2O(s)]dT}{T} \\
 &= C_{p,m}[H_2O(l)] \ln\left(\frac{273.15K}{263.15K}\right) + \frac{6.02 \times 10^3 Jmol^{-1}}{273.15K} \\
 &+ C_{p,m}[H_2O(s)] \ln\left(\frac{263.15K}{273.15K}\right) \\
 &= -20.636 JK^{-1}
 \end{aligned}$$

Calcolo dei cambi entropici

Solidi e liquidi

esempio

- q scambiato (reversibilmente) con l'ambiente:

$$\begin{aligned} q_{rev} &= -C_{p,m}[H_2O(l)] [0^\circ C - (-10^\circ C)] + \Delta_{fus}H \\ &\quad - C_{p,m}[H_2O(s)] [-10^\circ C - (0.0^\circ C)] \\ &= 5644 Jmol^{-1} \end{aligned}$$

- $\Delta S_{surr} = \frac{q_{rev}}{T_{surr}} = \frac{5644 Jmol^{-1}}{263.15 K} = 21.448 JK^{-1}$
- $\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} = 0.811 JK^{-1}$
- ΔS_{tot} aumenta (processo **spontaneo**)

Calcolo dei cambi entropici

Solidi e liquidi

esempio

- Una mole di $\text{H}_2\text{O}(s)$ a -10°C è posta in una stanza a $T=10^\circ\text{C}$. Calcola il ΔS_{sys} , ΔS_{surr} e il ΔS_{tot} .
- $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}}$

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{\text{sys}} &= \int_{T_i}^{T_{\text{fus}}} \frac{C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(s)]dT}{T} + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_{\text{fus}}} + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_f} \frac{C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(l)]dT}{T} \\
 &= C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(s)] \ln\left(\frac{T_{\text{fus}}}{T_i}\right) + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T_{\text{fus}}} + C_{p,m}[\text{H}_2\text{O}(l)] \ln\left(\frac{T_f}{T_{\text{fus}}}\right) \\
 &= 26.167 \text{ JK}^{-1}
 \end{aligned}$$

Calcolo dei cambi entropici

Solidi e liquidi

esempio

- $\Delta S_{surr} = \frac{q_{surr}}{T_{surr}}$

$$\begin{aligned} q_{surr} &= -C_{p,m}[H_2O(s)](T_{fus} - T_i) - \Delta_{fus}H + C_{p,m}[H_2O(l)](T_f - T_{fus}) \\ &= -7154 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

- $\Delta S_{surr} = \frac{-7154 \text{ J}}{283.15 \text{ K}} = -25.266 \text{ JK}^{-1}$

- $\Delta S_{tot} = 0.901 \text{ JK}^{-1}$ (processo **spontaneo**)

Calcolo dei cambi entropici

Solidi e liquidi

esempio

- In un recipiente termicamente isolato contenente 5 kg di acqua liquida a 30°C e $p = 1 \text{ atm}$ viene introdotto 1 kg di ghiaccio a -10°C . Il ghiaccio fonde completamente. Calcolare ΔS_{tot} usando i seguenti dati: $C_p[\text{H}_2\text{O}(l)]=18 \text{ calK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $C_p[\text{H}_2\text{O}(s)]=9 \text{ calK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, $\Delta_{fus}H(273\text{K})=1440 \text{ cal mol}^{-1}$.
- Prendiamo come sistema il **ghiaccio** e come ambiente $\text{H}_2\text{O}(l)$.
- Consideriamo i seguenti 4 stadi:
 - $\text{H}_2\text{O} (s, 263 \text{ K}) \xrightarrow{\Delta S_1} \text{H}_2\text{O}(s, 273 \text{ K})$
 - $\text{H}_2\text{O} (s, 273 \text{ K}) \xrightarrow{\Delta S_2} \text{H}_2\text{O}(l, 273 \text{ K})$
 - $\text{H}_2\text{O} (l, 273 \text{ K}) \xrightarrow{\Delta S_3} \text{H}_2\text{O}(l, T_f)$
 - $\text{H}_2\text{O} (l, 303 \text{ K}) \xrightarrow{\Delta S_4} \text{H}_2\text{O}(l, T_f)$

Calcolo dei cambi entropici

Solidi e liquidi

calcolo di T_f

- $$q_1 = \int_{263}^{273} C_p[H_2O(s)]dT = C_p[H_2O(s)]\Delta T = \frac{1000}{18} \times 9 \times (273 - 263) = 5 \text{ kcal}$$
- $$q_2 = \Delta_{fus}H(273K) = \frac{1000}{18} \times 1440 = 80 \text{ kcal}$$
- $$q_3 = \int_{273}^{T_f} C_p[H_2O(l)]dT = C_p[H_2O(l)]\Delta T = \frac{1000}{18} \times 18 \times (T_f - 273) = (T_f - 273) \text{ kcal}$$
- $$q_4 = \int_{303}^{T_f} C_p[H_2O(l)]dT = C_p[H_2O(l)]\Delta T = \frac{5000}{18} \times 18 \times (T_f - 303) = (5T_f - 1515) \text{ kcal}$$
- $$q_1 + q_2 + q_3 = -q_4 \implies 5 + 80 + T_f - 273 = -5T_f + 1515$$
 - $$\implies T_f = 284 \text{ K}$$

Calcolo dei cambi entropici

Solidi e liquidi

calcolo di ΔS_{tot}

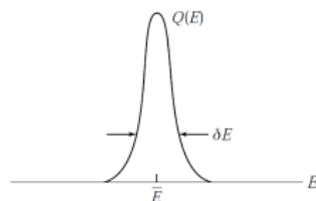
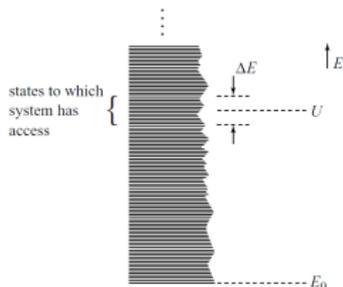
- $\Delta S_1 = \int_{263}^{273} \frac{C_p[H_2O(s)]}{T} dT = \frac{1000 \times 9}{18} \ln \frac{273}{263} = 18.6 \text{ cal K}^{-1}$
- $\Delta S_2 = \frac{\Delta_{fus}H}{T} = \frac{1000 \times 1440}{18 \times 273} = 293 \text{ cal K}^{-1}$
- $\Delta S_3 = \int_{273}^{284} \frac{C_p[H_2O(l)]}{T} dT = \frac{1000 \times 18}{18} \ln \frac{284}{273} = 39.5 \text{ cal K}^{-1}$
- $\Delta S_{ice} = 351.1 \text{ cal K}^{-1}$
- $\Delta S_{H_2O(l)} = \Delta S_4 = \int_{303}^{284} \frac{C_p[H_2O(l)]}{T} dT = \frac{5000 \times 18}{18} \ln \frac{284}{303} = -323.8 \text{ cal K}^{-1}$
- $\Delta S_{tot} = 351.1 - 323.8 = 27.3 \text{ cal K}^{-1}$

- 1 Seconda legge della termodinamica
- 2 Entropia
- 3 Calcolo dei cambi entropici
- 4 Terza legge della termodinamica**
- 5 Funzioni di stato ausiliarie

Terza legge della termodinamica

Interpretazione microscopica dell' entropia

- $S = k_B \ln (W(\bar{E})\Delta E) - \phi(V, N_1, N_2, \dots)$
 - k_B : costante di Boltzmann ($k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$)
 - $W(\bar{E})$: densità degli stati all'energia totale \bar{E}
 - ΔE : fluttuazione di E attorno a \bar{E}
 - $W(\bar{E})\Delta E$: numero di stati accessibili al sistema alla data T
 - $\phi(V, N_1, N_2, \dots)$: funzione arbitraria degli argomenti



continuo di livelli energetici di un sistema macroscopico

funzione di distribuzione di probabilità di energia

Terza legge della termodinamica

Interpretazione microscopica dell' entropia

formula di Boltzmann

$$S = k_B \ln (W(\bar{E})\Delta E) - \phi(V, N_1, N_2, \dots)$$

- S è una misura **logaritmica** del numero di stati accessibili alla data E ($W(E)\Delta E$).
- S è una proprietà **estensiva** $\implies k_B \ln [W(E)\Delta E] \propto \mathcal{O}(N)$
- $\Delta E \propto \sqrt{\mathcal{O}(N)}$
- ΔE contribuisce a S nell' ordine $\ln \mathcal{O}(N) \ll N$ per $N \rightarrow \infty$
- $W(E)\Delta E \propto \exp(\mathcal{O}(N)) \approx \exp 10^{23} \rightarrow$ **molto grande**.

Terza legge della termodinamica

Teorema del calore di Nernst

criogenia: approccio allo 0K

- Cambiamenti **isotermi** di stato termodinamico
 - reazione chimica o processo fisico (fusione, transizione di struttura cristallina, ...)
 - sia ΔS_T il **cambio entropico** associato
- Gli stati iniziali e finali sono stati di **equilibrio interno**
 - anche metastabile
- In principio il processo può essere condotto **reversibilmente**
- T molto basse \rightarrow solidi (tranne He)

Terza legge della termodinamica

Teorema del calore di Nernst

esempi di processi considerati

- **Reazione chimica:** $\text{Pb}(s) + \text{S}(s) \longrightarrow \text{PbS}(s)$
- **Cambiamento di struttura cristallina:** $\text{S}(\text{mon}) \longrightarrow \text{S}(\text{rhom})$
- **Compressione isoterma:** $\text{NH}_4\text{I}(p_1) \longrightarrow \text{NH}_4\text{I}(p_2)$

Teorema del calore di Nernst

Quando la temperatura T alla quale avvengono questi processi isotermi si avvicina allo 0K, così anche il corrispondente cambio entropico, ΔS_T , si annulla:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S_T = 0$$

Terza legge della termodinamica

Teorema del calore di Nernst

esempio di processo reversibile: $\text{Pb(s)} + \text{S(s)} \longrightarrow \text{PbS(s)}$

- processo 1:

- ① Riscaldare (o raffreddare) reversibilmente i reagenti da T_1 a T_2 , soluzione di $\Delta H_T = T\Delta S_T$.
- ② Fare avvenire la reazione reversibilmente a T_2
- ③ Raffreddare (o riscaldare) reversibilmente i prodotti da T_2 a T_1 .

- processo 2:

- ① A fissato $T = T_1$, esiste una p alla quale $\Delta H_T(p) = T\Delta S_T(p)$
- ② Comprimerne (o espandere) reversibilmente e isotermicamente i reagenti a T_1 fino a p .
- ③ Fare avvenire la reazione reversibilmente a p e T_1 .
- ④ Espandere (o comprimere) reversibilmente e isotermicamente i prodotti alla p iniziale

Terza legge della termodinamica

Teorema del calore di Nernst

conseguenze del teorema

- Le entropie degli stati iniziali e finali diventano **uguali** a $T = 0K$
 - per stati in equilibrio interno
- Ponendo $S(T = 0K) = S_0$ per uno stato di un sistema a $T=0K$, $S(T = 0K) = S_0$ **per tutti gli stati** connessi in principio da un processo **reversibile**
- **Convenzione della termodinamica** $S_0 = 0$
 - **entropie** del III principio (o assolute)
 - consistente con la convenzione $\phi(V, N_1, N_2, \dots, N_i) = 0$ della **termodinamica statistica**
- Questa scelta è applicata separatamente a sostanze che non possono essere convertite una nell'altra

Terza legge della termodinamica

enunciato del terzo principio

Le entropie di tutte le sostanze in completo equilibrio interno sono **zero** a $T=0\text{K}$ per **convenzione**

- Entropie **assolute** ($S > 0$ per $T > 0$)
- Entropie **standard**, S° , si riferiscono a sostanze nel rispettivo stato standard
- Per una data reazione chimica:

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ(\text{prod}) - \sum S^\circ(\text{react.}) = \sum_j \nu_j S^\circ(j)$$

Terza legge della termodinamica

enunciato del terzo principio

Table 3B.1* Standard Third-Law entropies at 298 K,
 $S_m^\ominus / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$

| | $S_m^\ominus / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$ |
|--|---|
| <i>Solids</i> | |
| Graphite, C(s) | 5.7 |
| Diamond, C(s) | 2.4 |
| Sucrose, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})$ | 360.2 |
| Iodine, $\text{I}_2(\text{s})$ | 116.1 |
| <i>Liquids</i> | |
| Benzene, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ | 173.3 |
| Water, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | 69.9 |
| Mercury, $\text{Hg}(\text{l})$ | 76.0 |
| <i>Gases</i> | |
| Methane, $\text{CH}_4(\text{g})$ | 186.3 |
| Carbon dioxide, $\text{CO}_2(\text{g})$ | 213.7 |
| Hydrogen, $\text{H}_2(\text{g})$ | 130.7 |
| Helium, $\text{He}(\text{g})$ | 126.2 |
| Ammonia, $\text{NH}_3(\text{g})$ | 192.4 |

* More values are given in the *Resource section*.

Terza legge della termodinamica

interpretazione microscopica

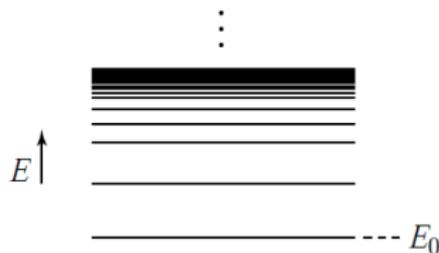
- Da dati sperimentali possiamo derivare $S(T)$ per qualsiasi sostanza
- Dalla definizione di Boltzmann $S(U) = k \ln [W(U)\Delta E]$ possiamo **calcolare** $S(T)$
 - convenzione $S_0 = 0$ **consistente** con $\phi = 0$
- Predizioni della **termodinamica statistica** si accordano con stime termodinamiche classiche
 - discrepanze correlate a stati **non perfettamente ordinati** a 0K
- La termodinamica statistica dà una **interpretazione microscopica** della terza legge
- Effetti quantomeccanici si manifestano a basse T

Terza legge della termodinamica

interpretazione microscopica

- $S(U) = k_B \ln[W(U)\Delta E]$ con $\Delta E \rightarrow$ **sub-estensiva**.
- $W(E)\Delta E \approx \exp(10^{23})$
- $W(E) = (\Delta E)^{-1} \exp(S(E)/k_B)$
- Vicino a E_0 (energia del **ground-state**), $W(E_0) \approx$ quantità **sub-estensiva**:

$$\lim_{E \rightarrow E_0} \left(\frac{S}{N} \right) = 0$$



Terza legge della termodinamica

interpretazione microscopica

esempio: modello di Einstein del cristallo armonico

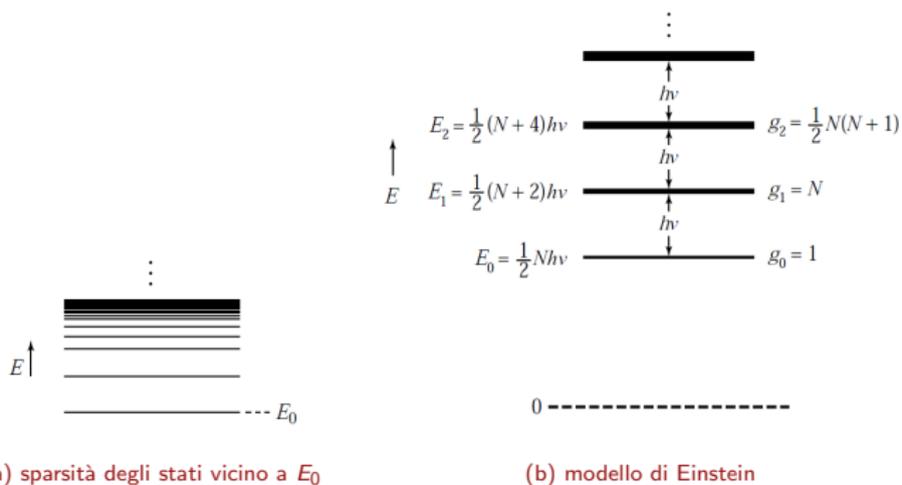
- N indipendenti oscillatori armonici di frequenza comune ν

| livello | degenerazione | |
|------------------------------|-------------------------------|---|
| $E_0 = \frac{1}{2}Nh\nu$ | $g_0 = 1$ | tutti gli oscillatori nel ground-state |
| $E_1 = \frac{1}{2}(N+2)h\nu$ | $g_1 = N$ | 1 oscillatore con un quanto di exc. |
| $E_2 = \frac{1}{2}(N+4)h\nu$ | $g_2 = \frac{1}{2}N(N-1) + N$ | 2 osc. con 1 quanto di exc. o 1 osc. con 2 quanti di exc. |

Terza legge della termodinamica

interpretazione microscopica

esempio: modello di Einstein del cristallo armonico



Terza legge della termodinamica

interpretazione microscopica

entropie residue $S_{theor} - \Delta S_{expt}$

- H_2O : $S_{theor} - \Delta S_{expt} = 0.82 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
- N_2O : $S_{theor} - \Delta S_{expt} = 1.14 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
- CO : $S_{theor} - \Delta S_{expt} = 1.11 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
- Per CO e N_2O : **degenerazione del ground-state** del cristallo
 - 2 possibili orientazioni $\implies 2^N$ stati ad energie simili
 - $S = k_B N \ln 2 = R \ln 2 = 1.38 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

- 1 Seconda legge della termodinamica
- 2 Entropia
- 3 Calcolo dei cambi entropici
- 4 Terza legge della termodinamica
- 5 Funzioni di stato ausiliarie**

Funzioni di stato ausiliarie

Criteri di spontaneità ed equilibrio

processi naturali e reversibili

- In un sistema **isolato** $dS^{tot} \geq 0$
 - $dS^{tot} = 0$: processi **reversibili**
 - $dS^{tot} > 0$: processi **spontanei** (irreversibili)
- All' **equilibrio**, S^{tot} ha raggiunto il valore **massimo**
- **sistema + ambiente = sistema isolato**
 - condizione di equilibrio: $dS^{tot} = dS^{sys} + dS^{surr} = 0$
 - qualsiasi processo porta a $dS^{tot} < 0$ (non spontaneo)
- Criterio basato sulle variabili del **sistema**

Funzioni di stato ausiliarie

Criteri di spontaneità ed equilibrio

processi naturali e reversibili

- Se ambiente e sistema sono alla stessa T : $T^{sys} = T^{surr}$
- Sia dq la quantità di calore scambiata a T :
 - processo infinitesimo (reversibile o spontaneo)
 - $dq^{sys} = -dq^{surr}$
 - $dq_{irrev}^{surr} = dq_{rev}^{surr} = dU^{surr}$
- Dal II principio: $dS^{surr} = \frac{dq^{surr}}{T^{surr}} = -\frac{dq^{sys}}{T^{sys}}$
- $dS^{tot} = dS^{sys} - \frac{dq^{sys}}{T^{sys}} \geq 0$
- Infine:

$$TdS - dq \geq 0$$

- variabili termodinamiche **del sistema**

Funzioni di stato ausiliarie

Criteri di spontaneità ed equilibrio

processi a T e p costanti: energia libera di Gibbs

- Per processi a p costante, $dq = dq_p = dH$ (solo lavoro pV)
- Se T è costante: $dH - TdS \leq 0$
- **Energia libera di Gibbs:** $G = H - TS$
 - funzione termodinamica di stato: dG è un differenziale **esatto**
 - proprietà **estensiva**
- $(dG)_{T,p} \leq 0$
 - processo reversibile: $(dG)_{T,p} = 0$
 - processo spontaneo: $(dG)_{T,p} < 0$
 - in un processo **spontaneo** a T e p costanti, il sistema si muove verso uno stato di **minima G**

Funzioni di stato ausiliarie

Criteri di spontaneità ed equilibrio

processi a T e V costanti: energia libera di Helmholtz

- Per processi a V costante, $dq = dq_V = dU$ (solo lavoro pV)
- Se T è costante: $dU - TdS \leq 0$
- **Energia libera di Helmholtz:** $A = U - TS$
 - funzione termodinamica di stato: dA è un differenziale **esatto**
 - proprietà **estensiva**
- $(dA)_{T,V} \leq 0$
 - processo reversibile: $(dA)_{T,V} = 0$
 - processo spontaneo: $(dA)_{T,V} < 0$
 - In un processo **spontaneo** a T e V costanti, il sistema si muove verso uno stato di **minima A**

Funzioni di stato ausiliarie

Esempio

$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ a $T = 100^\circ\text{C}$ è in equilibrio con $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ alla pressione $p = 1.00$ atm. Se $\Delta_{\text{vap}}H(100^\circ\text{C}) = 40.60 \text{ kJmol}^{-1}$, calcolare ΔG e ΔS .

- Per la condizione di **equilibrio**, $\Delta G = 0$
- $\Delta S = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T} = \frac{40.60 \times 10^3 \text{ Jmol}^{-1}}{373.15 \text{ K}} = 108.803 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Funzioni di stato ausiliarie

Esempio

Se $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ a $T = 100^\circ\text{C}$ è in contatto con $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$ alla pressione $p = 0.9$ atm, calcolare ΔG e ΔS per il processo $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

- Per il processo $\text{H}_2\text{O}(\text{g}, p=1.00 \text{ atm}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}, p=0.9 \text{ atm})$,

$$\Delta S = R \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right) = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times \ln \frac{1.00 \text{ atm}}{0.9 \text{ atm}} = 0.876 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

- Consideriamo il processo come somma due processi **consecutivi**:

| | |
|--|---|
| $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}, p=1.00 \text{ atm})$ | $\Delta S = 108.803 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{g}, p=1.00 \text{ atm}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}, p=0.9 \text{ atm})$ | $\Delta S = 0.876 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}, p=0.9 \text{ atm})$ | $\Delta S = 109.68 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ |

- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 40.60 \times 10^3 \text{ Jmol}^{-1} - 373.15 \text{ K} \times 109.68 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} = -0.326 \text{ kJmol}^{-1}$
- Il processo di vaporizzazione è **spontaneo**

Funzioni di stato ausiliarie

Energia libera di Gibbs standard di formazione

energia libera di Gibbs molare standard di formazione di un composto ($\Delta_f G^\circ$)

- ΔG per la reazione di **formazione** del composto nel suo **stato standard** a partire dagli elementi nei rispettivi **stati di riferimento**
- **stato standard** di una sostanza: sostanza **pura** alla p di 1.00 bar
 - alla T di interesse (di solito 25.00 °C)
- **stato di riferimento** degli elementi: forma **più stabile** alla p di 1.00 bar
 - eccetto P (fosforo bianco, forma più riproducibile, non la più stabile)
 - $\Delta_f G^\circ = 0$ (es. $C(s, \text{graphite}) \rightarrow C(s, \text{graphite})$)
- $\Delta_f G^\circ[\text{CH}_4, (g)]$: ΔG della reazione $C(s, \text{graphite}) + 2\text{H}_2(g) \rightarrow \text{CH}_4(g)$
- Composti **esoergonici**: $\Delta_f G^\circ < 0$
- Composti **endoergonici**: $\Delta_f G^\circ > 0$
 - la maggior parte dei composti sono **esoergonici**
 - più stabili degli elementi costituenti

Funzioni di stato ausiliarie

Energia libera di Gibbs standard di formazione

Table 3C.1* Standard Gibbs energies of formation at 298 K, $\Delta_f G^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$

| | $\Delta_f G^\ominus / (\text{kJ mol}^{-1})$ |
|--|---|
| Diamond, C(s) | +2.9 |
| Benzene, C ₆ H ₆ (l) | +124.3 |
| Methane, CH ₄ (g) | -50.7 |
| Carbon dioxide, CO ₂ (g) | -394.4 |
| Water, H ₂ O(l) | -237.1 |
| Ammonia, NH ₃ (g) | -16.5 |
| Sodium chloride, NaCl(s) | -384.1 |

* More values are given in the *Resource section*.

Funzioni di stato ausiliarie

Energia libera di Gibbs standard di reazione

$\Delta_r G^\circ$ da valori di $\Delta_f G^\circ$

- Si usa la legge di Hess:

$$\Delta_r G^\circ = \sum \Delta_f G^\circ(\text{prod.}) - \sum \Delta_f G^\circ(\text{react.}) = \sum_j \nu_j \Delta_f G^\circ(j)$$

- ν_j : coefficienti stechiometrici con segno
- $\Delta_f G^\circ(j)$: energia di Gibbs di formazione del composto j
- Reazioni **esoergoniche**: $\Delta_r G^\circ < 0$
- Reazioni **endoergoniche**: $\Delta_r G^\circ > 0$

Funzioni di stato ausiliarie

Energia libera di Gibbs standard di reazione

esempio

- Calcolare $\Delta_r G^\circ$ per la reazione $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$, sapendo che $\Delta_f G^\circ[NH_3(g)] = -16.45 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $T = 298\text{K}$.
- Dato che $\Delta_f G^\circ[N_2(g)] = \Delta_f G^\circ[H_2(g)] = 0$,
 $\Delta_r G^\circ = 2\Delta_f G^\circ[NH_3(g)] = 2 \times -16.45 \text{ kJ mol}^{-1} = -32.90 \text{ kJ mol}^{-1}$

esempio

- Calcolare $\Delta_r G^\circ$ per la reazione $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$, dai dati riportati in Tabella:

| | $\Delta_f H^\circ (\text{kcal mol}^{-1})$ | $\Delta_f G^\circ (\text{kcal mol}^{-1})$ | $S^\circ (\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1})$ |
|-----------|---|---|---|
| $H_2(g)$ | 0.0 | 0.0 | 31.21 |
| $O_2(g)$ | 0.0 | 0.0 | 49.00 |
| $H_2O(l)$ | -68.32 | -56.69 | 16.72 |

Funzioni di stato ausiliarie

Energia libera di Gibbs standard di reazione

esempio

- Dai $\Delta_f G^\circ$ tabulati, $\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ[H_2O(l)] = -56.69 \text{ kcal mol}^{-1}$
- Usando la relazione $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$:
 - $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ[H_2O(l)] = -68.32 \text{ kcal mol}^{-1}$
 - $\Delta_r S^\circ = S^\circ[H_2O(l)] - \frac{1}{2}S^\circ[O_2(g)] - S^\circ[H_2(g)] =$
 $(16.72 - \frac{1}{2} \times 49.00 - 31.21) \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -39.00 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 - $\Delta_r G^\circ = -68.32 \text{ kcal mol}^{-1} - (298 \text{ K}) \times (-39.00 \times 10^{-3} \text{ kcal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = -56.69 \text{ kcal mol}^{-1}$

Funzioni di stato ausiliarie

Energia libera di Gibbs standard di reazione

esempio

- Calcolare $\Delta_r G^\circ$ per $\text{Ag}(s) + \frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) \rightarrow \text{AgCl}(s) + \text{Hg}(l)$, dai dati riportati in Tabella:

| | $\Delta_f H^\circ$ (kcal mol ⁻¹) | $\Delta_f G^\circ$ (kcal mol ⁻¹) | S° (cal K ⁻¹ mol ⁻¹) |
|-------------------------------------|--|--|--|
| Ag(s) | 0.0 | 0.0 | 10.21 |
| Hg ₂ Cl ₂ (s) | -63.32 | -50.35 | 46.8 |
| AgCl(s) | -30.36 | -26.22 | 22.97 |
| Hg(l) | 0.0 | 0.0 | 18.5 |

- $\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ[\text{AgCl}(s)] - \frac{1}{2}\Delta_f G^\circ[\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)] = -1.045 \text{ kcal mol}^{-1}$
- Usando $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$:
 - $\Delta_r H^\circ = 1.30 \text{ kcal mol}^{-1}$
 - $\Delta_r S^\circ = 7.86 \text{ cal K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
 - $\Delta_r G^\circ = -1.0423 \text{ kcal mol}^{-1}$

Funzioni di stato ausiliarie

Energia libera di Gibbs e lavoro

compressione isoterma reversibile di un gas ideale

- $\Delta U = \Delta H = 0$
- $w_{rev} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$
- $q_{rev} = -w_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$
- $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$
- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -w_{rev}$
- ΔG è pari al lavoro fatto dal sistema

Funzioni di stato ausiliarie

Energia libera di Gibbs e lavoro

processi a p e T costante

- $w_{tot} = w_{pV} + w_{non-pV}$
 - w_{pV} : dovuto ad un ΔV durante il processo
 - w_{non-pV} : lavoro di altra natura (osmotico, elettrico, magnetico, ...)
- $G = H - TS = U + pV - TS$
- Per un processo infinitesimo (T e p costanti):

$$\begin{aligned}
 dG &= \underbrace{dw_{pV} + dw_{non-pV}}_{dw_{tot}} + dq_P + pdV - TdS \\
 &= dw_{non-pV} + dq_P - TdS
 \end{aligned}$$

- $dS \geq \frac{dq_P}{T} \implies -dG \geq -dw_{non-pV}$
- Processo **reversibile**: $(dG)_{p,T} = dw_{non-pV}$
 - ΔG rappresenta il **massimo** w_{non-pV} fatto **dal** sistema

Funzioni di stato ausiliarie

Energia libera di Helmholtz

processi a V e T costante

- $A = U - TS$
- Per un processo infinitesimo (T costante):

$$\begin{aligned} dA &= \underbrace{dw_{pV} + dw_{non-pV}}_{dw_{tot}} + dq_V - TdS \\ &= dw_{tot} + dq_V - TdS \end{aligned}$$

- $dS \geq \frac{dq_V}{T} \implies -dA \geq -w_{tot}$
- Processo **reversibile**: $(dA)_T = dw_{tot}$
 - ΔA è il w_{tot} **massimo** ottenibile dal sistema
 - A : **funzione lavoro**
 - $(dA)_{V,T} = dw_{non-pV}$ (T e V costanti)
 - ΔA rappresenta il **massimo** w_{non-pV} fatto **dal** sistema

Funzioni di stato ausiliarie

Relazioni di Maxwell per un sistema chiuso

Consideriamo un processo infinitesimo, che coinvolge **solo** lavoro pV

energia interna, U

- $dU = dq + dw = TdS - pdV \implies U = U(S, V)$
- $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$
 - $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$
 - $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$

entalpia, H

- $dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp \implies H = H(S, p)$
- $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp$
 - $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$
 - $V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$

Funzioni di stato ausiliarie

Relazioni di Maxwell per un sistema chiuso

Consideriamo un processo infinitesimo, che coinvolge **solo** lavoro pV

energia libera di Helmholtz, A

- $dA = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV \implies A = A(T, V)$
- $dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV$
 - $S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$
 - $p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$

energia libera di Gibbs, G

- $dG = dH - TdS - SdT = Vdp - SdT \implies G = G(T, p)$
- $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$
 - $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$
 - $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$

Funzioni di stato ausiliarie

Relazioni di Maxwell per un sistema chiuso

dU , dH , dA , dG sono **differenziali esatti**

relazioni di Maxwell

- $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$ ($dU = TdS - pdV$)
- $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$ ($dH = TdS + Vdp$)
- $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ ($dA = -pdV - SdT$)
- $-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ ($dG = Vdp - SdT$)

Funzioni di stato ausiliarie

Equazioni termodinamiche di stato

- Espressioni in cui U e H sono scritte come funzioni delle variabili macroscopiche p , V , e T .

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial(A+TS)}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \\ &= -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T &= \left(\frac{\partial(G+TS)}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \\ &= V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{aligned}$$

Funzioni di stato ausiliarie

Equazioni termodinamiche di stato

applicazione: coefficiente di Joule-Thompson, μ

$$\bullet \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{C_p}$$

$$\bullet \mu = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] = \frac{V}{C_p} (\alpha T - 1)$$

$$\bullet \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p: \text{espansività termica}$$

$$\bullet \text{Gas ideale: } \mu = 0$$

$$\bullet T \text{ di } \text{inversione} \text{ di Joule-Thompson: } \mu = 0 \implies T = \alpha^{-1}$$

Funzioni di stato ausiliarie

Equazioni termodinamiche di stato

applicazione: equazione di van der Waals, $(p + \frac{a}{V_m^2})(V_m - b) = RT$

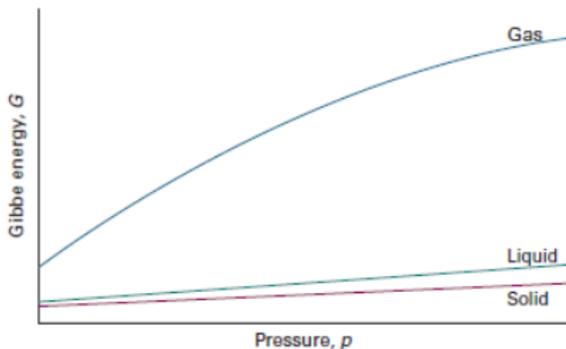
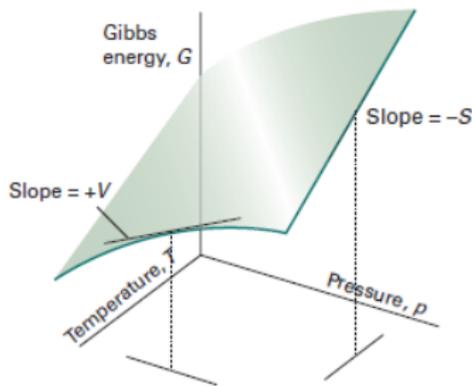
- $\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$
- $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V_m - b} = \frac{1}{T} \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)$
- $\pi_T = \frac{a}{V_m^2}$

Funzioni di stato ausiliarie

Variatione di G con la pressione

equazione generale

- Da $V_m = \left(\frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_T \implies dG_m = V_m dp$ (T costante)
- $\int_{G_{m,i}}^{G_{m,f}} dG_m = \int_{p_i}^{p_f} V_m dp \implies G_m(p_f, T) = G_m(p_i, T) + \int_{p_i}^{p_f} V_m dp$
 - $V_m(g) \gg V_m(l) \sim V_m(s)$

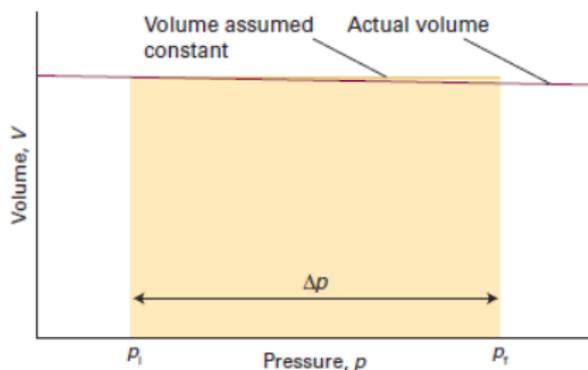


Funzioni di stato ausiliarie

Variazione di G con la pressione

liquidi e solidi

- **Scarsamente** comprimibili:
 - in buona approx. V_m **indipendente** da p
- $G_m(p_f, T) = G_m(p_i, T) + V_m \underbrace{(p_f - p_i)}_{\Delta p}$



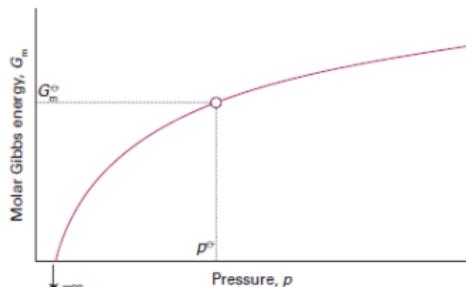
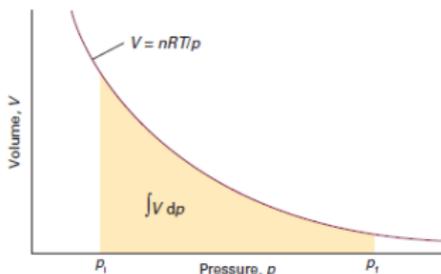
Funzioni di stato ausiliarie

Variatione di G con la pressione

gas perfetti

- $dG_m = Vdp = RT \frac{dp}{p}$ a T costante
- $\int dG_m = RT \int \frac{dp}{p} \implies G_m = RT \ln p + c$
 - $c = G_m^0 - RT \ln p^0$
 - G_m^0 : energia di Gibbs molare standard ($p=p^0=1.00$ bar)

$$G_m(p, T) = G_m^0(T) + RT \ln \left(\frac{p}{p^0} \right)$$

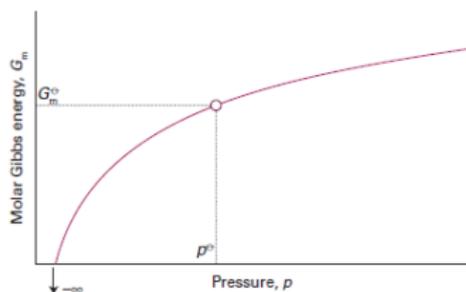
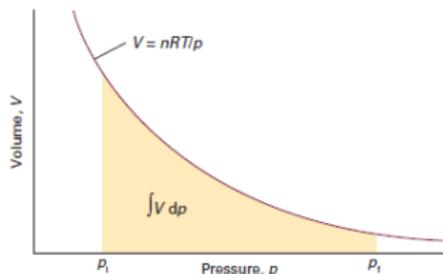


Funzioni di stato ausiliarie

Variazione di G con la pressione

potenziale chimico di un gas perfetto

- Per una sostanza **pura** $G(p, T) = nG_m(p, T)$
- **Potenziale chimico, μ :** $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = G_m$
 - coincide con la G_m (solo per sostanze pure)
 - nello stato standard, $\mu^0 = G_m^0$
- $\mu(p, T) = \mu^0(T) + RT \ln\left(\frac{p}{p^0}\right)$



Funzioni di stato ausiliarie

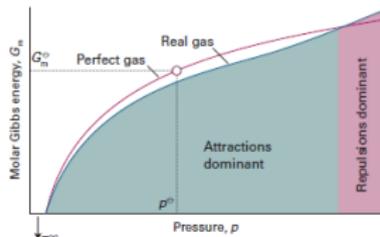
Variatione di G con la pressione

gas reali: fugacità

- Stessa forma funzionale, opportunamente modificata:

$$G_m(p, T) = G_m^0(T) + RT \ln \left(\frac{f}{p^0} \right)$$

- f : **fugacità** ($[f]=\text{Pa}$), ingloba le deviazioni dal comportamento ideale
- stato standard**: stato **ipotetico** del gas a fugacità unitaria, che si comporta idealmente



Funzioni di stato ausiliarie

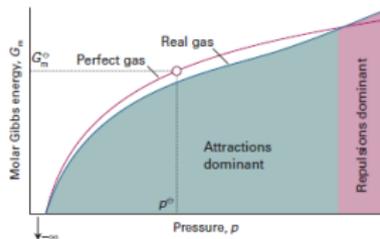
Variatione di G con la pressione

gas reali: coefficiente di fugacità

- Definiamo $f = p\phi$ con ϕ coefficiente di fugacità
 - $\lim_{p \rightarrow 0} \phi = 1$

$$\mu(p, T) = \underbrace{\mu^0(T) + RT \ln \left(\frac{p}{p^0} \right)}_{\text{contributo ideale}} + RT \ln \phi$$

- Il coefficiente di fugacità viene determinato da dati accurati p - V - T



Funzioni di stato ausiliarie

Variazione di G con la pressione

determinazione del coefficiente di fugacità

- Dalla $dG = V_m dp$ a T costante:

$$\begin{aligned} G_m(p_2, T) &= G_m(p_1, T) + RT \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) + \int_{p_1}^{p_2} \left(V_m - \frac{RT}{p} \right) dp \\ &= G_m(p_1, T) + RT \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) + RT \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{Z-1}{p} \right) dp \end{aligned}$$

- $\ln \left(\frac{\phi_2}{\phi_1} \right) = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{Z-1}{p} \right) dp$
- $\frac{Z-1}{p} = B'(T) + C'(T)p + \dots$
- per $p_1 \rightarrow 0$ $\ln(\phi_2) = \int_0^{p_2} \left(\frac{Z-1}{p} \right) dp = B'(T)p + \frac{C'(T)}{2}p^2 + \dots$

Funzioni di stato ausiliarie

Variation of G with the pressure

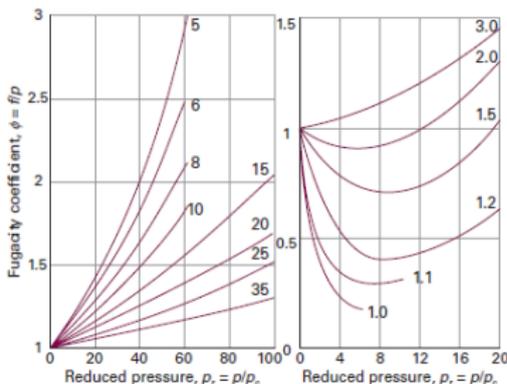
$$\ln(\phi_2) = \int_0^{p_2} \left(\frac{Z-1}{p} \right) dp$$

- Forze **attrattive** dominanti (basse p): $\phi < 1$
 - fattore di compressione $Z < 1$
- Forze **repulsive** dominanti (alte p): $\phi > 1$
 - fattore di compressione $Z > 1$

Table 3D.2* The fugacity of nitrogen at 273 K, f/atm

| p/atm | f/atm |
|----------------|----------------|
| 1 | 0.999 55 |
| 10 | 9.9560 |
| 100 | 97.03 |
| 1000 | 1839 |

* More values are given in the *Resource section*.



Funzioni di stato ausiliarie

coefficiente di fugacità

esempio

- L'O₂ a p non troppo elevate obbedisce all'equazione di stato $p(V_m - b) = RT$, con $b = 0.0211\text{dm}^3\text{mol}^{-1}$. Calcolare:
- ① La fugacità di O₂(g) a $T = 298.15\text{K}$ e $p = 1.00\text{bar}$

$$RT \ln \left(\frac{f}{p} \right) = \int_0^p \left(V_m - \frac{RT}{p} \right) dp = bp$$

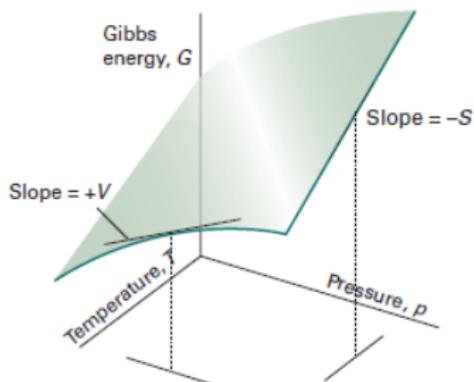
- $f = \exp \left(\frac{bp}{RT} \right) = \exp \left(\frac{0.0211 \times 10^{-3} \text{m}^3 \text{mol}^{-1} \times 1.0 \times 10^5 \text{Pa}}{8.3145 \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1} \times 298.15 \text{K}} \right) = 1.0009 \text{ bar}$
- ② La pressione alla quale $f = 1.00 \text{ bar}$
 - Dalla $p = e^{-\frac{bp}{RT}} \sim 1 - \frac{bp}{RT} \implies p = \frac{RT}{RT+b}$
 - $p = 0.99914 \text{ bar}$

Funzioni di stato ausiliarie

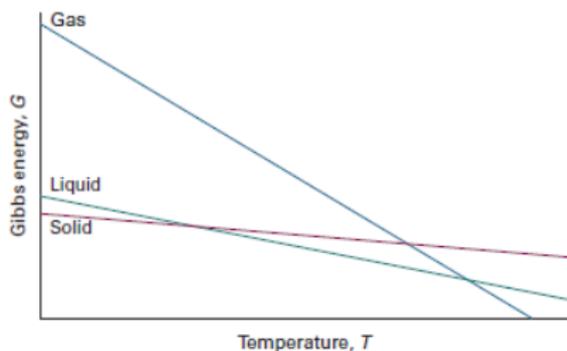
Variatione di G con la temperatura

equazione generale

- $\left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_p = -S_m$ (p costante)
- $S_m(g) > S_m(l) > S_m(s)$
 - G_m diminuisce all'aumentare della T (più marcata per i gas)



variazione di $G_m(\alpha)$ con la T



Funzioni di stato ausiliarie

Variazione di G con la temperatura

equazione di Gibbs-Helmholtz

- $\left(\frac{\partial G_m}{\partial T}\right)_p = -S_m \implies \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial T}\right)_p = -\Delta S_m$
- $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$
- Usando la relazione $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T}\right) = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right) - \frac{\Delta G}{T}\right]$:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T}\right)\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

- In condizioni standard: $\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)\right]_p = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}$