

Chimica Fisica: il secondo principio della termodinamica

Emanuele Coccia

Processi spontanei e non spontanei

Tendenza dell'energia a disperdersi

Tendenza della materia a diventare disordinata

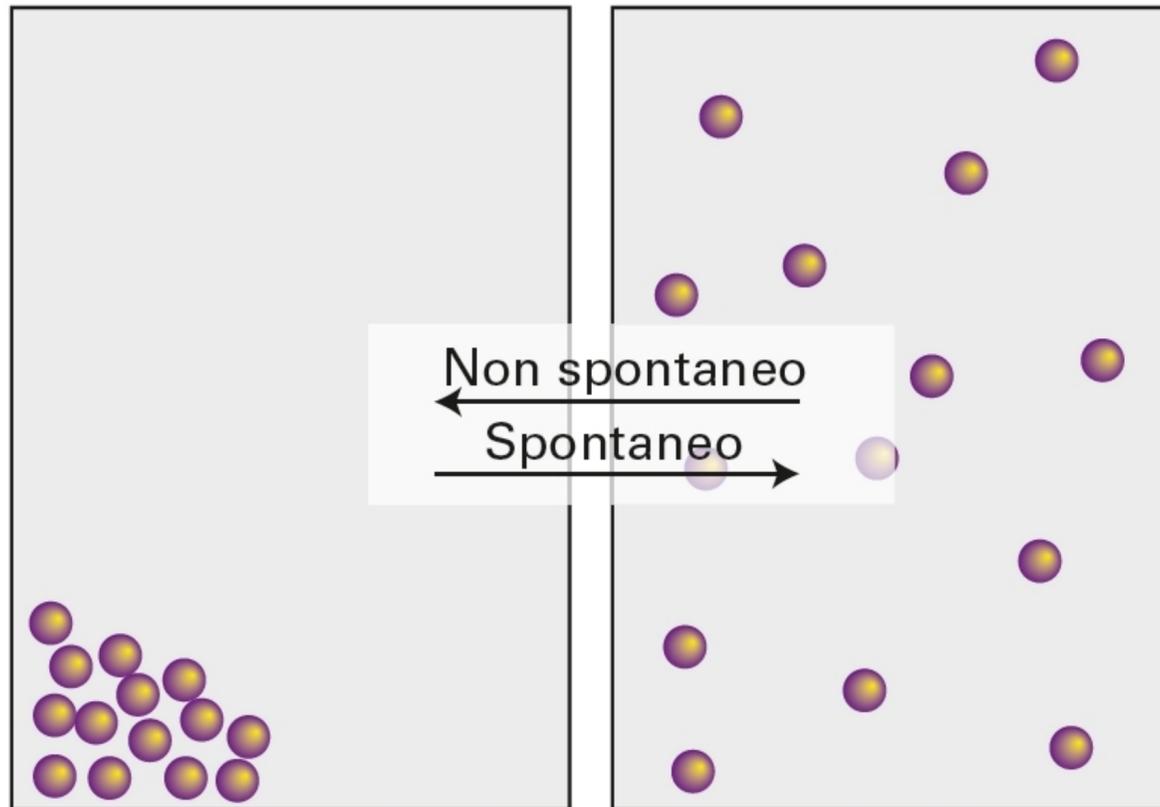


Figura 1 Un tipo fondamentale di processo spontaneo è la dispersione della materia. Questo fenomeno spiega la spontanea tendenza di un gas a diffondere e riempire il contenitore che occupa. È estremamente improbabile che tutte le particelle si raccolgano in una piccola regione del contenitore. (Nella pratica, il numero di particelle è dell'ordine di 10^{23}).

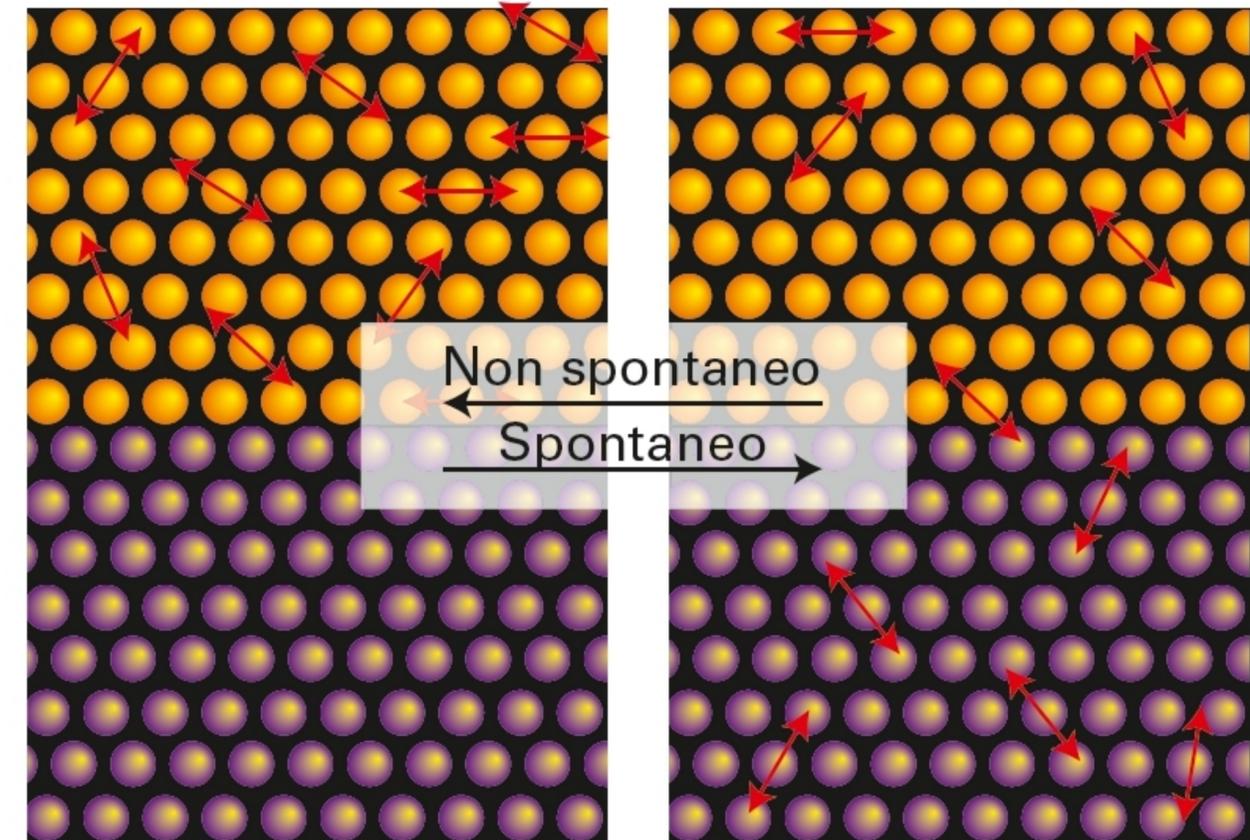
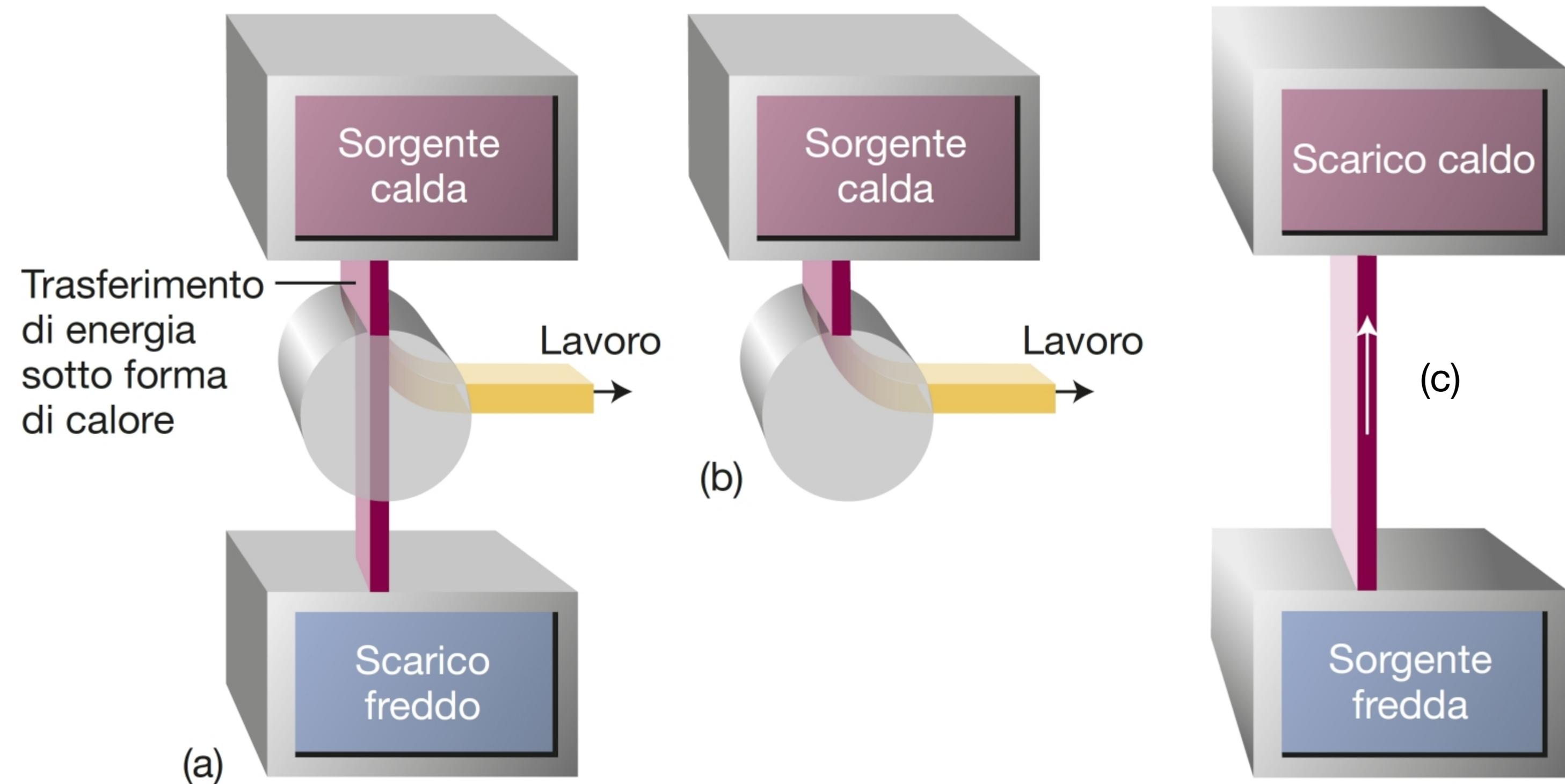


Figura 2 Un altro tipo fondamentale di processo spontaneo è la dispersione dell'energia (rappresentata dalle frecce piccole). In questi schemi, le sfere gialle rappresentano il sistema e le sfere viola rappresentano l'ambiente circostante. Le frecce a doppia punta rappresentano l'agitazione termica degli atomi.

Entropia e secondo principio della termodinamica

- L'entropia S e' la misura termodinamica della dispersione
- L'entropia di un sistema isolato tende ad aumentare (secondo principio)
- $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, con q_{rev} il calore scambiato reversibilmente
- Reversibilità = possibilità di effettuare una variazione infinitesima di una variabile per cambiare la direzione di una trasformazione
- Il trasferimento di energia come calore dipende dal moto disordinato delle particelle
- La presenza della temperatura al denominatore tiene conto del disordine già presente nel sistema
- L'entropia e' una funzione di stato

Secondo principio della termodinamica



Ciclo di Carnot

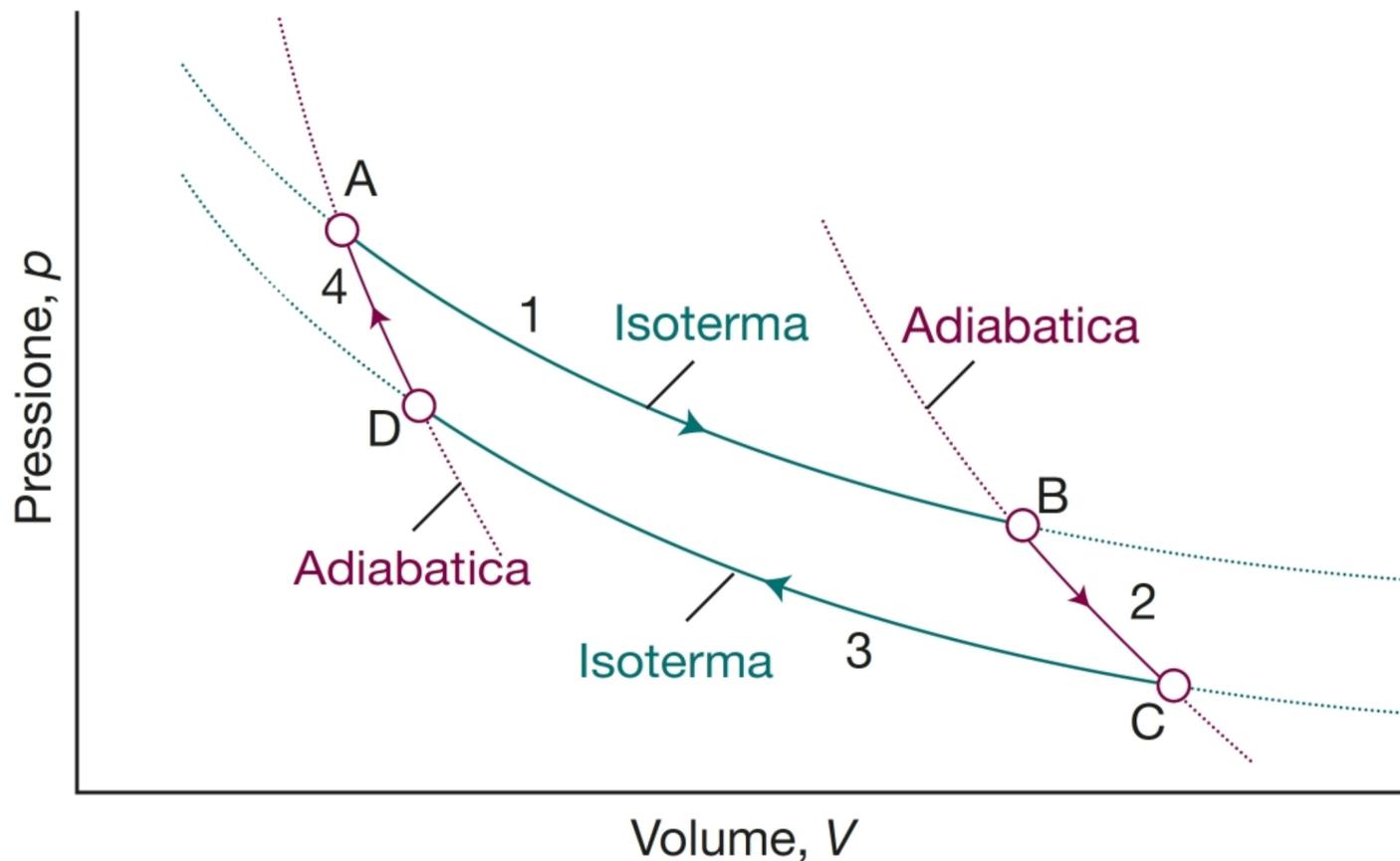
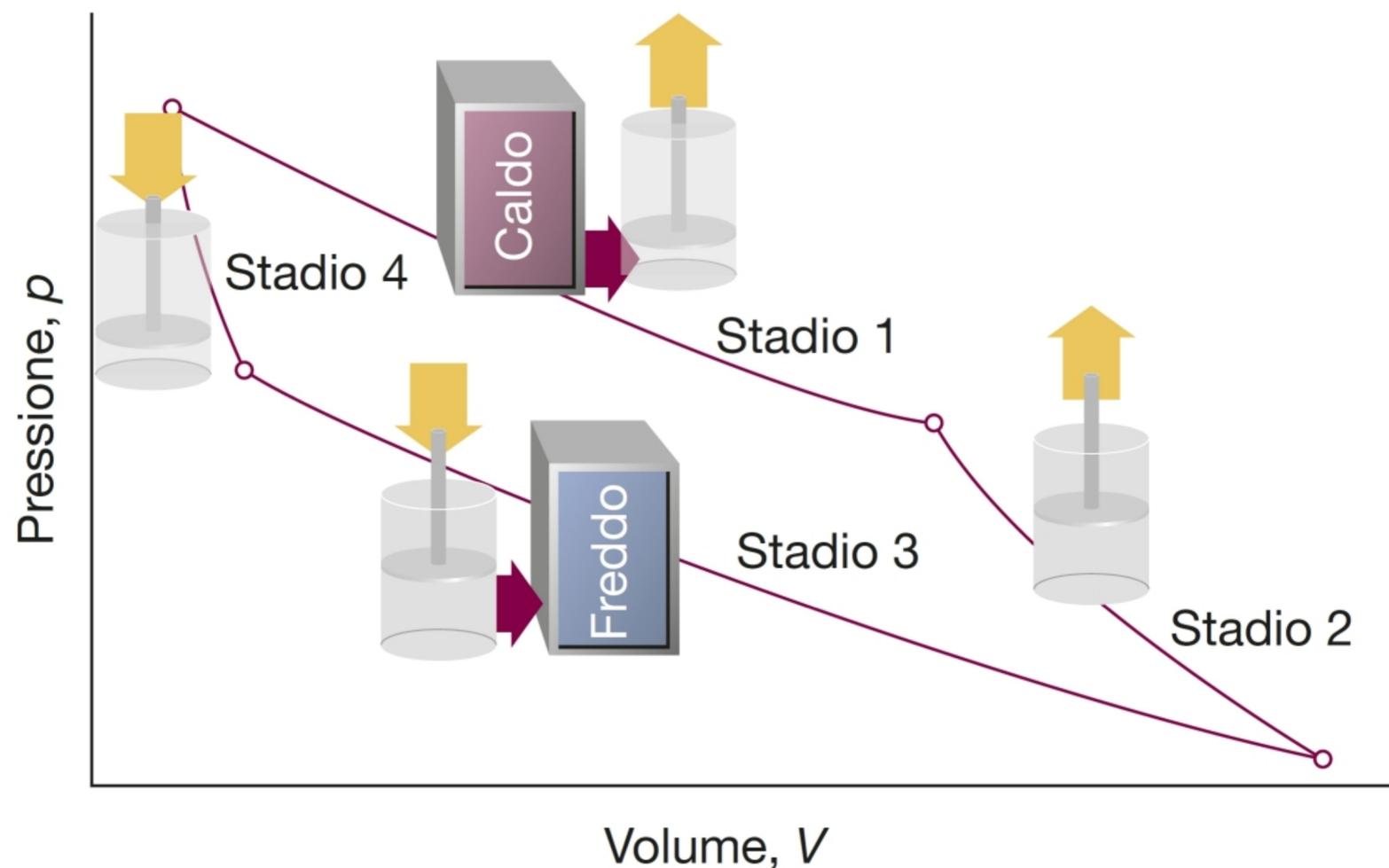
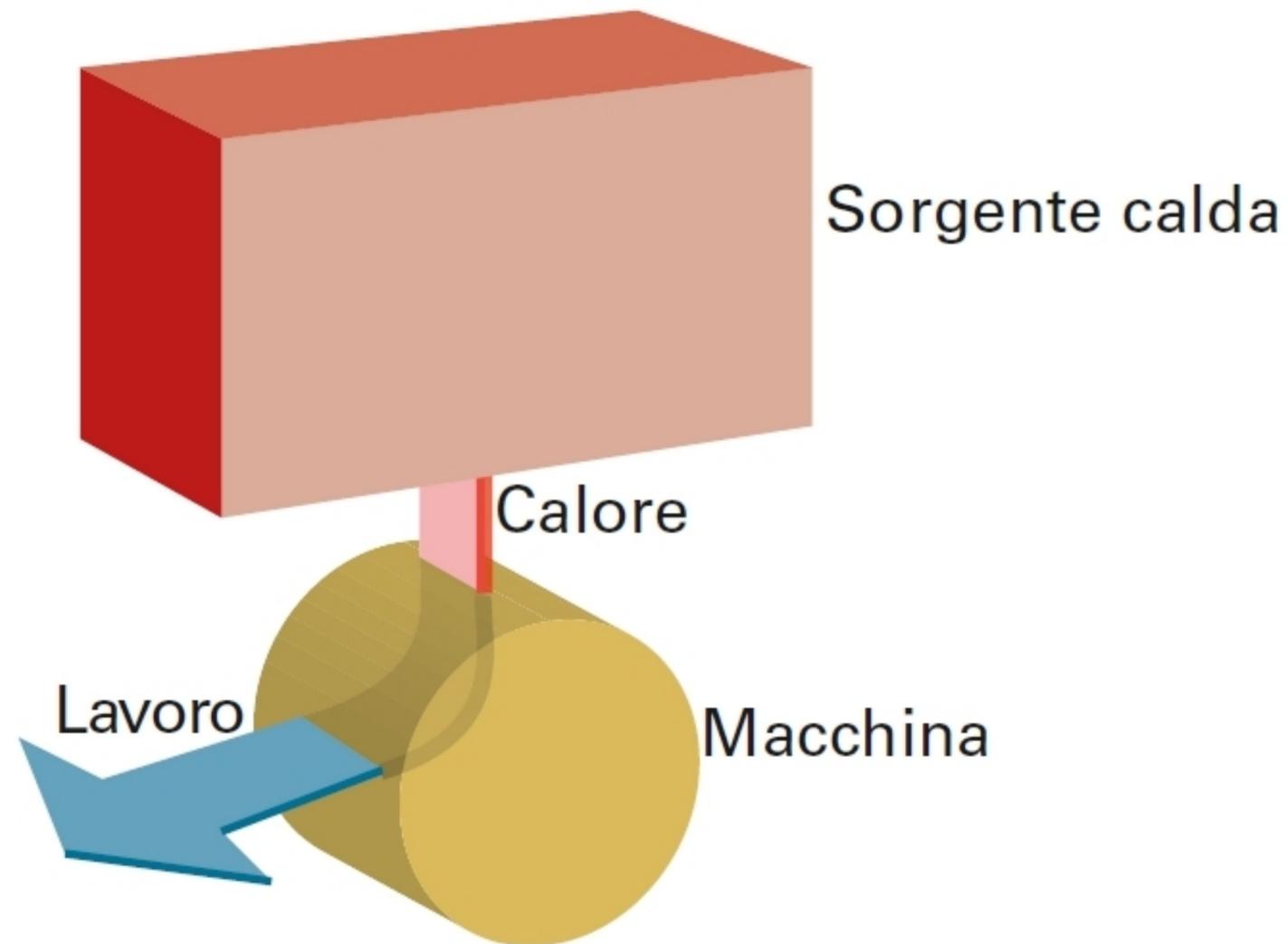


Figura 3A.9 Struttura basilare di un ciclo di Carnot. Nello stadio 1 si verifica l'espansione isoterma reversibile alla temperatura T_h . Nel secondo stadio si ha l'espansione adiabatica reversibile, durante la quale la temperatura diminuisce da T_h a T_c . Nel terzo stadio si ha la compressione isoterma reversibile a T_c . Lo stadio 4 è una compressione adiabatica reversibile che riporta il sistema allo stato iniziale.

Figura 3A.8 I quattro stadi del ciclo di Carnot. Nello stadio 1 il gas (la sostanza che compie lavoro) è in contatto termico con la sorgente calda, e nello stadio 3 lo è con il refrigerante; entrambe le fasi sono isoterme. Le fasi 2 e 4 sono adiabatiche, con il gas isolato sia dalla sorgente calda sia dal refrigerante.

Macchine termiche



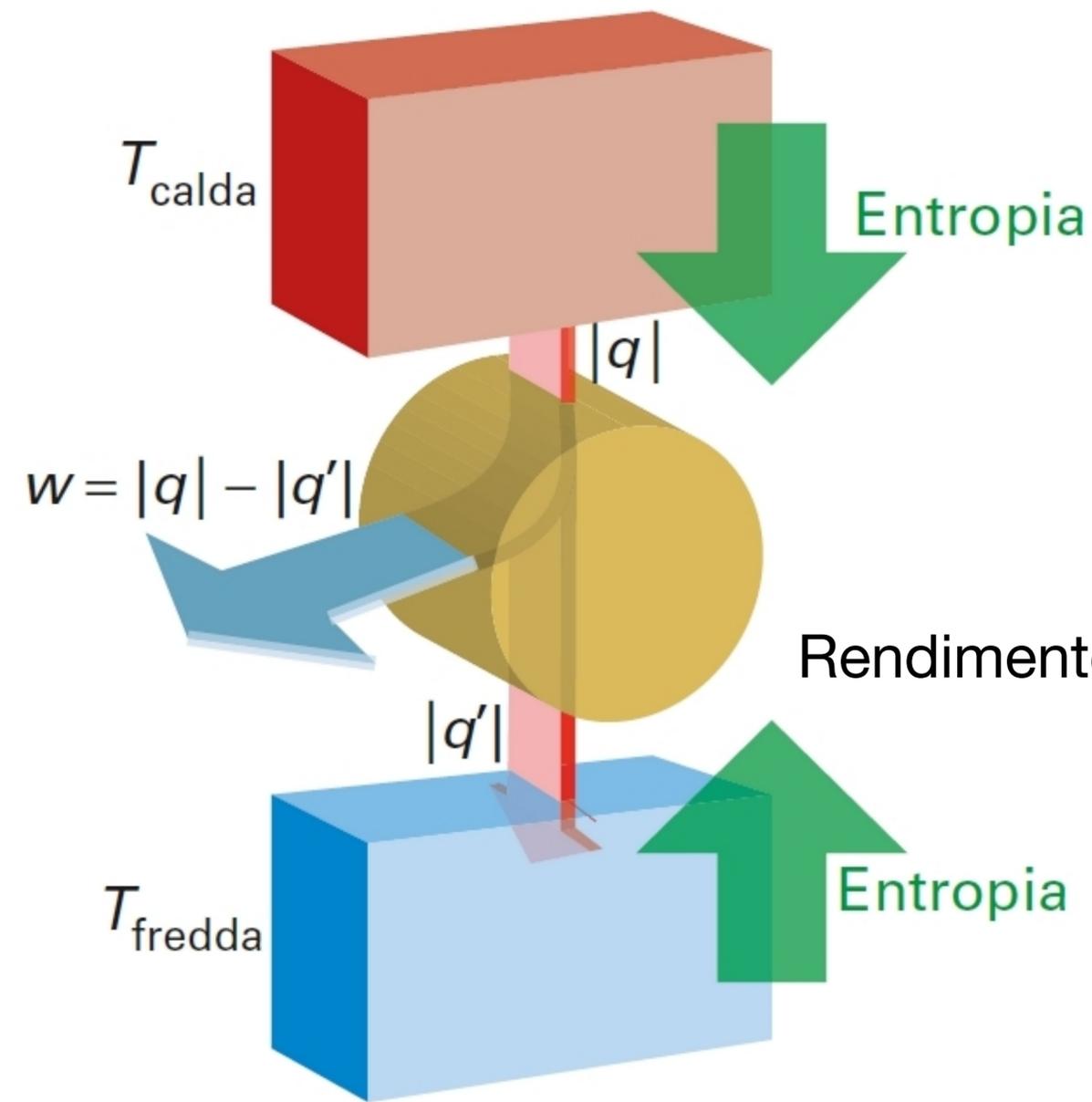
Non tutto il calore e' trasformato in lavoro

Tutte le macchine termiche reali hanno una sorgente calda ed una fredda (refrigerante)

Parte del calore passa dalla sorgente calda a quella fredda per aumentare complessivamente l'entropia

Figura 3 Il secondo principio nega la fattibilità del processo qui illustrato, in cui il calore viene completamente convertito in lavoro, senza alcuna altra trasformazione. Il processo non è in conflitto con il primo principio, poiché l'energia viene conservata.

Macchine termiche



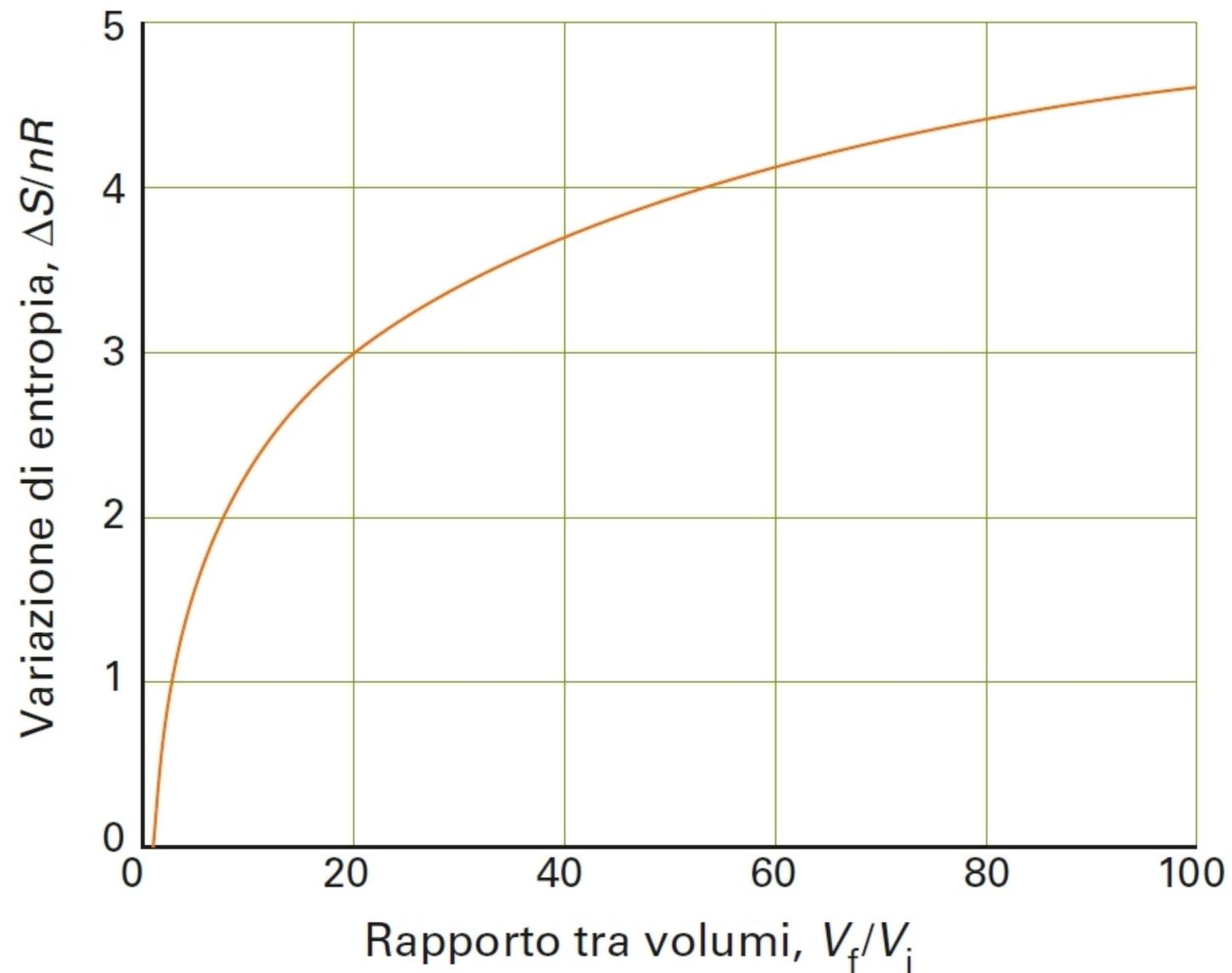
Rendimento termico $\eta \Rightarrow \eta = 1 - \frac{T_{fredda}}{T_{calda}}$

Figura 4 Flusso di energia in una macchina termica. Affinché il processo sia spontaneo, la diminuzione di entropia della sorgente calda deve essere compensata dall'aumento di entropia del refrigerante. Tuttavia, poiché quest'ultimo è a una temperatura più bassa, non è necessario trasferire tutta l'energia sottratta alla sorgente calda, e la differenza è disponibile come lavoro.

Variazione di entropia: volume

Espansione reversibile ed isoterma di un gas ideale

$$q_{rev} = nRT \ln(V_f/V_i) \Rightarrow \Delta S = nR \ln(V_f/V_i)$$



Aumento di entropia nel caso di espansione $V_f > V_i$

Variazione di entropia indipendente dalla temperatura

In termini di pressione del gas:

$$\Delta S = nR \ln(P_i/P_f)$$

Figura 1 L'entropia di un gas perfetto aumenta in modo logaritmico (come $\ln V$) all'aumentare del volume.

Variazione di entropia: temperatura

Assumendo che la capacità termica C non cambi con la temperatura

$$\Delta S = C \ln(T_f/T_i)$$

$$C = C_p \text{ a } P \text{ costante o } C = C_V \text{ a } V \text{ costante}$$

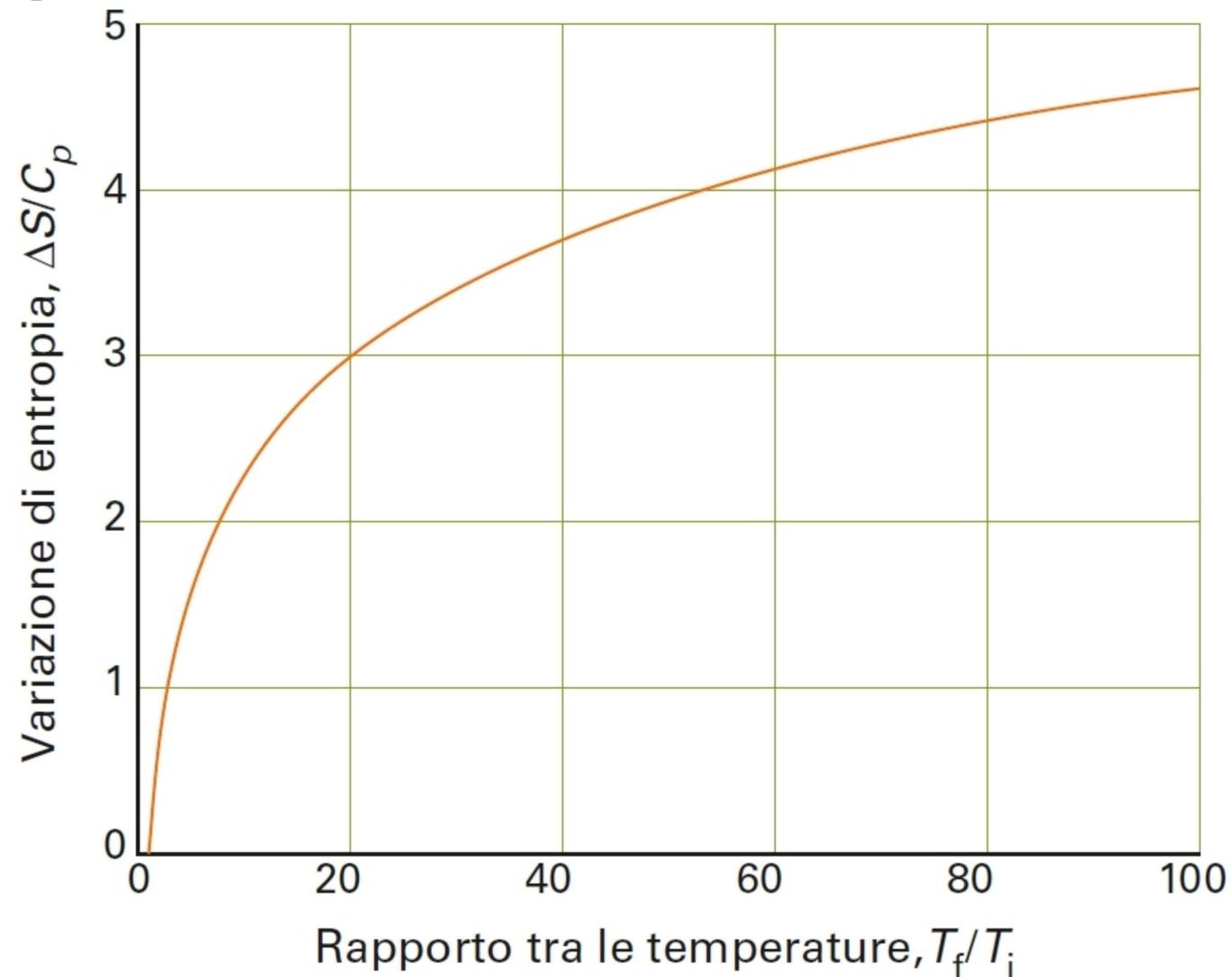


Figura 2 L'entropia di un campione che presenta una capacità termica indipendente dalla temperatura, come un gas perfetto monoatomico, aumenta in modo logaritmico (come $\ln T$) quando si verifica un aumento di temperatura. L'aumento è proporzionale alla capacità termica del campione.

L'entropia aumenta con la temperatura

A parità di variazione di temperatura, l'entropia aumenta con C

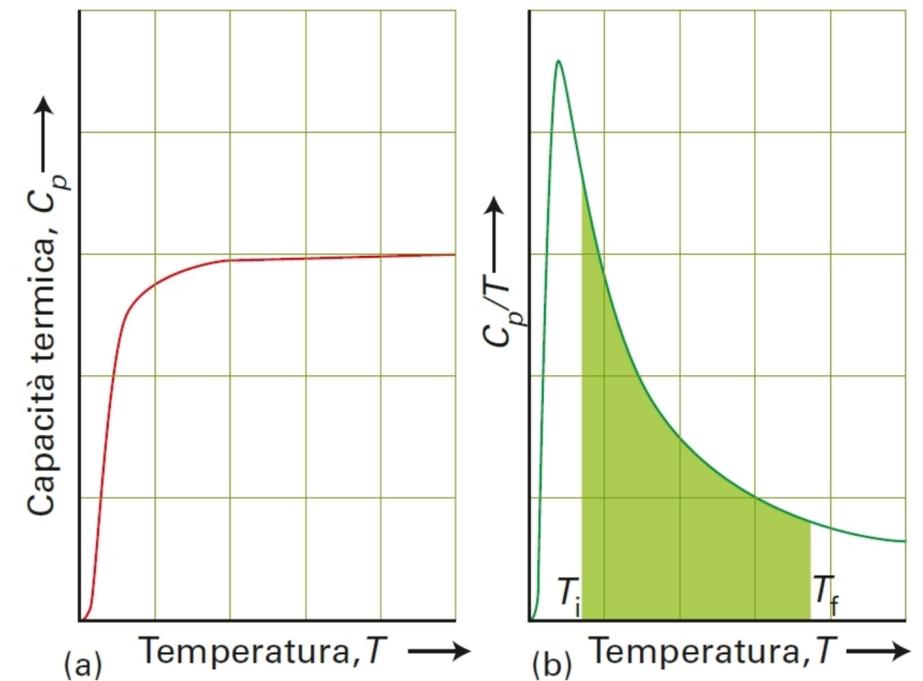


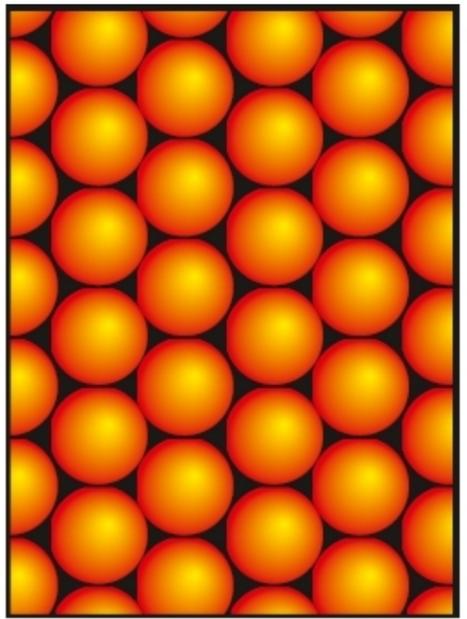
Figura 3 La determinazione sperimentale della variazione di entropia di un campione la cui capacità termica varia in funzione della temperatura include: (a) misurare la capacità termica all'interno dell'intervallo di interesse della temperatura, quindi (b) riportare in grafico C_p/T in funzione di T e determinare l'area sottesa alla curva (l'area colorata mostrata qui). La capacità termica di tutti i solidi tende a zero quando la temperatura diminuisce.

Variazione di entropia: transizione di fase

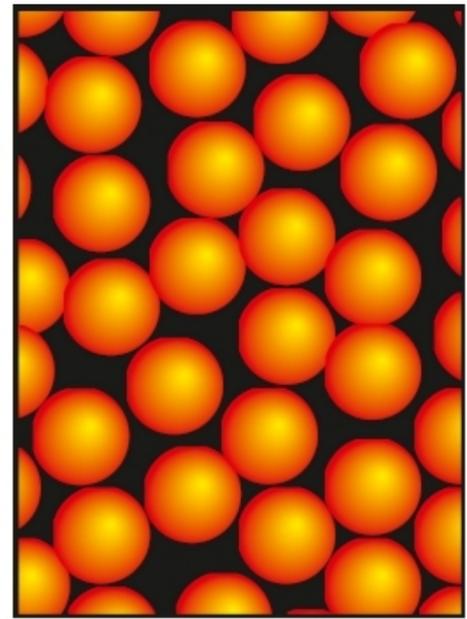
Regola di Trouton: l'entropia standard molare di vaporizzazione e' circa la stessa (85-88 J/(K mol)) per tutti i liquidi, tranne quando e' presente un legame idrogeno o un tipo di interazione specifica

Entropia di fusione $\Delta_{fus}S = \frac{\Delta_{fus}H(T_{fus})}{T_{fus}} > 0$

Entropia di vaporizzazione $\Delta_{vap}S = \frac{\Delta_{vap}H(T_{vap})}{T_{vap}} > 0$



(a)



(b)

Figura 4 Quando un solido, rappresentato dall'insieme di sfere ordinate (a), fonde, le molecole formano il liquido, l'insieme di sfere disordinate (b). Come risultato, l'entropia del campione aumenta.

Tabella 3B.1

Entropie di vaporizzazione a 1 atm in corrispondenza del punto di ebollizione normale

	$\Delta_{vap}S / (J K^{-1} mol^{-1})$
Acido solfidrico, H ₂ S	87,9
Acqua, H ₂ O	109,1
Ammoniaca, NH ₃	97,4
Benzene, C ₆ H ₆	87,2
Bromo, Br ₂	88,6
Cicloesano, C ₆ H ₁₂	85,1
Mercurio, Hg(l)	94,2
Tetracloruro di carbonio, CCl ₄	85,9

Variazione di entropia nell'ambiente

Ambiente a contatto con il sistema a T

$$\Delta_{amb}S = \frac{q_{amb,rev}}{T} = \frac{\Delta_{amb}H}{T} = \frac{q_{amb}}{T} = -\frac{q}{T} = -\frac{\Delta H}{T}$$

Espansione isoterma reversibile

Espansione isoterma libera ($P_{ex} = 0$)

$$\Delta_{amb}S = -\frac{q}{T} = -\frac{nRT \ln(V_f/V_i)}{T} = -nR \ln(V_f/V_i) = -\Delta S$$

Stessa ΔS ma $\Delta S_{amb} = 0$

=> variazione totale di S uguale a zero

=> processo irreversibile, l'entropia totale e' aumentata

Diseguaglianza di Clausius

$$\Delta_{univ}S = \Delta_{amb}S + \Delta S \geq 0$$

$$\Delta_{univ}S = -\frac{q}{T} + \Delta S \geq 0$$



$$\Delta S \geq \frac{q}{T}$$

Entropia assoluta (terzo principio della termodinamica)

Le entropie di tutte le sostanze cristalline a $T=0$ sono uguali



(convenzione) $S(0)=0$ per tutte le sostanze cristalline

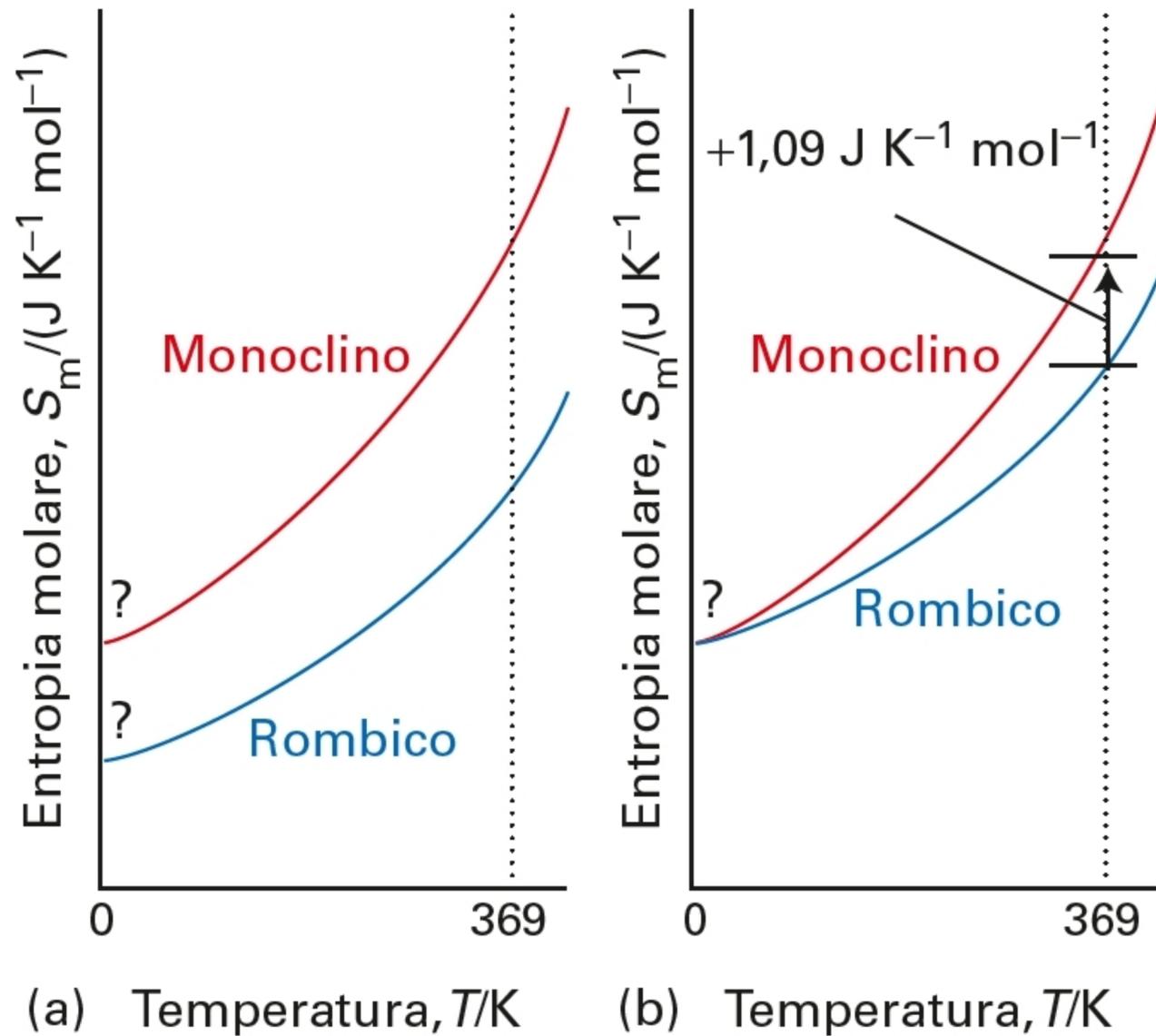


Figura 1 (a) Le entropie molari dello zolfo monoclinico e rombico variano con la temperatura come mostrato qui. In questo stadio non conosciamo i relativi valori a $T = 0$. (b) Se si riportano nello stesso grafico le due curve, facendo sì che la loro distanza sia pari all'entropia di transizione in corrispondenza della temperatura di transizione, le entropie delle due forme saranno uguali quando $T = 0$.

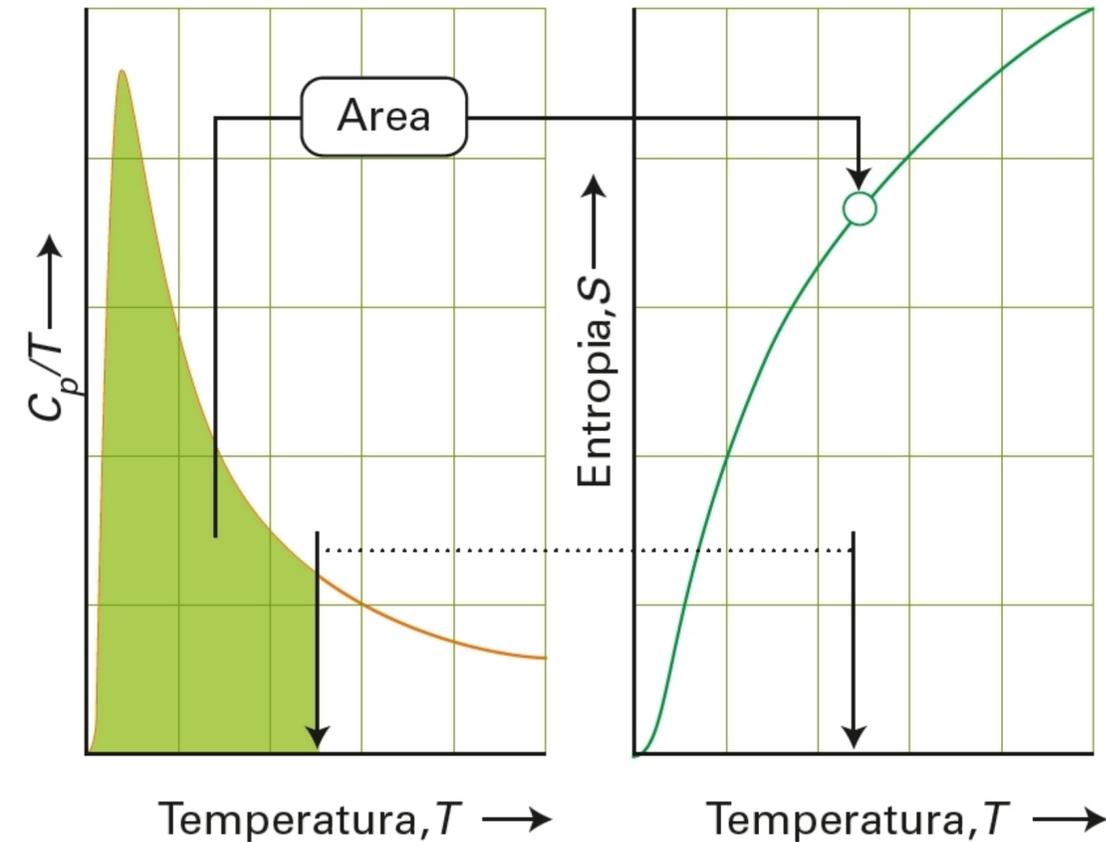


Figura 2 L'entropia assoluta (o entropia del terzo principio) di una sostanza viene calcolata cercando di estendere la misura delle capacità termiche fino a $T = 0$ (o più vicino possibile a tale valore) e determinando quindi l'area del grafico di C_p/T in funzione di T fino alla temperatura di interesse. L'area è pari all'entropia assoluta alla temperatura T .

Entropia assoluta

Per sostanze non metalliche, con $T \rightarrow 0$ $C_{p,m}(T) \propto T^3$ e

$$S_m(T) = \frac{1}{3} C_{p,m}(T)$$

Tabella 3C.1

Entropie molari standard per alcune sostanze
a 298,15 K*

Sostanza	$S_m^\circ / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$
<i>Gas</i>	
Ammoniaca, NH ₃	192,5
Anidride carbonica, CO ₂	213,7
Azoto, N ₂	191,6
Elio, He	126,2
Idrogeno, H ₂	130,7
Neon, Ne	146,3
Ossigeno, O ₂	205,1
Vapore acqueo, H ₂ O	188,8
<i>Liquidi</i>	
Acqua, H ₂ O	69,9
Benzene, C ₆ H ₆	173,3
Etanolo, CH ₃ CH ₂ OH	160,7

Solidi

Carbonato di calcio, CaCO ₃	92,9
Carbonato di magnesio, MgCO ₃	65,7
Cloruro di sodio, NaCl	72,1
Diamante, C	2,4
Grafite, C	5,7
Ossido di calcio, CaO	39,8
Ossido di magnesio, MgO	26,9
Piombo, Pb	64,8
Rame, Cu	33,2
Saccarosio, C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	360,2
Stagno, Sn (bianco)	51,6
Sn (grigio)	44,1

Interpretazione microscopica dell'entropia

Equazione di Boltzmann (entropia statistica)

$$S = k \ln W$$

W numero di stati microscopici accessibili

$$R = N_A k \quad (N_A \text{ numero di Avogadro})$$

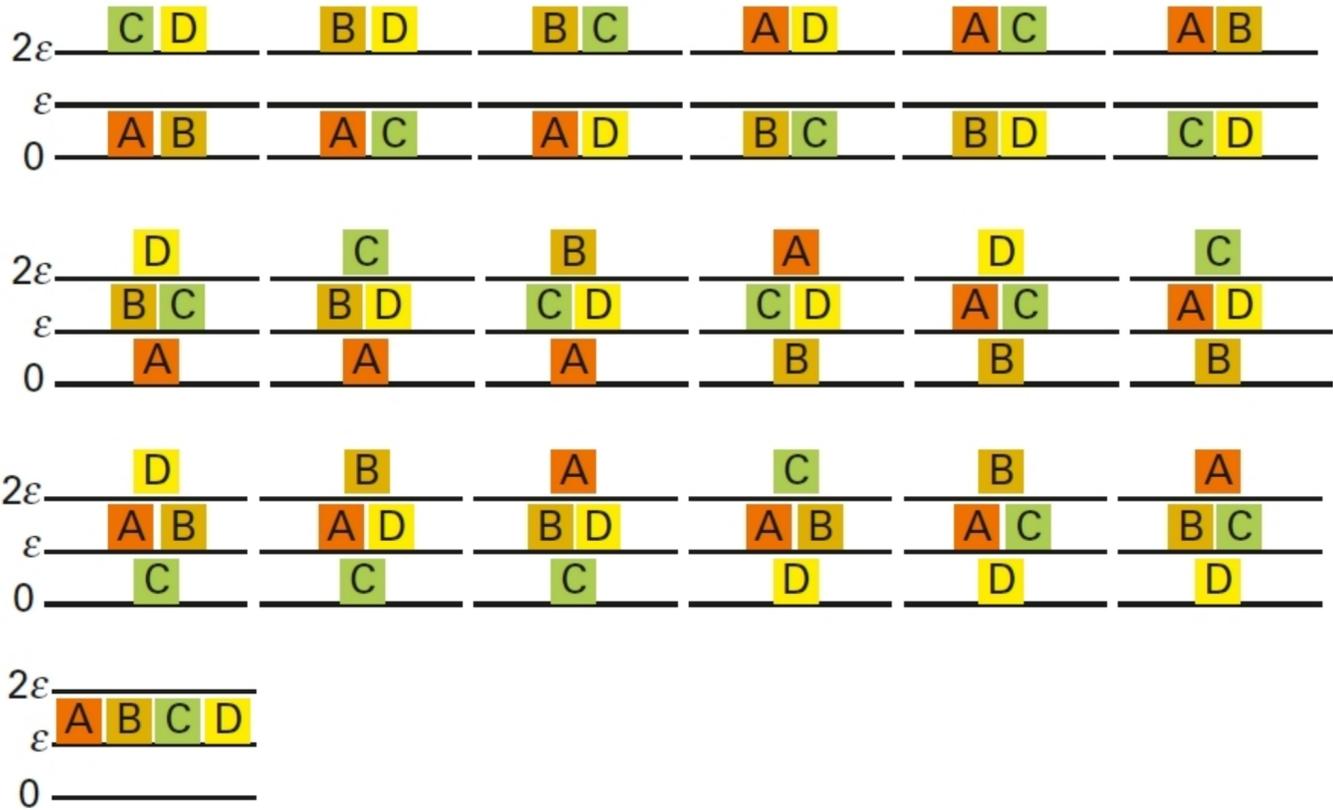


Figura 3 Le 19 configurazioni per quattro molecole (rappresentate dai blocchi) in un sistema con tre livelli di energia e un'energia totale pari a 4ϵ .

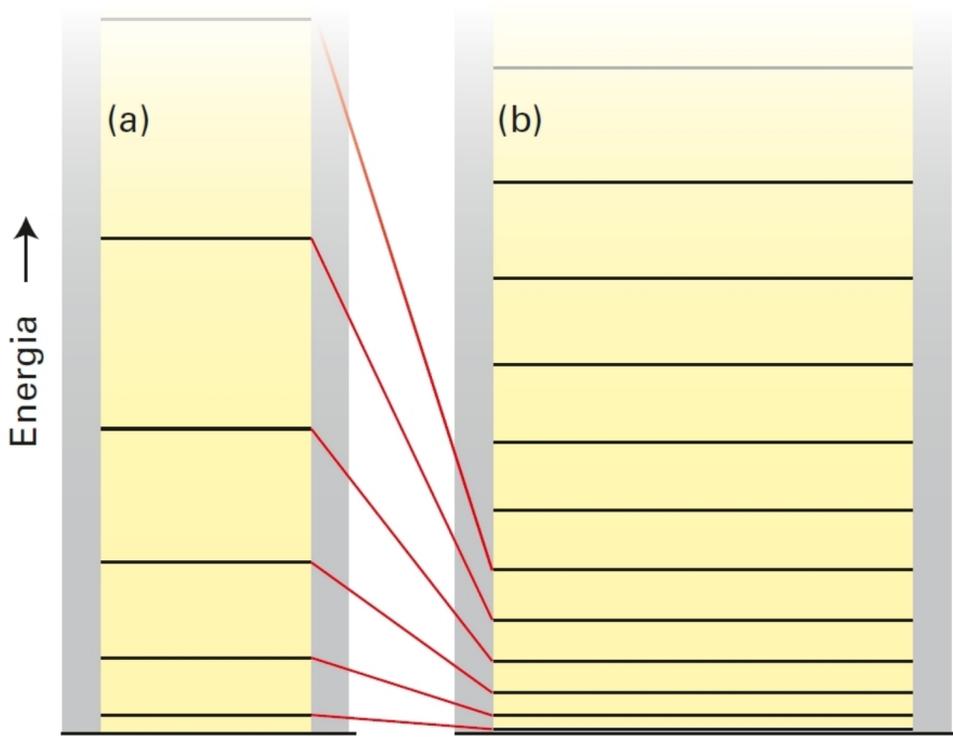
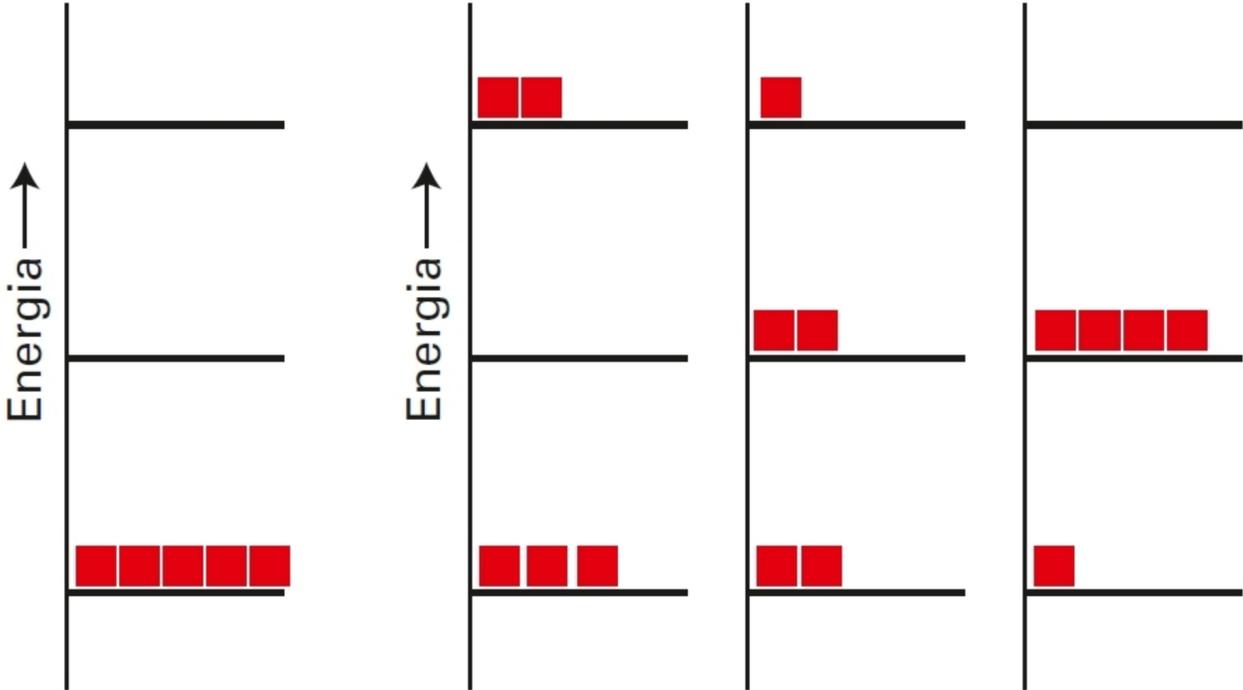


Figura 4 Quando una scatola si espande, i livelli di energia delle particelle all'interno si avvicinano. A una determinata temperatura, il numero di configurazioni corrispondenti alla stessa energia totale è maggiore quando i livelli sono più vicini rispetto a quando sono più distanziati.

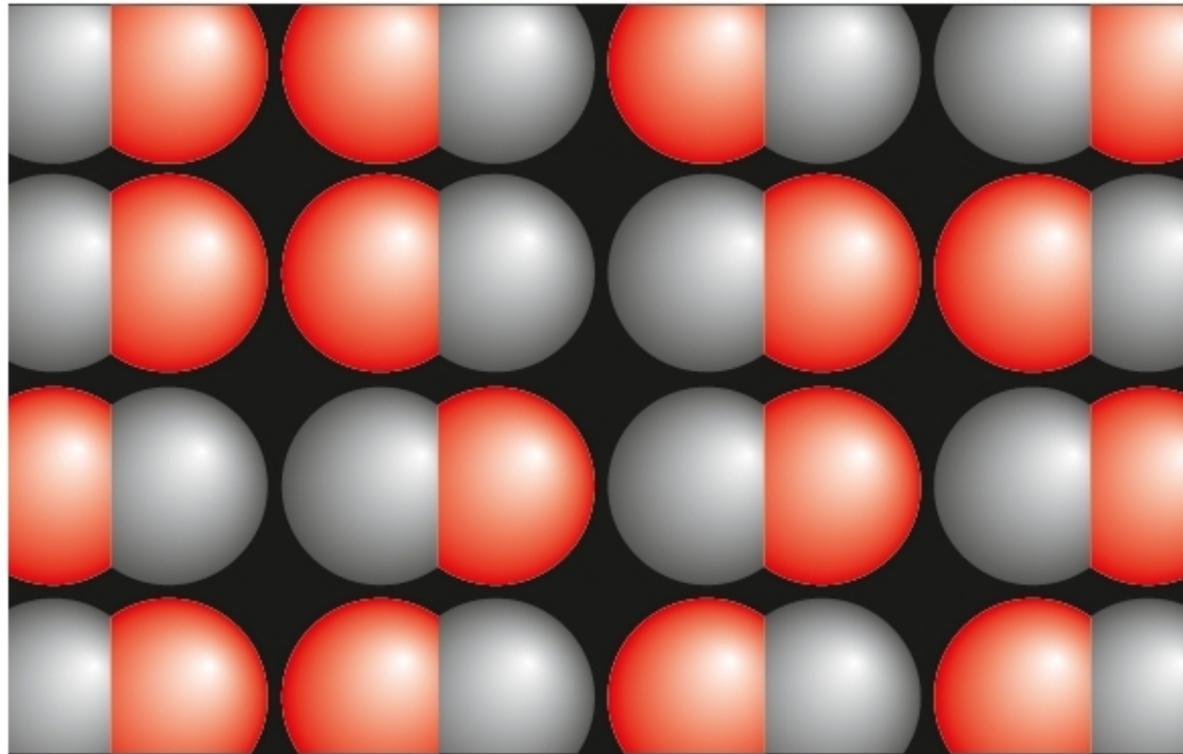


Entropia residua

Usando la formula di Boltzmann, $S(298,15 \text{ K}) = 198 \text{ J}/(\text{Kmol})$

Misurando ΔS e assumendo $S(0)=0$, $S(298,15 \text{ K}) = 192 \text{ J}/(\text{Kmol})$

N molecole di monossido di carbonio (CO) con parziale disordine allo stato solido => entropia residua



$$S = k \ln 2^N = Nk \ln 2$$

↓ $N = N_A$

$$S = R \ln 2$$

Passando alla forma molare, si ottiene un'entropia residua di $5,8 \text{ J}/(\text{Kmol})$

Figura 6 Il disordine posizionale di una sostanza tiene conto dell'entropia residua di una molecola che può adottare uno di due orientamenti possibili a $T = 0$ (in questo caso, CO). Se nel campione ci sono N molecole, esistono $2N$ configurazioni possibili con la stessa energia.