

# 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

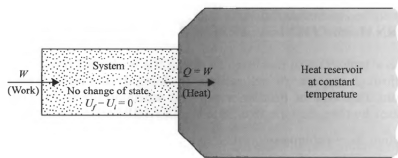
## 5 Funzioni di stato ausiliarie

# Seconda legge della termodinamica

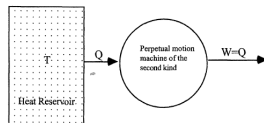
## Generalità

### 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

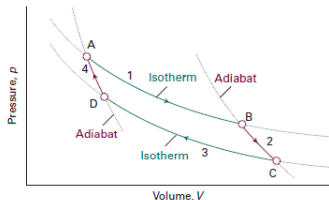


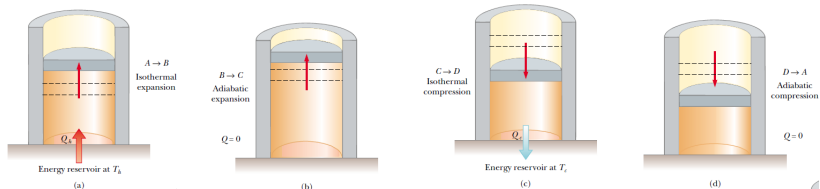
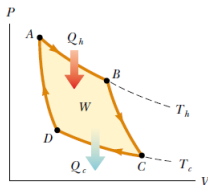
diagramma p-V del ciclo di Carnot

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

# Seconda legge della termodinamica

## Equivalenza dei postulati

### Ciclo reversibile di Carnot





# Seconda legge della termodinamica

## Equivalenza dei postulati

### Ciclo reversibile di Carnot

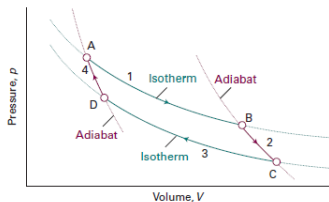


diagramma p-V del ciclo di Carnot

- 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

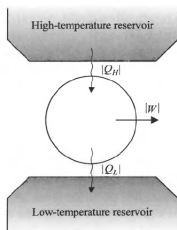
- Supponiamo che il postulato di Clausius sia **falso**
- Esiste una trasformazione, il cui **unico risultato** è il trasferimento di  $q_h$  estratto da una sorgente a temperatura  $T_c$ , alla sorgente a temperatura  $T_h$ , con  $T_h > T_c$
- Attraverso un ciclo di Carnot operante tra le due sorgenti:
  - $q_h$  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

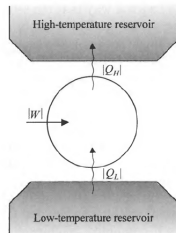
## Macchine termiche

### 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  $T_c$



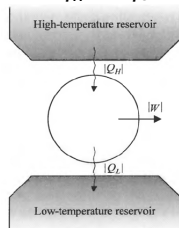
macchina operante nel ciclo inverso

# 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**,  $\eta$ :  $\eta \geq \eta'$ 
  - 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  $T_2 \implies \frac{q_2}{q_0} = f(T_0, T_2)$
- Assumiamo che  $q_0$  sia 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

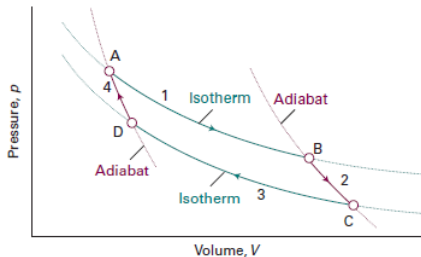


diagramma p-V del ciclo di Carnot

- **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

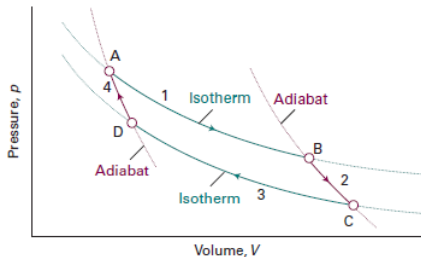


diagramma p-V del ciclo di Carnot

- **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

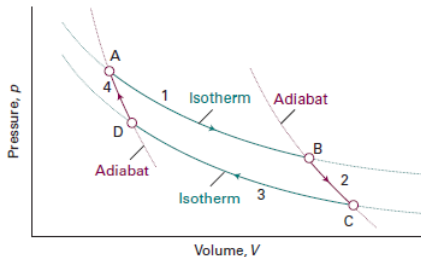


diagramma p-V del ciclo di Carnot

- **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

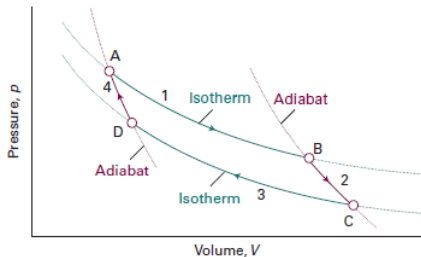


diagramma p-V del ciclo di Carnot

- **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

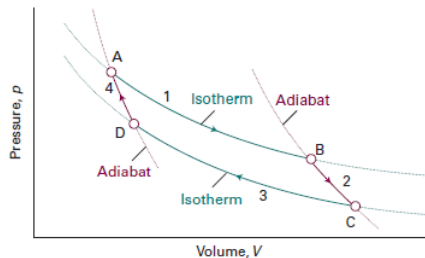


diagramma p-V del ciclo di Carnot



# Seconda legge della termodinamica

## Esempio

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

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

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

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

# Seconda legge della termodinamica

## Esempio

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

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

# Seconda legge della termodinamica

## Esempio

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

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

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 **S** un sistema che subisce una trasformazione **ciclica**. Durante il ciclo, **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 **S** e le sorgenti ( $q_i > 0$  se **assorbito** da **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 **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 **S**
- cicli **irreversibili**:  $T' < T$  se  $dq > 0$
- cicli **reversibili**:  $T' = T$

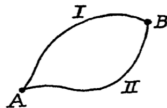
# Entropia

## 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)
- $\oint_{AIBIIA} \frac{dq}{T} = \left( \int_A^B \frac{dq}{T} \right)_I + \left( \int_B^A \frac{dq}{T} \right)_{II}$
- $\left( \int_B^A \frac{dq}{T} \right)_{II} = - \left( \int_A^B \frac{dq}{T} \right)_{II} \Rightarrow \left( \int_A^B \frac{dq}{T} \right)_I = \left( \int_A^B \frac{dq}{T} \right)_{II}$



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 processo **adiabatico**:  $dq = 0 \implies S(B) \geq S(A)$ 
  - processo **irreversibile**:  $S(B) > S(A)$



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

# Entropia

## $\Delta S$ 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  $T_c$ :  $\Delta S_{gas} = -\frac{q}{T_c} = -\Delta S_{res. 2}$
- $\Delta S_{gas} = \frac{q}{T_h} - \frac{q}{T_c} < 0$
- $\Delta S_{reservoirs} = \frac{q}{T_c} - \frac{q}{T_h} > 0$
- $\Delta S_{tot} = \Delta S_{gas} + \Delta S_{reservoirs} = 0$

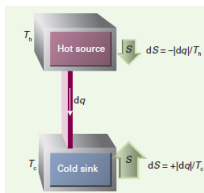
# Entropia

## $\Delta S$ 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)

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

# Entropia

## Espansione isoterma di un gas perfetto

### esempio

- Calcolare il  $\Delta S_{tot}$  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:
  - reversibile
  - in un solo stadio (irreversibile)
  - contro il vuoto
- In tutti i casi,  $\Delta S_{sys}$  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  $\Delta S$  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  $\Delta S$  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,  $\Delta_{trs}S^\ominus / (J K^{-1} mol^{-1})$

	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:

- **H<sub>2</sub>O**: formazione di legami a idrogeno in fase liquida **aumenta**  $\Delta_{vap}S_m$  ( $108.951 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )
- **CH<sub>4</sub>**: molecola piccola e sferica
- Liquidi **associati**: bassi valori di  $\Delta_{vap}S_m$  (e.g. CH<sub>3</sub>COOH forma dimeri in fase vapore)



# Calcolo dei cambi entropici

## Cambio di stato di aggregazione

### Esempi

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

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

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

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

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

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

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

# 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  $\Delta S_m$ .

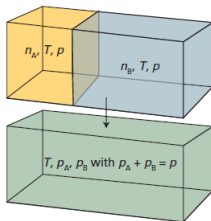
- Se  $V = const.$ ,  $\Delta S_m = \int_{T_1=300K}^{T_2=1000K} (C_{p,m} - R) \frac{dT}{T}$ :

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

# Calcolo dei cambi entropici

## Il gas perfetto

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

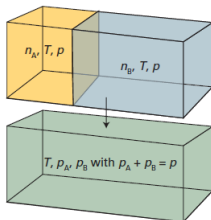


- Immaginiamo un processo **reversibile** costituito da due stadi:
  - espansione isoterma reversibile del gas 1 ( $V_1 \rightarrow V_1 + V_2$ ):
 
$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_1} \right)$$
  - espansione isoterma reversibile del gas 2 ( $V_2 \rightarrow V_1 + V_2$ ):
 
$$\Delta S_2 = n_2 R \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_2} \right)$$

# 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** di due componenti 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.
- $$\Delta S(A) = n_A R \ln \left( \frac{V_A + V_B}{V_A} \right) =$$

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

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

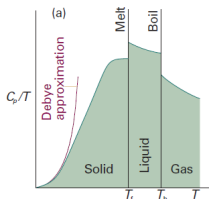
# Calcolo dei cambi entropici

Calcolo di  $\Delta S$  per il riscaldamento di sostanze pure

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

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

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



andamento di  $\frac{C_p}{T}$  con  $T$

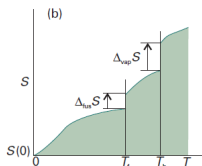


grafico di  $S$  (entropia assoluta) vs  $T$

# Calcolo dei cambi entropici

## Solidi e liquidi

### esempio

- Calcolare il  $\Delta S$  quando 1 mole di ghiaccio è riscaldata da 250K a 300K, usando i seguenti dati:  $C_{p,m}[H_2O(l)] = 75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $C_{p,m}[H_2O(s)] = 37.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{fus}H = 6.02 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= \int_{T=250K}^{T=273.15K} \frac{C_{p,m}[H_2O(s)] dT}{T} + \frac{\Delta_{fus}H}{T_{fus}} + \int_{T=273.15K}^{T=300K} \frac{C_{p,m}[H_2O(l)] dT}{T} \\
 &= C_{p,m}[H_2O(s)] \ln \left( \frac{273.15K}{250K} \right) + \frac{6.02 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{273.15K} \\
 &+ C_{p,m}[H_2O(l)] \ln \left( \frac{300K}{273.15K} \right) \\
 &= 32.438 \text{ J K}^{-1}
 \end{aligned}$$



# Calcolo dei cambi entropici

## Solidi e liquidi

### esempio

- Due moli di  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  a  $50.0^\circ\text{C}$  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  $\Delta S$  per il raffreddamento dell'  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  a  $T=5^\circ\text{C}$ . Calcola anche il  $\Delta S_{\text{fridge}}$  e il  $\Delta S_{\text{tot}}$ .
- Per il raffreddamento dell'  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ :

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

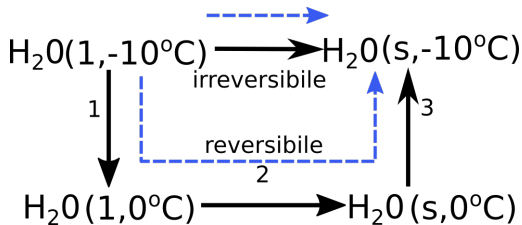
- $q$  assorbito dal frigorifero:  $q_{\text{rev}} = -nC_{p,m}(T_f - T_i) = 6777\text{J}$
- $\Delta S_{\text{fridge}} = \frac{q_{\text{rev}}}{T_{\text{fridge}}} = \frac{6777\text{J}}{278.15\text{K}} = 24.365\text{JK}^{-1}$
- $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta S_{\text{fridge}}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

# 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  $\Delta S_{\text{sys}}$  e  $\Delta S_{\text{surr}}$  ed il cambio netto di entropia.
- Il processo non è reversibile, e dobbiamo considerare il seguente ciclo:



ciclo per il calcolo di  $\Delta S$  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

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

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

# Calcolo dei cambi entropici

## Solidi e liquidi

### esempio

- $q$  scambiato (reversibilmente) con l'ambiente:

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

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

# Calcolo dei cambi entropici

## Solidi e liquidi

### esempio

- Una mole di  $H_2O(s)$  a  $-10^\circ C$  è posta in una stanza a  $T=10^\circ C$ . Calcola il  $\Delta S_{sys}$ ,  $\Delta S_{surr}$  e il  $\Delta S_{tot}$ .
- $\Delta S_{tot} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}$

$$\begin{aligned}
 \Delta S_{sys} &= \int_{T_i}^{T_{fus}} \frac{C_{p,m}[H_2O(s)]dT}{T} + \frac{\Delta_{fus}H}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_f} \frac{C_{p,m}[H_2O(l)]dT}{T} \\
 &= C_{p,m}[H_2O(s)] \ln \left( \frac{T_{fus}}{T_i} \right) + \frac{\Delta_{fus}H}{T_{fus}} + C_{p,m}[H_2O(l)] \ln \left( \frac{T_f}{T_{fus}} \right) \\
 &= 26.167 JK^{-1}
 \end{aligned}$$

# Calcolo dei cambi entropici

## Solidi e liquidi

### esempio

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

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

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

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

# Calcolo dei cambi entropici

## Solidi e liquidi

### esempio

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

# 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  $\Delta S_{tot}$

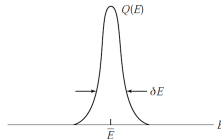
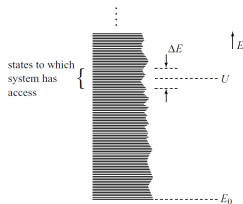
- $\Delta S_1 = \int_{263}^{273} \frac{C_p[H_2O(s)]}{T} dT = \frac{1000 \times 9}{18} \ln \frac{273}{263} = 18.6 \text{ cal K}^{-1}$
- $\Delta S_2 = \frac{\Delta_{fus} H}{T} = \frac{1000 \times 1440}{18 \times 273} = 293 \text{ cal K}^{-1}$
- $\Delta S_3 = \int_{273}^{284} \frac{C_p[H_2O(l)]}{T} dT =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

- 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  $\bar{E}$
  - $\Delta E$ : **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**  $\implies k_B \ln [W(E)\Delta E] \propto \mathcal{O}(\mathcal{N})$
- $\Delta E \propto \sqrt{\mathcal{O}(\mathcal{N})}$
- $\Delta E$  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 0 K

- Cambiamenti **isotermi** di stato termodinamico
  - reazione chimica o processo fisico (fusione, transizione di struttura cristallina, ...)
  - sia  $\Delta S_T$  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:**  $\text{S(mon)} \longrightarrow \text{S(rhom)}$
- **Compressione isoterma:**  $\text{NH}_4\text{I(p}_1\text{)} \longrightarrow \text{NH}_4\text{I(p}_2\text{)}$

### Teorema del calore di Nernst

Quando la temperatura  $T$  alla quale avvengono questi processi isotermi si avvicina allo 0 K, così anche il corrispondente cambio entropico,  $\Delta S_T$ , 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 Comprime (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  $T = 0 \text{ K}$ 
  - per stati in equilibrio interno
- Ponendo  $S(T = 0\text{K}) = S_0$  per uno stato di un sistema a  $T=0 \text{ K}$ ,  $S(T = 0\text{K}) = S_0$  **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**,  $S^\circ$ , 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

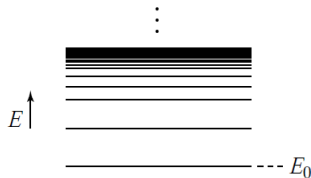
- Da dati sperimentali possiamo derivare  $S(T)$  per qualsiasi sostanza
- Dalla definizione di Boltzmann  $S(U) = k \ln [W(U)\Delta E]$  possiamo **calcolare**  $S(T)$ 
  - convenzione  $S_0 = 0$  **consistente** con  $\phi = 0$
- Predizioni della **termodinamica statistica** si accordano con stime 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

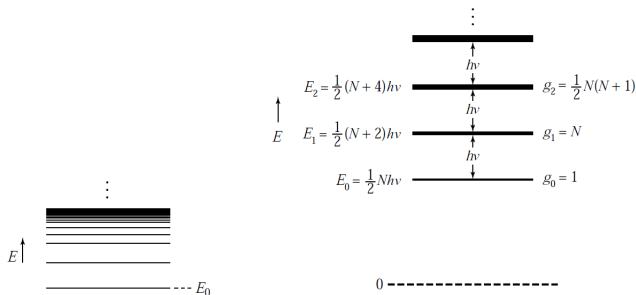
esempio: modello di Einstein del cristallo armonico

- $N$  indipendenti oscillatori armonici di frequenza comune  $\nu$

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.

## interpretazione microscopica

esempio: modello di Einstein del cristallo armonico



(a) sparsità degli stati vicino a  $E_0$

(b) modello di Einstein

# Terza legge della termodinamica

## interpretazione microscopica

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

- $\text{H}_2\text{O}$ :  $S_{theor} - \Delta S_{expt} = 0.82 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
- $\text{N}_2\text{O}$ :  $S_{theor} - \Delta S_{expt} = 1.14 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
- $\text{CO}$ :  $S_{theor} - \Delta S_{expt} = 1.11 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
- Per CO e  $\text{N}_2\text{O}$ : **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 adiabatico**
  - condizione di equilibrio:  $dS^{tot} = dS^{sys} + dS^{surr} = 0$
  - qualsiasi processo porta a  $dS^{tot} < 0$  (non spontaneo)
- È conveniente trovare un criterio basato solo 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:

$$TdS - dq \geq 0$$

- Condizione di spontaneità ed equilibrio che fa riferimento solo alle 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  $pV$ )
- **Energia libera di Gibbs:**  $G = H - TS$ 
  - funzione termodinamica di stato:  $dG$  è un differenziale **esatto**
  - proprietà **estensiva**
  - Se  $T$  è costante:  $dG = dH - TdS$
- $(dG)_{T,p} \leq 0$ 
  - 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  $pV$ )
- **Energia libera di Helmholtz:**  $A = U - TS$ 
  - funzione termodinamica di stato:  $dA$  è un differenziale **esatto**
  - proprietà **estensiva**
  - Se  $T$  è costante:  $dA = dU - TdS$
- $(dA)_{T,V} \leq 0$ 
  - 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  $\Delta G$  e  $\Delta S$ .

- 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  $\Delta G$  e  $\Delta S$  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 ( $\Delta_f G^\circ$ )

- $\Delta G$  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 25.0 °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.  $C(s, \text{graphite}) \longrightarrow C(s, \text{graphite})$ )
- $\Delta_f G^\circ[CH_4, (g)]$ :  $\Delta G$  della reazione  $C(s, \text{graphite}) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_4(g)$
- 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 <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	+124.3
Methane, CH <sub>4</sub> (g)	-50.7
Carbon dioxide, CO <sub>2</sub> (g)	-394.4
Water, H <sub>2</sub> O(l)	-237.1
Ammonia, NH <sub>3</sub> (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:

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

- $\nu_j$ : 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  $\text{Ag}(s) + \frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) \longrightarrow \text{AgCl}(s) + \text{Hg}(l)$ , dai dati riportati in Tabella:

	$\Delta_f H^\circ (\text{kcal mol}^{-1})$	$\Delta_f G^\circ (\text{kcal mol}^{-1})$	$S^\circ (\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1})$
Ag(s)	0.0	0.0	10.21
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (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

espansione isoterma reversibile di un gas ideale

- $\Delta U = \Delta H = 0$
- $w_{rev} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} < 0$  se  $V_2 > V_1$
- $q_{rev} = -w_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$
- $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$
- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = w_{rev} < 0$  se  $V_2 > V_1$
- $-\Delta G = -w_{rev}$
- $-\Delta G$  eguaglia il 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  $\Delta V$  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):

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

- $dS \geq \frac{dq_P}{T} \implies -(dG)_{T,p} \geq -dw_{non-pV}$
- Processo **reversibile**:  $-(dG)_{T,p} = -dw_{non-pV}$ 
  - $-(\Delta G)_{T,p}$  rappresenta il **massimo**  $w_{non-pV}$  fatto **dal** sistema in un processo spontaneo a  $p$  e  $T$  costanti

# Funzioni di stato ausiliarie

## Energia libera di Helmholtz

processi a  $V$  e  $T$  costante

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

$$\begin{aligned}(dA)_T &= \underbrace{dw_{pV} + dw_{non-pV}}_{dw_{tot}} + dq - TdS \\ &= dw_{tot} + dq - TdS\end{aligned}$$

- $dS \geq \frac{dq}{T} \implies -(dA)_T \geq -dw_{tot}$
- Processo **reversibile**:  $-(dA)_T = -dw_{tot}$ 
  - $-(\Delta A)_T$  rappresenta il  $w_{tot}$  **massimo** ottenibile dal sistema in un processo spontaneo a  $T$  costante ( $A$ : **funzione lavoro**)
  - $-(dA)_{T,V} = -dw_{non-pV}$ 
    - $-(\Delta A)_{T,V}$  rappresenta il **massimo**  $w_{non-pV}$  fatto **dal** sistema in un processo spontaneo a  $V$  e  $T$  costanti

# 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,  $\mu$

- $\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} = - \frac{\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{C_p}$
- $\mu = \frac{1}{C_p} \left[ T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] = \frac{V}{C_p} (\alpha T - 1)$ 
  - $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ : espansività termica
- Gas ideale:  $\mu = 0$
- $T$  di **inversione** di Joule-Thompson:  $\mu = 0 \implies T = \alpha^{-1}$

# Funzioni di stato ausiliarie

## Equazioni termodinamiche di stato

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

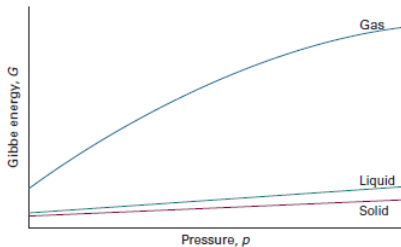
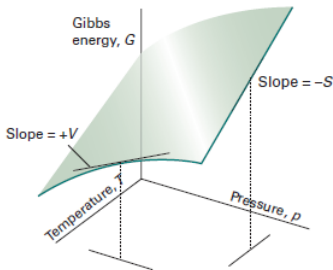
- $\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$
- $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V_m - b} = \frac{1}{T} \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)$
- $\pi_T = \frac{a}{V_m^2}$

# Funzioni di stato ausiliarie

## Variazione di $G$ con la pressione

### equazione generale

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

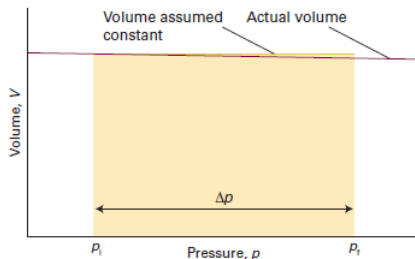


# Funzioni di stato ausiliarie

## Variazione di $G$ con la pressione

liquidi e solidi

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



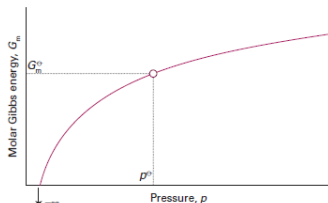
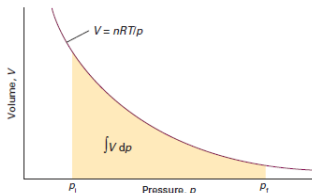
# Funzioni di stato ausiliarie

## Variazione di $G$ con la pressione

gas perfetti

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

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



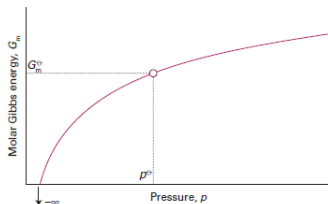
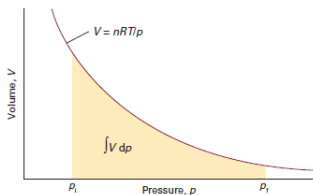


# Funzioni di stato ausiliarie

## 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**,  $\mu$ :  $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = G_m$ 
  - 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

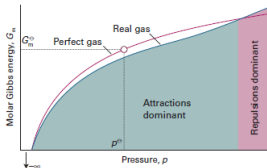
## Variazione di $G$ con la pressione

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

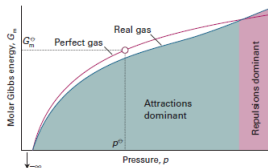
## Variazione di $G$ con la pressione

gas reali: coefficiente di fugacità

- Definiamo  $f = p\phi$  con  $\phi$  **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  $p_1 \rightarrow 0$   $\ln(\phi) = \int_0^p \left( \frac{Z-1}{p'} \right) dp' = B'(T)p + \frac{C'(T)}{2}p^2 + \dots$

# Funzioni di stato ausiliarie

## Variazione di $G$ con la pressione

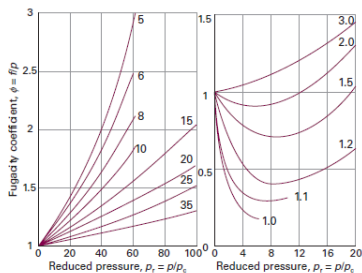
$$\ln(\phi) = \int_0^p \left( \frac{Z-1}{p'} \right) dp'$$

- 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,  $f/\text{atm}$

$p/\text{atm}$	$f/\text{atm}$
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'O<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub>(g) a  $T = 298.15 \text{ K}$  e  $p = 1.00 \text{ bar}$

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

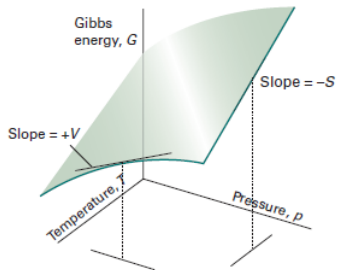
- $f = \exp \left( \frac{bp}{RT} \right) = \exp \left( \frac{0.0211 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \times 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}}{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} \right) = 1.0009 \text{ bar}$
- ② La pressione alla quale  $f = 1.00 \text{ bar}$ 
  - Dalla  $p = fe^{-\frac{bp}{RT}} \sim f(1 - \frac{bp}{RT}) \implies p = \frac{RT}{RT+b}$  per  $f = 1.000$
  - $p = 0.99914 \text{ bar}$

# Funzioni di stato ausiliarie

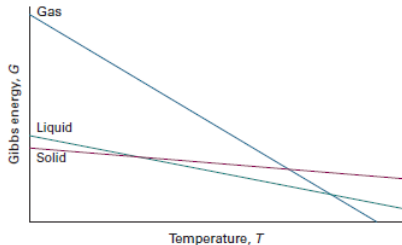
## Variazione di $G$ con la temperatura

### 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)



$$G_m = G_m(p, T)$$



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