

# SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Il 1° principio non pone limitazioni ai trasferimenti di energia da un sistema ad un altro a condizione che sia rispettato il principio di conservazione

## Primo principio della Termodinamica

- L'energia Interna PUO' essere immagazzinata
- il sistema energetico si comporta come una "banca". Eseguendo lavoro sul sistema, esso immagazzina una quantità equivalente di energia **E**. Questa poi può essere ceduta sotto forma di lavoro, o di calore .
- PRINCIPIO DI CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA

$$\Delta E = Q - W$$

L'energia si conserva: si trasforma da una forma ad un'altra, ma la somma dell'energia nelle varie forme rimane costante.

In generale per un sistema che scambia sia lavoro che calore si può scrivere:

$$\Delta E = Q - W$$

Sistema aperto

**PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA:**  
se un sistema è isolato, l'energia resta costante

Sistema isolato

$$\Delta E = 0$$

Attenzione: Non è vero il viceversa, infatti:

$$\Delta E = 0$$

$$Q = W$$

Se in un sistema il  $\Delta E$  è nullo questo non vuol dire necessariamente che il sistema è isolato; dice solo che il calore scambiato ha eguagliato il lavoro compiuto

**NON E' in grado di escludere il passaggio di calore da un corpo più freddo ad uno più caldo;**

**richiede soltanto che le quantità di calore scambiate siano uguali.**

# SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

**Il 2° principio fornisce un criterio per identificare la direzione nella quale ha luogo una trasformazione fisica o chimica.**

- ❖ **se una reazione può avvenire spontaneamente**
- ❖ **quanta di questa energia può essere trasformata in lavoro utile**
- ❖ **quanta di questa energia è inevitabilmente dissipata**

# Processi spontanei ed entropia

Un processo spontaneo è un processo fisico o chimico che ha luogo senza interventi esterni.

**In natura i processi avvengono spontaneamente solo in una direzione**

Esempi di processi spontanei sono:

- Caduta verso il basso di un corpo
- Passaggio di calore da un corpo caldo ad uno freddo
- Mescolamento di due gas
- Svolgimento di una reazione esotermica

Nella direzione opposta tali processi non sono spontanei.

**Le trasformazioni fisiche e chimiche tendono a raggiungere lo stato di**  
**MINIMA ENERGIA E MASSIMO DISORDINE**

Le trasformazioni fisiche e chimiche tendono a raggiungere lo stato di  
**MINIMA ENERGIA E MASSIMO DISORDINE**

## Stato di MINIMA ENERGIA

**processi/reazioni  
esotermiche**



(permettono al sistema di liberarsi di una certa  $q$  di energia)

**processi/reazioni  
endotermiche**



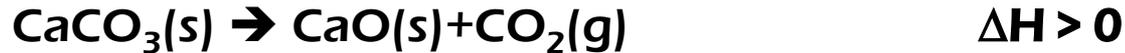
(il sistema aumenta il suo contenuto energetico)

# Processi spontanei ed entropia

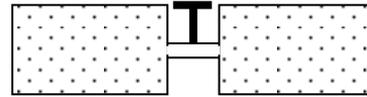
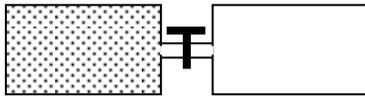
Un tempo si pensava che un processo spontaneo dovesse essere esotermico ( $\Delta H < 0$ )

In realtà molti processi che avvengono spontaneamente sono endotermici ( $\Delta H > 0$ ) o avvengono senza variazione di entalpia ( $\Delta H = 0$ )

1) Reazione di decomposizione del carbonato di calcio



2) Espansione di un gas



$$\Delta H = 0$$

3) Fusione del ghiaccio a 20°C



4) Dissoluzione in acqua di un cristallo di NaCl



Tutte queste trasformazioni spontanee hanno in comune il passaggio da una forma più ORDINATA ad una forma più DISORDINATA

Le trasformazioni fisiche e chimiche tendono a raggiungere lo stato di  
**MINIMA ENERGIA E MASSIMO DISORDINE**

**Stato di MINIMA ENERGIA**

**processi/reazioni esotermiche**  
(permettono al sistema di liberarsi di una certa  $q$  di energia)



**processi/reazioni endotermiche**  
(il sistema aumenta il suo contenuto energetico)



**Stato di MASSIMO DISORDINE**

**processi/reazioni che portano a stati finali in cui le molecole hanno maggiore libertà di movimento**



**processi/reazioni che portano a stati finali in cui le molecole hanno minore libertà di movimento**

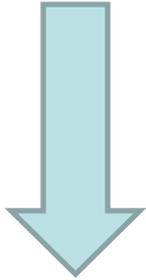


# Stato di DISORDINE

processi/reazioni che portano a stati finali in cui le molecole hanno maggiore libertà di movimento



processi/reazioni che portano a stati finali in cui le molecole hanno minore libertà di movimento



**Alta T**  
**Stato di aggregazione basso**

**Lo stato di disordine è valutabile tramite la FUNZIONE di STATO ENTROPIA S**

Le molecole in un gas sono più disordinate che non in un solido

Le reazioni che portano da stati solidi a stati liquidi e/o gassosi sono favorite

# Processi spontanei ed entropia

E' necessario stabilire qualche criterio che ci indichi la probabilità che un processo avvenga in una data direzione ovvero che ci indichi la spontaneità di una reazione.

La spontaneità di una reazione (o in generale di un processo complesso) non è determinata univocamente dalla variazione di energia (o entalpia) ma richiede una nuova grandezza nota come ENTROPIA.

## Entropia S

L'entropia S è una grandezza termodinamica che misura il grado di disordine (o della casualità) di un sistema.

Tale grandezza è una **funzione di stato** per cui per un dato processo è possibile definire univocamente una variazione di entropia

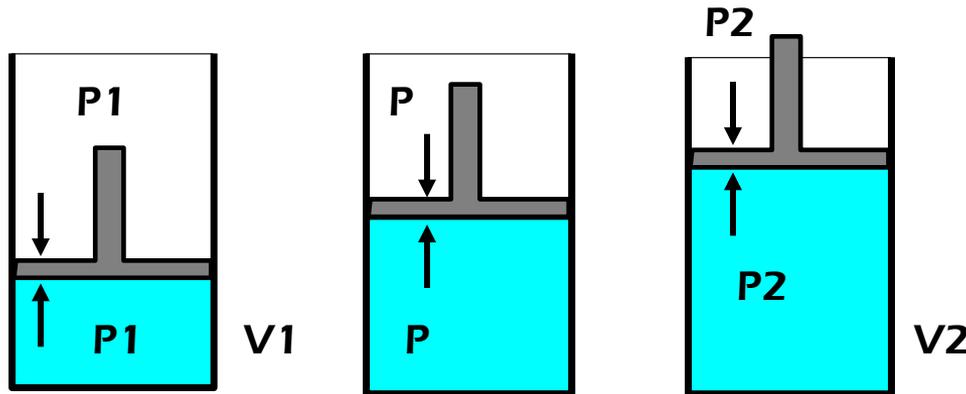
$$\Delta S = S_{\text{finale}} - S_{\text{iniziale}}$$

# Processi reversibili ed irreversibili

Quando le variabili di stato di un sistema rimangono costanti nel tempo il sistema si trova in **EQUILIBRIO TERMODINAMICO**

Un processo **REVERSIBILE** è una trasformazione che procede secondo il susseguirsi di infiniti stati di equilibrio.

Esempio: Espansione di un gas a  $T = \text{cost}$



La pressione esterna e quella interna sono sempre in equilibrio

Il lavoro reversibile sarà:

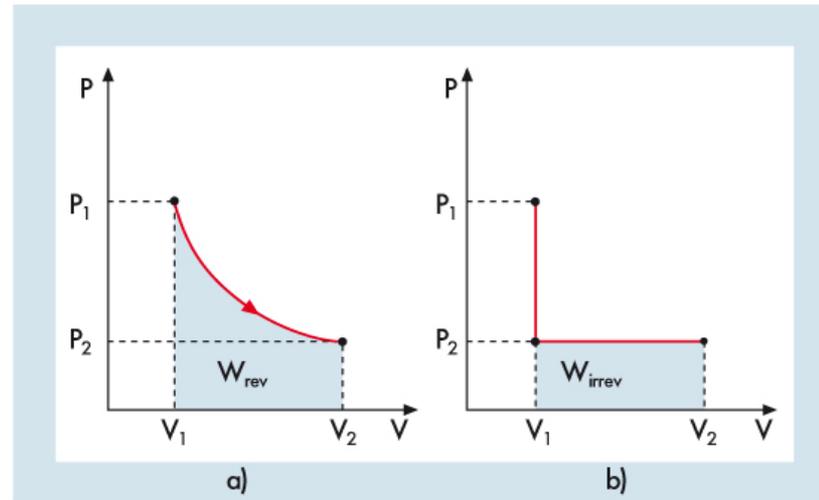
$$W_{REV} = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = RT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

Se lo stesso processo avviene in maniera IRREVERSIBILE, per esempio diminuendo improvvisamente la pressione esterna da P1 a P2, allora il gas si espanderà contro una pressione costante che è quella finale (P2). In tal caso il lavoro irreversibile sarà:

$$W_{IRR} = \int_{V_1}^{V_2} P_2 dV = P_2(V_2 - V_1)$$

**Figura 9.1**

Il lavoro compiuto dal sistema in un processo reversibile è maggiore del lavoro compiuto in un processo irreversibile tra gli stessi due stati. a) Lavoro reversibile ( $W_{rev}$ ) quando si passa dal volume  $V_1$  al volume  $V_2$  isotericamente; b) lavoro irreversibile ( $W_{irr}$ ) per la stessa trasformazione isoterma da  $V_1$  a  $V_2$ .



Palmisano, Schiavello  
Fondamenti di Chimica, III Ed.  
EdiSES

Si ha quindi che:

$$W_{REV} > W_{IRR}$$

**Utilizzando il primo principio della termodinamica si ha che:**

$$Q_{\text{REV}} = \Delta E + W_{\text{REV}} \qquad Q_{\text{IRR}} = \Delta E + W_{\text{IRR}}$$

**Essendo E una funzione di stato il  $\Delta E$  per i due casi è uguale:**

$$Q_{\text{REV}} - Q_{\text{IRR}} = W_{\text{REV}} - W_{\text{IRR}}$$

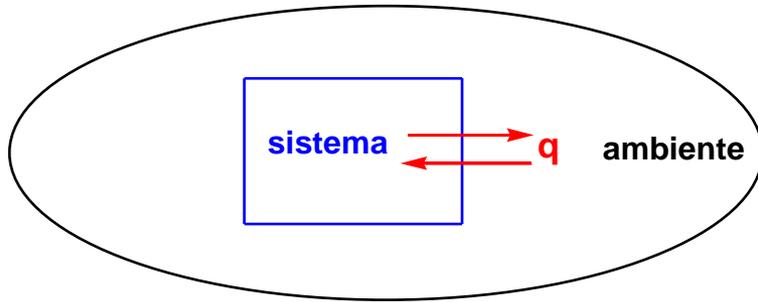
**Ricordando che**

$$W_{\text{REV}} > W_{\text{IRR}}$$

$$Q_{\text{REV}} > Q_{\text{IRR}}$$

# Entropia S

Si definisce entropia di un sistema il rapporto fra il suo contenuto termico e la temperatura assoluta



Indicando con  $Q$  il flusso di calore che entra o esce dal sistema verso l'ambiente, se il processo avviene in **condizioni di equilibrio o quasi equilibrio (reversibile)**, si può dimostrare che la variazione di entropia del sistema è data da:

$$\Delta S = \frac{Q_{REV}}{T}$$

In generale l'entropia accompagna il flusso di calore in quanto tale calore contribuisce a rendere più disordinato il sistema verso cui fluisce.

**Se consideriamo l'effetto di un trasferimento reversibile infinitesimo di calore ad un corpo:**

**Fornire una quantità  $dq_{rev}$  al sistema ha un effetto maggiore se la temperatura è bassa.**

**Se il sistema è già ad alte temperature, avrà già una grande redistribuzione interna dell'energia, e fornire  $dq_{rev}$  al sistema ha meno effetto.**

La variazione di entropia per il totale Sistema più Ambiente sarà:  
per un **processo reversibile**:



$$\Delta S_{tot} = \frac{Q_{REV}}{T}$$

per un **processo irreversibile**,  
ricordando che  $Q_{REV} > Q_{IRR}$  :



$$\Delta S_{tot} > \frac{Q_{IRR}}{T}$$

**Per cui in generale vale la**

$$\Delta S_{tot} \geq \frac{Q}{T}$$

**Diseguaglianza di Clausius**

L'uguale vale per processi reversibili

Nel caso di **sistema isolato**  $Q=0$ , quale che sia il processo che si svolge al suo interno per cui, sostituendo 0 nella diseguaglianza di Clausius, si ha:

$$\Delta S_{tot} \geq 0$$

$\Delta S_{tot} = 0$  PROCESSO REVERSIBILE

$\Delta S_{tot} > 0$  PROCESSO IRREVERSIBILE (spontaneo)

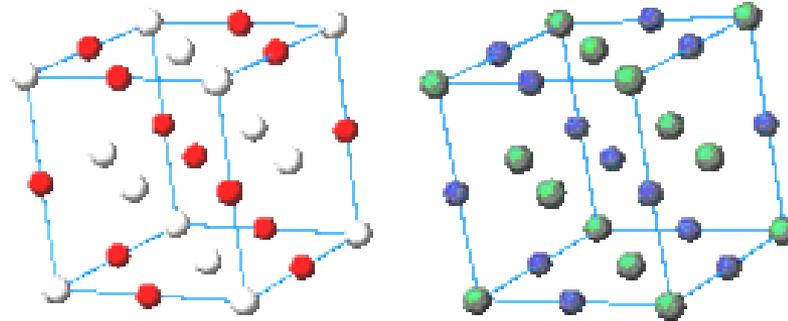
**L'entropia di un sistema isolato non può diminuire**  
**L'entropia durante un processo spontaneo aumenta**  
**L'entropia dell'Universo (isolato per eccellenza) aumenta**

**Il Legge della Termodinamica**

## III Legge della Termodinamica

Teorema di Nernst:

**Alla T dello zero assoluto, il valore dell'entropia di un cristallo perfetto di qualunque sostanza pura è pari a zero**



**l'Entropia di un cristallo perfetto a 0 K è 0**

**A differenza delle entalpie, le entropie hanno una scala assoluta.**

## L'S è una Funzione di stato



$$\Delta S = \int_0^T \frac{\delta Q_{rev}}{T} = S_T - \cancel{S_0} = S_T$$

Il valore assoluto dell'entropia ad una certa T si può calcolare determinando la Q di calore necessaria a scaldare la sostanza da 0K a TK

Se il riscaldamento riguarda una mole di sostanza pura nel suo stato standard alla  $P = 1 \text{ atm}$ , il  $\Delta S$  coinvolto è il **l'entropia molare standard  $S^\circ$**  di quella sostanza a quella temperatura

**La variazione di entropia standard di una reazione,  $\Delta S^\circ$ , è la variazione di entropia che si ha quando i reagenti nei loro stati standard si trasformano nei prodotti anch'essi nei loro stati standard.**

$$\Delta S^\circ = \sum_{\text{prodotti}} n_i S_i^\circ - \sum_{\text{reagenti}} m_j S_j^\circ$$

Essendo  $n_i$  e  $m_j$  i coefficienti stechiometrici dei prodotti e dei reagenti

## Variazione di entropia nei sistemi isolati

Per stabilire se un processo avviene spontaneamente bisognerebbe valutare la variazione di entropia totale, cioè quella relativa al sistema e all'ambiente.

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}}$$

È scomodo dover esplicitamente tener conto di quello che succede nell'Universo; ci interessa cosa accade nel sistema.

A pressione e temperatura costanti, si può tener conto dei contributi entropici dell'ambiente: infatti il calore prodotto o assorbito per una reazione che avviene a pressione costante è pari al suo  $\Delta H$ .

Quindi la variazione di entropia dell'ambiente sarà:

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{-\Delta H_{\text{sis}}}{T}$$

Da cui:

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}} = \Delta S_{\text{sis}} - \frac{\Delta H_{\text{sis}}}{T} = -\frac{(\Delta H_{\text{sis}} - T\Delta S_{\text{sis}})}{T}$$

# ENERGIA LIBERA DI GIBBS (G)

Possiamo a questo punto introdurre una nuova funzione di stato: l'energia libera indicata con G.

$$G = H - TS$$

A T=cost si ha:

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

Quindi la variazione di entropia totale è relazionabile al solo sistema:

$$\Delta S_{tot} = -\frac{(\Delta H_{sis} - T\Delta S_{sis})}{T} = -\frac{\Delta G_{sis}}{T}$$

Il criterio di spontaneità sarà quindi:

$\Delta S_{tot} = 0$      $\Delta G_{sis} = 0$     PROCESSO REVERSIBILE    (equilibrio)

$\Delta S_{tot} > 0$      $\Delta G_{sis} < 0$     PROCESSO IRREVERSIBILE (spontaneo)

$\Delta S_{tot} < 0$      $\Delta G_{sis} > 0$     PROCESSO NON SPONTANEO

# ENERGIA LIBERA DI GIBBS (G)

Il 1° e 2° principio stabiliscono che un sistema:

- a) tende ad assumere un valore minimo dell'energia interna  $E$
- b) tende ad assumere la conformazione di massimo disordine e cioè il massimo valore di entropia  $S$

Accoppiando queste due tendenze con la temperatura del sistema, Abbiamo definito una nuova funzione di stato capace di indicarci in quale direzione evolverà il sistema.

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

Si noti che  $\Delta G$  è costituito da due contributi, uno energetico  $\Delta H$  ed uno entropico  $T\Delta S$

**La reazione è quindi tanto più favorita ( $\Delta G < 0$ ) quanto più:**

**- è esotermica**

$$\Delta H < 0$$

**- ha una variazione di entropia positiva**

$$\Delta S > 0$$

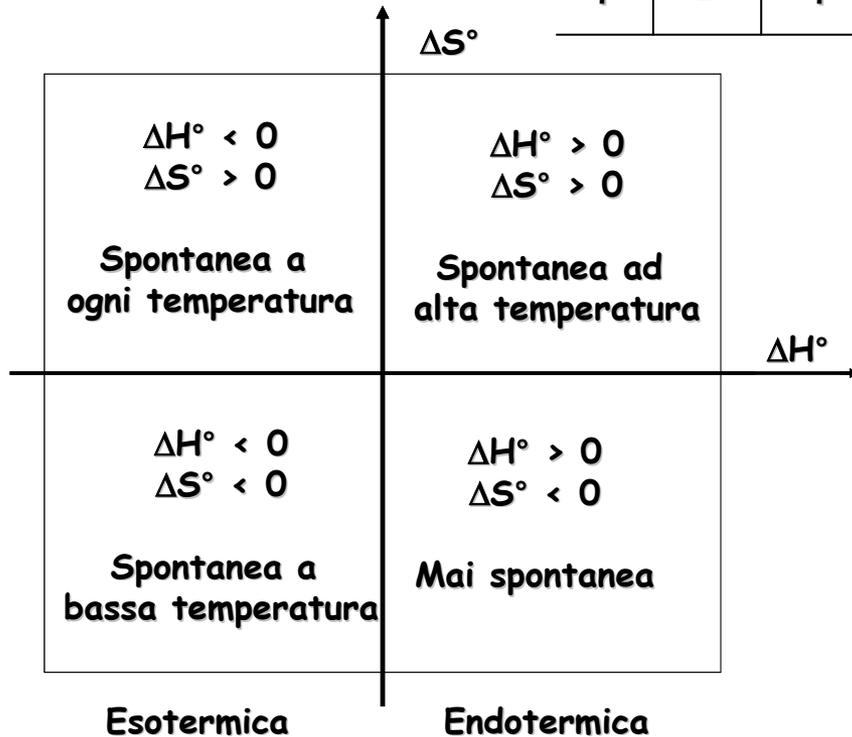
# Contributi al $\Delta G$

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

Distinguiamo i due contributi alla variazione di energia di Gibbs

- Entropico ( $\Delta S$ )
- Entalpico ( $\Delta H$ )

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	
-	+	-	<b>Processo spontaneo per ogni T</b>
-	-	?	<b>Processo spontaneo a basse T</b>
+	+	?	<b>Processo spontaneo ad alte T</b>
+	-	+	<b>Processo mai spontaneo per qualsiasi T</b>



# Energia di Gibbs standard di Reazione

La variazione di energia libera standard di una reazione,  $\Delta G^\circ$ , è la variazione di energia libera che si ha quando i reagenti nei loro stati standard si trasformano nei prodotti anch'essi nei loro stati standard.

Essa può essere immediatamente espressa in termini delle variazioni di entalpia ed entropia standard  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  :

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

**Gli stati standard di riferimento sono:**

- per liquidi e solidi puri: 1 atm di pressione esterna
- per gas: 1 atm di pressione parziale
- per soluzioni: concentrazione 1M

**In genere si fa riferimento alla temperatura di 25°C (298K) anche se il  $\Delta G^\circ$  può essere calcolato a qualsiasi temperatura T.**

**Ricordiamo che per le funzioni di stato di ha:**

$$\Delta H^0 = \sum_{\text{prodotti}} n \Delta H_f^0 - \sum_{\text{reagenti}} m \Delta H_f^0$$

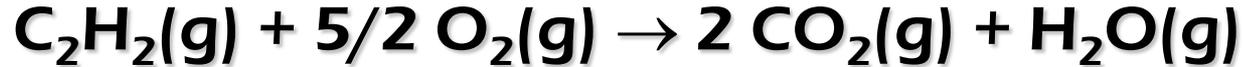
$$\Delta S^0 = \sum_{\text{prodotti}} n S^0 - \sum_{\text{reagenti}} m S^0$$

**Note le  $\Delta H_f^0$  (entalpie standard di formazione) e le  $S^0$  (entropie standard) di tutte le sostanze implicate in una data reazione chimica, è facile calcolare  $\Delta G^0$ .**

**Se sono note le energie di Gibbs di formazione possiamo calcolare il calcolare  $\Delta G^0$  anche come:**

$$\Delta G^0 = \sum_{\text{prodotti}} n \Delta G_f^0 - \sum_{\text{reagenti}} m \Delta G_f^0$$

- Per esempio si vuole calcolare il  $\Delta G^\circ$  per la combustione dell'acetilene



Per la reazione sono note l'entalpia standard e l'entropia standard

$$\Delta H^\circ = -1238 \text{ kJ}$$

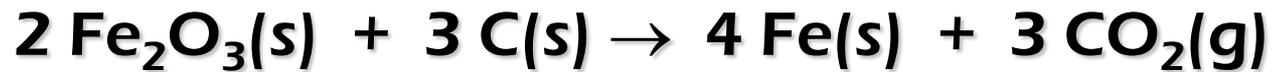
$$\Delta S^\circ = -0.0974 \text{ kJ/K}$$

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

$$\Delta G^\circ = -1238 \text{ kJ} - (298 \text{ K})(-0.0974 \text{ kJ/K}) = -1209 \text{ kJ}$$

**La reazione A 25°C e' spontanea.**

Verificare che la reazione seguente non è spontanea a 25°C e calcolare a quale temperatura lo diventa. Da bilanciare



Sono noti:

$$\Delta H^\circ = +467.9 \text{ kJ} \quad \Delta S^\circ = +560.3 \text{ J/K}$$

A 298 K

$$\Delta G^\circ = 467.9 \text{ kJ} - (298\text{K})(0.560\text{kJ/K}) = +300.8 \text{ kJ}$$

La reazione non è spontanea.

Calcoliamo quando  $\Delta G^\circ = 0 = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

$$\boxed{T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ \sim 468\text{kJ} / 0.56\text{kJ/K} = 836 \text{ K o } 563^\circ\text{C}}$$

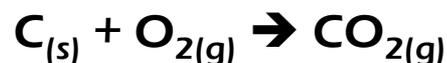
La reazione è spontanea per  $T > 836 \text{ K}$

**Determinare se la seguente reazione è esotermica o endotermica. Discutere inoltre la sua spontaneità:**



Sostanza	$\Delta H^\circ_{\text{form}}$	$S^\circ$
	kJ/mol	J/mol·K
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	226.75	200.8
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285.84	69.96
$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$	-484.9	159.8
$\text{H}_2$	0	130.6

**Stabilire se il carbone è stabile in presenza di ossigeno a 25°C e 1 atm.**



**Sono noti:**

$$\Delta H^\circ_{\text{f}}(\text{CO}_2) = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

$$S^\circ(\text{CO}_2) = 213.8 \text{ J/K mol}$$

$$S^\circ(\text{O}_2) = 205 \text{ J/K mol}$$

$$S^\circ(\text{C}) = 5.7 \text{ J/K mol}$$

Stabilire a quale temperatura si decompone il carbonato di calcio:



Sono noti

$S_f^\circ \rightarrow$	92.9	38.2	213.7	J/(mol K)
$\Delta H_f^\circ$	-1207	-635	-393.5	kJ/mol

Consideriamo per esempio il congelamento di una mole di acqua:



La variazione di entalpia del processo per una mole è:

$$\Delta H_{\text{cong}} = -6007 \text{ J}$$

La temperatura di congelamento (P=1 atm) è:

$$T = 0^\circ\text{C} = 273,2 \text{ K}$$

Quindi la variazione di entropia sarà

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{REV}}}{T} = -\frac{6007}{273.2} = -21.99 \text{ J / K}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -6007 \text{ J} - 273 \text{ K} \times (-21.99 \text{ J / K}) = 0$$

La temperatura di  $0^\circ\text{C}$  è quella di equilibrio nel passaggio di fase liquido  $\rightarrow$  solido.

