

Si ricorda che tutto il materiale prodotto è protetto da diritto d'autore; può essere utilizzato per finalità di studio e di ricerca a uso individuale e non può essere utilizzato per finalità commerciali, per finalità di lucro anche indiretto (per es. non può essere condiviso su piattaforme online a pagamento o comunque su servizi erogati a scopo di lucro o su siti che guadagnano con introiti pubblicitari).

È inoltre vietata la condivisione su qualsiasi social media di materiale coperto da diritto d'autore, salvo l'adozione di licenze Creative Commons.

Si richiama l'attenzione degli/delle studenti/studentesse a un uso consapevole e corretto dei materiali resi disponibili dalla comunità universitaria, nel rispetto delle disposizioni del codice etico di Ateneo

Il secondo principio

- Generalità/introduzione
- Enunciati
 - Enunciato di Lord Kelvin
 - Enunciato di Clausius
 - Enunciato di Butler
- L'entropia
 - Irreversibilità dei processi naturali
 - Enunciato assiomatico
- L'entropia come funzione di stato
 - Dimostrazione per gas ideali
 - Il ciclo di Carnot

Il secondo principio

- Generalità/introduzione
- Enunciati
 - Enunciato di Lord Kelvin
 - Enunciato di Clausius
 - Enunciato di Butler
- L'entropia
 - Irreversibilità dei processi naturali
 - Enunciato assiomatico
- L'entropia come funzione di stato
 - Dimostrazione per gas ideali
 - Il ciclo di Carnot

Cenni "storici"

Sadi Carnot (1822)

"Réflexions sur la puissance motrice du feu"*

- **rendimento delle macchine termiche**
- **SI PENSAVA CHE IL LAVORO PRODOTTO DIPENDESSE ESCLUSIVAMENTE DALLA TEMPERATURA DELLA CALDAIA**

Principio di Carnot:

il lavoro prodotto dipende dalla DIFFERENZA DI TEMPERATURA tra caldaia e condensatore

La macchina a vapore non richiede solamente calore ma un FLUSSO di calore.

**Riflessioni sulla forza motrice del calore*

- **rendimenti delle macchine $<$ dell'ideale**
- **parte del calore viene perso**

Clausius, Kelvin

- **dissipazione del calore in tutte le macchine esistenti, corpo umano compreso.**
- **comportamento asimmetrico del calore:**

**passa SPONTANEAMENTE da un corpo caldo a uno freddo,
ma mai il contrario**

Il secondo principio

- Generalità/introduzione
- Enunciati
 - Enunciato di Lord Kelvin
 - Enunciato di Clausius
 - Enunciato di Butler
- L'entropia
 - Irreversibilità dei processi naturali
 - Enunciato assiomatico
- L'entropia come funzione di stato
 - Dimostrazione per gas ideali
 - Il ciclo di Carnot

SECONDO PRINCIPIO

**TENDENZA DI UN SISTEMA A SPOSTARSI NELLA DIREZIONE DI
UNO STATO DI EQUILIBRIO.**

tendenza della natura verso l'equilibrio

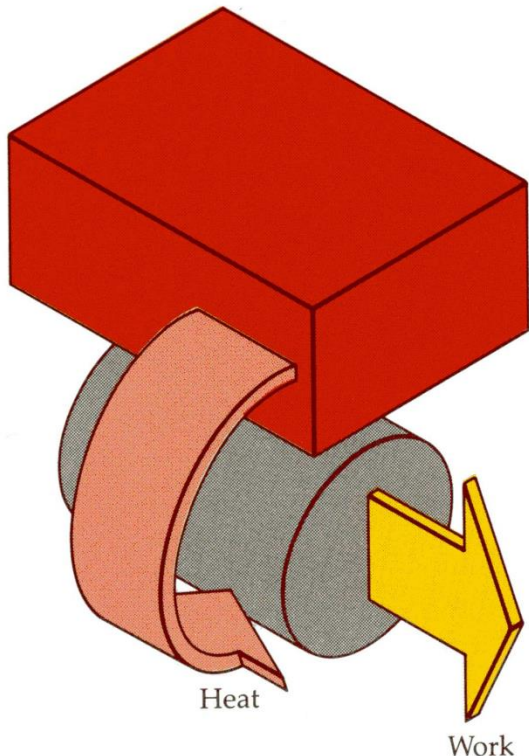
Enunciati del II Principio:

**Cercano di generalizzare la comune esperienza che tutti i
processi naturali tendono verso uno stato di equilibrio.**

Fanno specifico riferimento alle trasformazioni calore – lavoro.

Formulazione di **Lord Kelvin**:

"E' impossibile, attraverso un processo ciclico, prelevare calore da un serbatoio e convertirlo in lavoro senza che, contemporaneamente, ci sia trasferimento di calore da un serbatoio caldo a un serbatoio freddo".



Nega la possibilità di convertire una determinata quantità di calore completamente in lavoro senza che avvengano variazioni in altre parti

Es. motori, macchina a vapore..

Lord Kelvin

processo spontaneo

flusso di calore da un corpo caldo ad un corpo più freddo, solo da tale processo spontaneo si può ottenere lavoro.

Caratteristica importanti degli stati di equilibrio:

se un sistema è all'equilibrio nessun processo si sviluppa spontaneamente e non è possibile ottenere lavoro.

Unicità del calore fra le varie forme di energia

Caratteristica importante del calore:

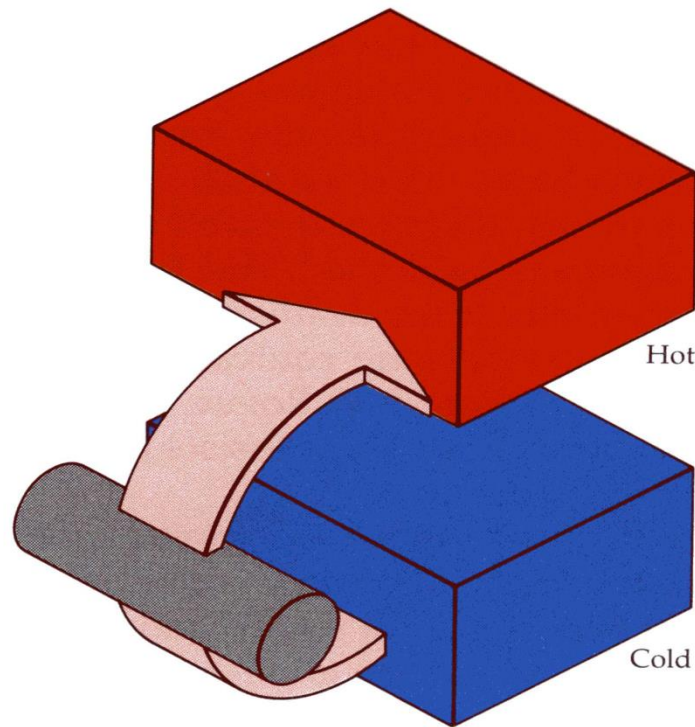
**mentre una certa quantità di lavoro meccanico (o elettrico,...)
può essere trasformato completamente in calore, è impossibile
trasformare una certa quantità di calore completamente in
lavoro di qualsiasi natura!**

Il secondo principio

- Generalità/introduzione
- Enunciati
 - Enunciato di Lord Kelvin
 - Enunciato di Clausius
 - Enunciato di Butler
- L'entropia
 - Irreversibilità dei processi naturali
 - Enunciato assiomatico
- L'entropia come funzione di stato
 - Dimostrazione per gas ideali
 - Il ciclo di Carnot

➤ Formulazione di **Clausius**:

"E' impossibile trasferire calore da un corpo freddo a uno caldo senza che, contemporaneamente, una certa quantità di lavoro venga convertita in calore".



Nega la possibilità di avere un flusso di calore spontaneo da un corpo freddo ad un corpo caldo

Es: frigorifero: flusso si calore da corpo freddo a corpo caldo solo spendendo lavoro.

❖ **i processi naturali: direzione**

- **flusso di calore (da corpo caldo ad uno più freddo);**
- **espansione di un gas**
- **miscelazione di due gas ...**

L'energia fluisce spontaneamente in un'unica direzione

Il trasferimento di energia nei processi spontanei è irreversibile

Es ruota che gira, palla che rimbalza

❖ **i processi naturali sono irreversibili.**

Il secondo principio

- Generalità/introduzione
- Enunciati
 - Enunciato di Lord Kelvin
 - Enunciato di Clausius
 - Enunciato di Butler
- L'entropia
 - Irreversibilità dei processi naturali
 - Enunciato assiomatico
- L'entropia come funzione di stato
 - Dimostrazione per gas ideali
 - Il ciclo di Carnot

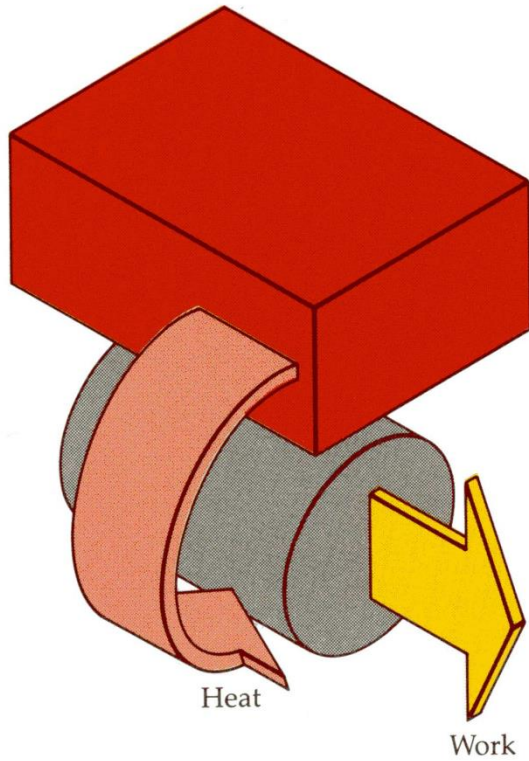
➤ Formulazione di **Butler** (generale)

“la direzione di un processo spontaneo in un sistema inanimato è tale che, in determinate circostanze, tale processo fornisce lavoro”

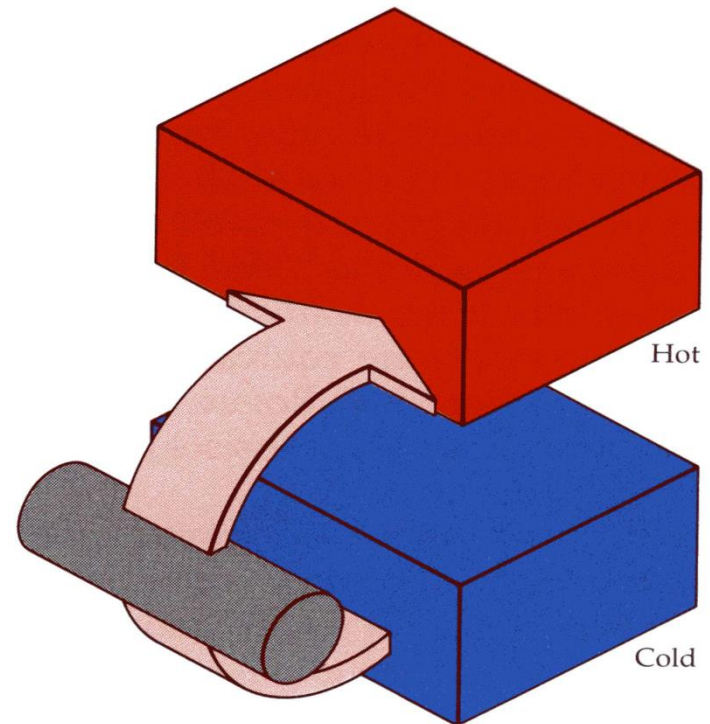
anche esprimibile così:

“un processo spontaneo in un sistema può essere rovesciato solo fornendo lavoro al sistema”.

Kelvin



Clausius



(Butler)

Il secondo principio

- Generalità/introduzione
- Enunciati
 - Enunciato di Lord Kelvin
 - Enunciato di Clausius
 - Enunciato di Butler
- L'entropia
 - Irreversibilità dei processi naturali
 - Enunciato assiomatico
- L'entropia come funzione di stato
 - Dimostrazione per gas ideali
 - Il ciclo di Carnot

PROCESSI NATURALI

UNA PROPRIETA' LI ACCOMUNA:

L'IRREVERSIBILITA'

SI PUO' MISURARE?

**Misura del
"GRADO di IRREVERSIBILITA' "
di un processo**

ENTROPIA

Misura del grado di irreversibilità.

Grandezza dotata di segno:

- **valore positivo per direzione naturale**
- **valore nullo per stato di equilibrio**
- **valore negativo per direzione innaturale**

**Deriva dalla trattazione di calore e lavoro nei Cicli Reversibili
ma ha validità generale**

Ci dà un'indicazione sulla "qualità dell'energia"

ENTROPIA

Viene definita una grandezza chiamata Entropia

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

Analogia: uno starnuto in una biblioteca o in un incrocio affollato

- **Andrò a dimostro che l'ENTROPIA è funzione di stato per i gas ideali**
- **Validità generale per ogni sistema**

Il secondo principio

- Generalità/introduzione
- Enunciati
 - Enunciato di Lord Kelvin
 - Enunciato di Clausius
 - Enunciato di Butler
- L'entropia
 - Irreversibilità dei processi naturali
 - **Enunciato assiomatico**
- L'entropia come funzione di stato
 - Dimostrazione per gas ideali
 - Il ciclo di Carnot

II PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA ENUNCIATO ASSIOMATICO

Esiste una *funzione di stato* detta **ENTROPIA (S)** tale per cui valgono le seguenti posizioni:

Processi reversibili

infinitesimi

$$\begin{cases} dS_{\text{rev}}^{\text{sist}} + dS_{\text{rev}}^{\text{amb}} = 0 \\ dS_{\text{rev}}^{\text{amb}} = - dq_{\text{qrev}}/T \end{cases}$$

finiti

$$\begin{cases} \Delta S_{\text{rev}}^{\text{sist}} + \Delta S_{\text{rev}}^{\text{amb}} = 0 \\ \Delta S_{\text{rev}}^{\text{amb}} = - \int dq_{\text{rev}}/T \end{cases}$$

Processo reversibile: trasferimento di entropia tra ambiente e sistema.

La variazione globale di Entropia è nulla.

Processi irreversibili

{	infinitesimi	{	$dS_{irr}^{sist} + dS_{irr}^{amb} > 0$ $dS_{irr}^{amb} = - \dot{d}q_{irr}/T$
	finiti	{	$\Delta S_{irr}^{sist} + \Delta S_{irr}^{amb} > 0$ $\Delta S_{irr}^{amb} = - \int \dot{d}q_{irr}/T$

Processo irreversibile (naturale, spontaneo..)

la variazione globale di Entropia è positiva.

Si ha **creazione di Entropia.**

Entropia: misura del grado di irreversibilità

Non lasciarsi confondere da scritture come dS_{rev} e dS_{irr}

E' chiaro che, essendo **l'entropia una funzione di stato**, se il sistema subisce una trasformazione che lo porta dallo stato A allo stato B, la differenza di entropia del sistema dipende solo da A e da B e non dal fatto che il processo sia stato condotto reversibilmente o irreversibilmente.

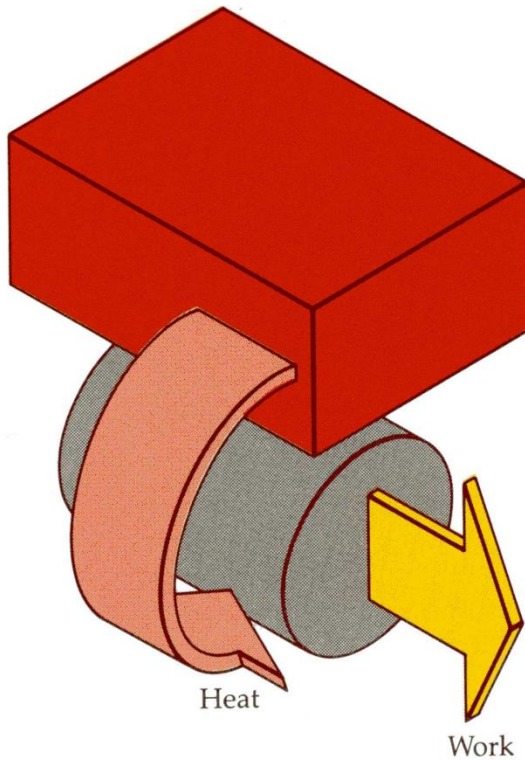
Ciò non vale, ovviamente, per dq_{rev} e dq_{irr}



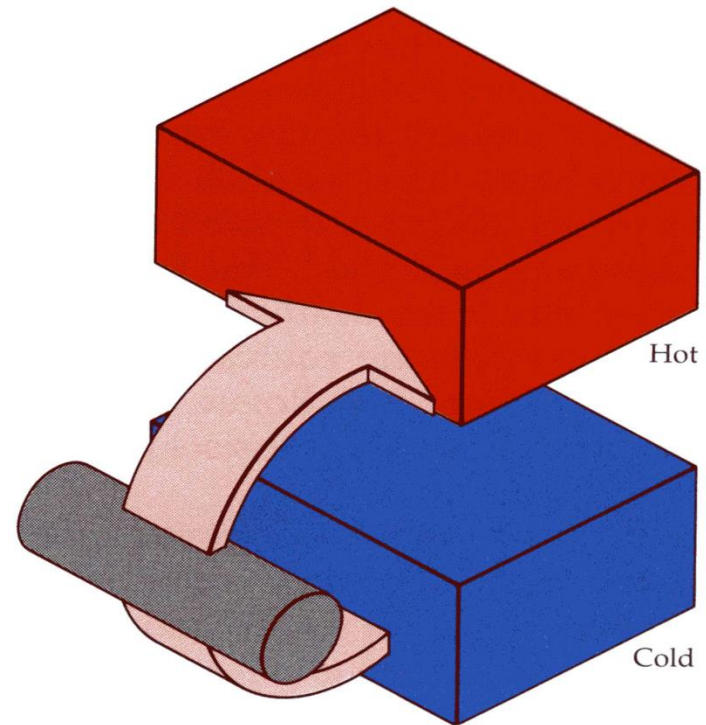
I tre enunciati del secondo principio sono equivalenti

$$\Delta S^{\text{tot}} = \Delta S_{\text{irr}}^{\text{sis}} + \Delta S_{\text{irr}}^{\text{amb}} > 0$$

Kelvin



Clausius



Il secondo principio

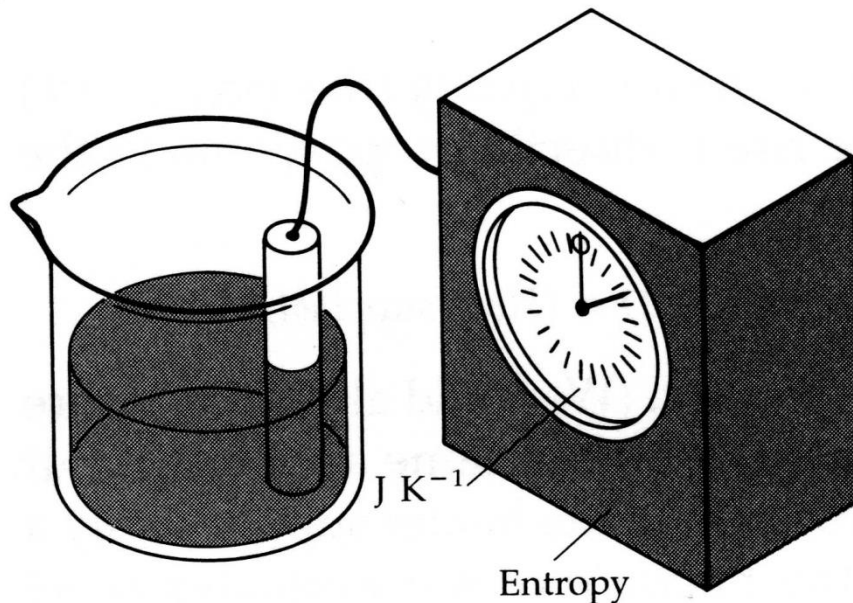
- Il ciclo di Carnot
 - Rendimento del ciclo di Carnot
 - Indipendenza dal tipo di fluido utilizzato
 - Teorema di Carnot
- Misura dell'entropia
 - Entropimetro
- Misura del ΔS per diverse trasformazioni
 - Transizioni di fase
 - Variazione di T
 - Espansione (compressione) di un gas
 - Mescolamento di due gas

Misura dell'entropia

Entropia: grandezza astratta

Cf. con temperatura: familiare perché misurabile

Strumenti ("entropimetri") in grado di misurare la variazione di entropia di un sistema.



- Sonda (termometro) a contatto con un campione
- lettore che riporta la variazione di entropia

Come si misura l'entropia?

Es. misuro ΔS quando scaldo un pezzo di metallo

Misuratore: microprocessore

- **misura la quantità di calore fornito,**
- **misura la temperatura a cui avviene lo scambio**
- **calcola ΔS**

Scambio di calore in modo estremamente controllato

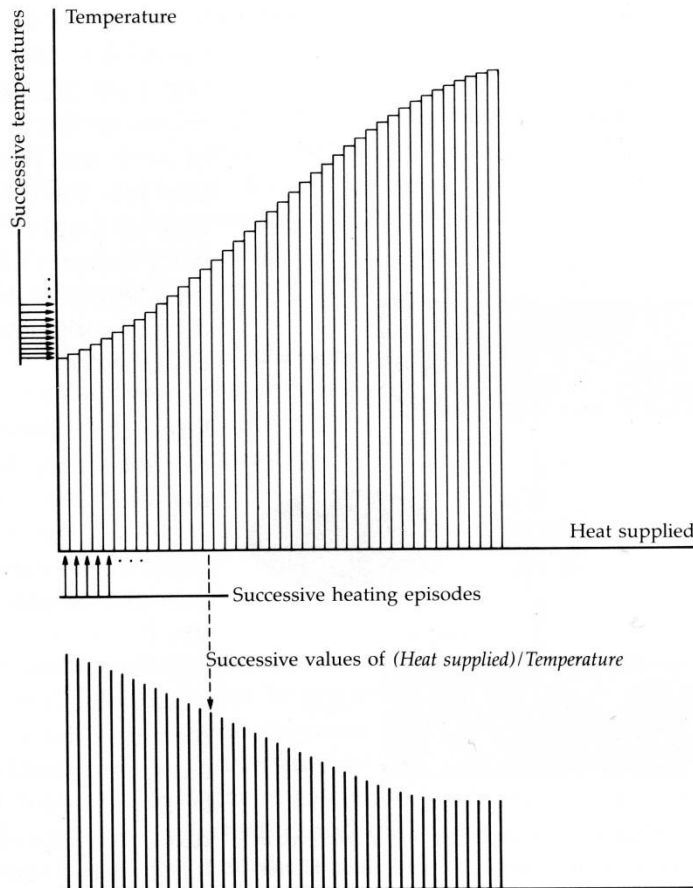
→ **quantità di calore fornito piccola (al limite infinitesima):**

→ **T del campione costante**

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

Sistema con dimensioni finite

dopo alcune somministrazioni di calore misuro ΔT



**Scambio di calore successivo ad una
T più alta**

somma dei vari contributi di dS

Integrale: ΔS

**L'entropia è una
quantità misurabile!**

Il secondo principio

- Generalità/introduzione
- Enunciati
 - Enunciato di Lord Kelvin
 - Enunciato di Clausius
 - Enunciato di Butler
- L'entropia
 - Irreversibilità dei processi naturali
 - Enunciato assiomatico
- L'entropia come funzione di stato
 - Dimostrazione per gas ideali
 - Il ciclo di Carnot

Dimostro che l'entropia è funzione di stato per un gas ideale

1) Il calore non è funzione di stato

Processo ciclico: $\oint dE = 0$

Per la 1ª legge della termodinamica:

$$dq = dE + PdV$$

Il lavoro dipende dal percorso: $\oint PdV \neq 0$

Da cui

$$\oint dq = \oint PdV \neq 0$$

Il calore dipende dal percorso: non è funzione di stato

2) l'entropia è funzione di stato per il gas ideale

Per la 1a legge della termodinamica:

$$dq = dE + PdV$$

divido per T

$$\frac{dq}{T} = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T}dV$$

Per un gas ideale $P/T = R/V$

Per un ciclo reversibile:

$$\oint \frac{dE}{T} = \oint \frac{dq_{rev}}{T} - \oint \frac{R}{V}dV$$

**E funzione di stato e T
variabile di stato**

$$\oint \frac{dE}{T} = 0$$

Secondo termine: V variabile di stato.

$$\oint \frac{R}{V} dV = \oint R d \ln V = 0$$

$$\oint \frac{dq_{rev}}{T} = 0$$

**dq_{rev}/T è un differenziale esatto, cioè è l'integrando di una
funzione di stato**

Tale funzione di stato è chiamata ENTROPIA

Funzione di stato **ENTROPIA**

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

$$\Delta S = \int \frac{dq_{rev}}{T}$$

Il suo integrale non dipende dal percorso.

**Possiamo dimostrare che l'entropia e' funzione di stato
indipendentemente dal fluido utilizzato nel ciclo
(**CARNOT**)**

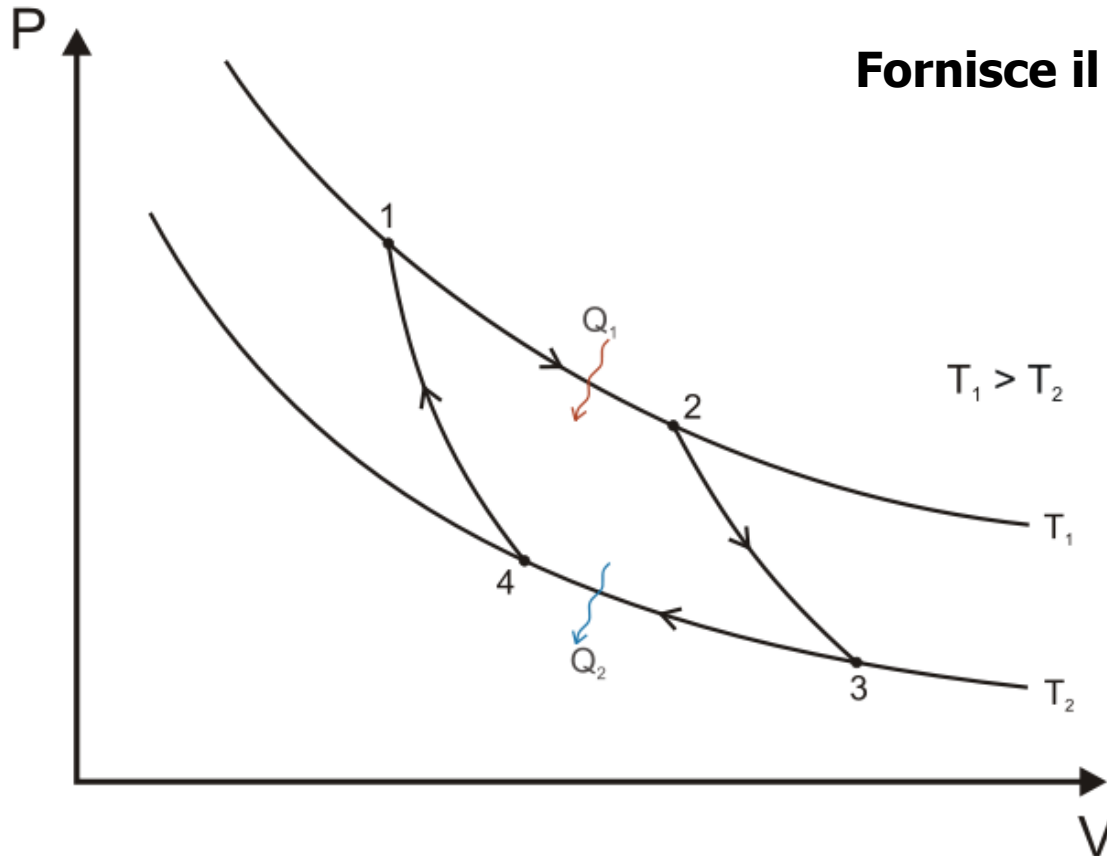
Il secondo principio

- Generalità/introduzione
- Enunciati
 - Enunciato di Lord Kelvin
 - Enunciato di Clausius
 - Enunciato di Butler
- L'entropia
 - Irreversibilità dei processi naturali
 - Enunciato assiomatico
- L'entropia come funzione di stato
 - Dimostrazione per gas ideali
 - Il ciclo di Carnot

CICLO DI CARNOT

Ciclo di Carnot

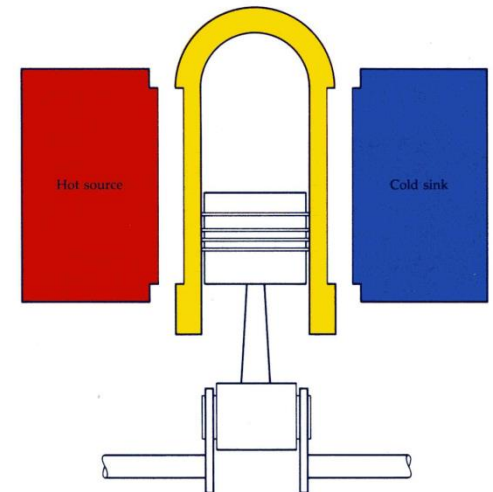
- due isoterme (12 e 34)
- due adiabatiche (23 e 41)



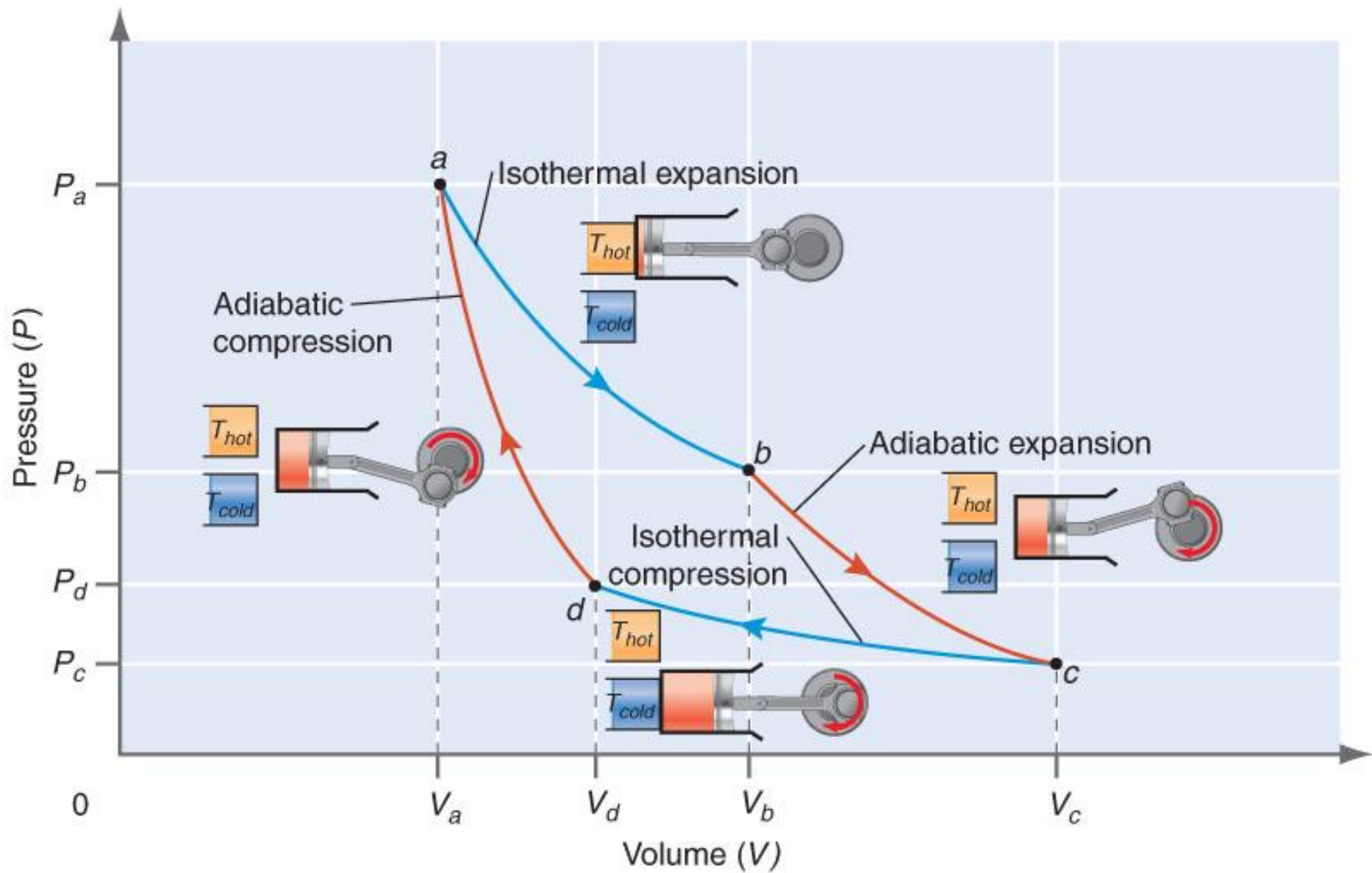
Macchina di Carnot

- ciclo reversibile tra T_h e T_c
- Non scambia calore con l'esterno a T intermedie
- Il fluido utilizzato è un gas ideale

Fornisce il massimo lavoro possibile



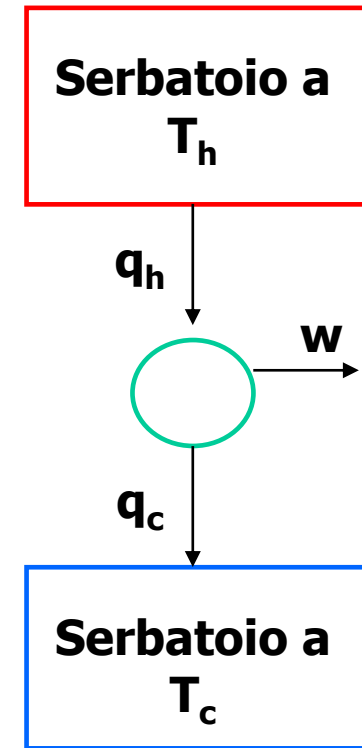
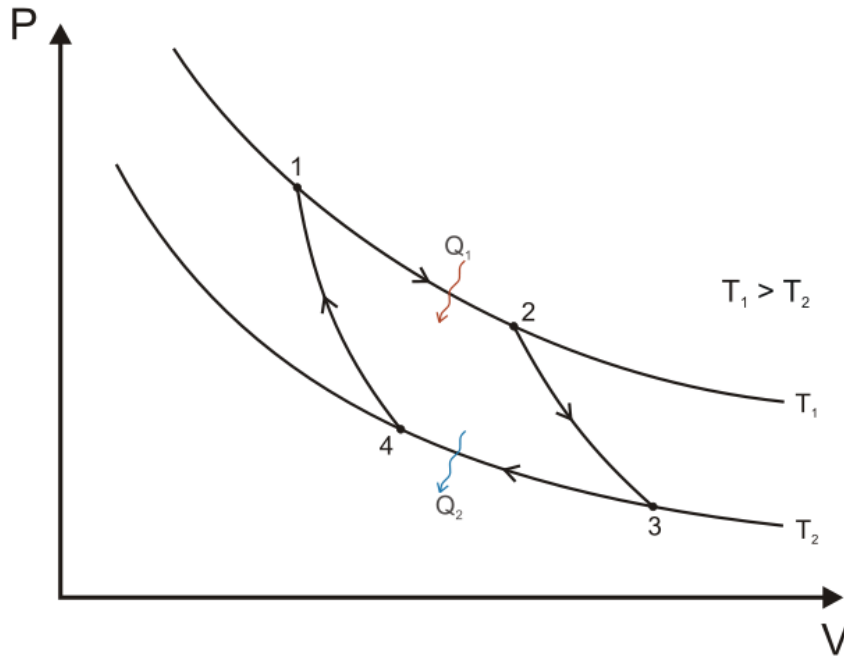
CICLO DI CARNOT



Il secondo principio

- Il ciclo di Carnot
 - Rendimento del ciclo di Carnot
 - Indipendenza dal tipo di fluido utilizzato
 - Teorema di Carnot
- Misura dell'entropia
 - Entropimetro
- Misura del ΔS per diverse trasformazioni
 - Transizioni di fase
 - Variazione di T
 - Espansione (compressione) di un gas
 - Mescolamento di due gas

1) Rendimento del ciclo di Carnot



Rendimento: rapporto tra lavoro ottenuto e calore assorbito

$$\eta = \frac{-w}{q_h}$$

-w lavoro compiuto in un ciclo
 q_h calore assorbito alla T più alta

In un ciclo: $\Delta E = 0$

$$-w = q_h + q_c$$

$$\eta = \frac{-w}{q_h}$$

Rendimento:

$$\eta = 1 + \frac{q_c}{q_h}$$

Per un gas ideale l'entropia è funzione di stato.

In un ciclo compiuto da un gas ideale $\Delta S = 0$

Per il ciclo di Carnot:

$$\oint \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{q_c}{T_c} + \frac{q_h}{T_h} = 0$$

$$\frac{q_c}{T_c} = -\frac{q_h}{T_h} \quad \Rightarrow \quad \frac{q_c}{q_h} = -\frac{T_c}{T_h} \quad \Rightarrow$$

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

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

Il rendimento di una macchina di Carnot dipende solo dalle due temperature tra cui si fa avvenire il ciclo

Ciclo reversibile: massimo rendimento

Equazione generalizzabile a cicli che usino qualsiasi sostanza, purchè non venga scambiato calore con l'esterno a T intermedie tra T_h e T_c .

Il secondo principio

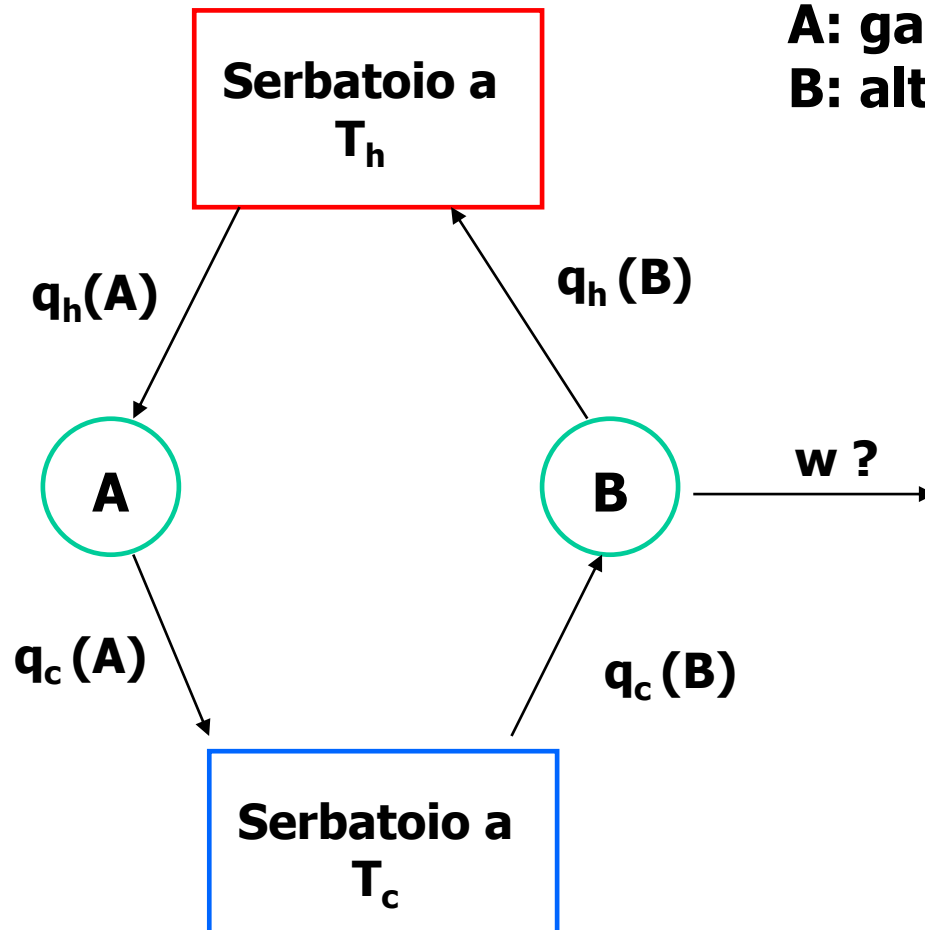
- Il ciclo di Carnot
 - Rendimento del ciclo di Carnot
 - Indipendenza dal tipo di fluido utilizzato
 - Teorema di Carnot
- Misura dell'entropia
 - Entropimetro
- Misura del ΔS per diverse trasformazioni
 - Transizioni di fase
 - Variazione di T
 - Espansione (compressione) di un gas
 - Mescolamento di due gas

2) Rendimento del ciclo di Carnot e natura della sostanza utilizzata

Accoppiamento di due macchine di Carnot

$$T_h > T_c$$

Comportamento reversibile



A: gas ideale, macchina termica
B: altro fluido, ciclo inverso:
"frigorifero"

Pongo $q_h(A) = -q_h(B)$

Quindi a T_h : $q_h = 0$

Per ogni ciclo (1° principio):

$$-w = q_c(B) + q_c(A)$$

con $q_c(A) < 0$ e $q_c(B) > 0$

$w < 0$ la coppia A-B compie lavoro

ottengo lavoro prelevando calore da una sola sorgente, T_c

$w > 0$ forniamo lavoro alla coppia di macchine

potrei invertire il ciclo della coppia A-B per produrre lavoro

Moto perpetuo di seconda specie

Quindi:

$$\mathbf{w = 0}$$

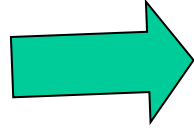
$$\mathbf{- w = q_2 (B) + q_2 (A)}$$

Ciò è vero se :

$$\mathbf{q_c (B) + q_c (A) = 0 \quad \text{ovvero} \quad q_c (B) = - q_c (A)}$$

e

$$\mathbf{q_h (B) + q_h (A) = 0 \quad \text{ovvero} \quad q_h (B) = - q_h (A)}$$


$$\frac{q_h (A)}{q_c (A)} = \frac{q_h (B)}{q_c (B)}$$

TEOREMA DI CARNOT

Il rendimento di tutte le macchine termiche reversibili operanti tra le stesse temperature (senza scambi termici a T intermedie) è lo stesso indipendentemente dal fluido utilizzato per il ciclo

$$\eta = 1 + \frac{q_c}{q_h}$$

TEOREMA DI CARNOT

Per ogni tipo di fluido:

$$\eta = 1 + \frac{q_c}{q_h}$$

Per i gas ideali:

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

Quindi:

$$\frac{q_c}{q_h} = -\frac{T_c}{T_h} \quad \text{e} \quad \frac{q_c}{T_c} = -\frac{q_h}{T_h}$$

$$\frac{q_c}{T_c} + \frac{q_h}{T_h} = 0 \quad \longrightarrow \quad \oint \frac{q_{rev}}{T} = 0$$

Entropia funzione di stato per ogni tipo di fluido

Estendibile a qualsiasi tipo di processo

Il secondo principio

- Il ciclo di Carnot
 - Rendimento del ciclo di Carnot
 - Indipendenza dal tipo di fluido utilizzato
 - Teorema di Carnot
- Misura dell'entropia
 - Entropimetro
- Misura del ΔS per diverse trasformazioni
 - Transizioni di fase
 - Variazione di T
 - Espansione (compressione) di un gas
 - Mescolamento di due gas

CALCOLO di ΔS per processi reversibili

Posso misurare ΔS per un sistema dal calore scambiato con l'ambiente per processi reversibili.

calore assorbito dal sistema: $+q$

calore assorbito dall'ambiente: $-q$.

variazione totale di Entropia per processo reversibile :

$$\Delta S + \Delta S_{amb} = \Delta S - \frac{q}{T} = 0 \quad \text{da cui} \quad \Delta S = \frac{q}{T}$$

NB: ho calcolato la variazione di entropia per processi infinitesimi dal calore scambiato con l'ambiente, ma S è funzione di stato, il suo valore non dipende dal percorso!

Il secondo principio

- Il ciclo di Carnot
 - Rendimento del ciclo di Carnot
 - Indipendenza dal tipo di fluido utilizzato
 - Teorema di Carnot
- Misura dell'entropia
 - Entropimetro
- Misura del ΔS per diverse trasformazioni
 - Transizioni di fase
 - Variazione di T
 - Espansione (compressione) di un gas
 - Mescolamento di due gas

ΔS per CAMBIAMENTI DI FASE

Es: processo di vaporizzazione

$p = \text{cost: } q = \Delta H$

$$\Delta S_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} / T$$

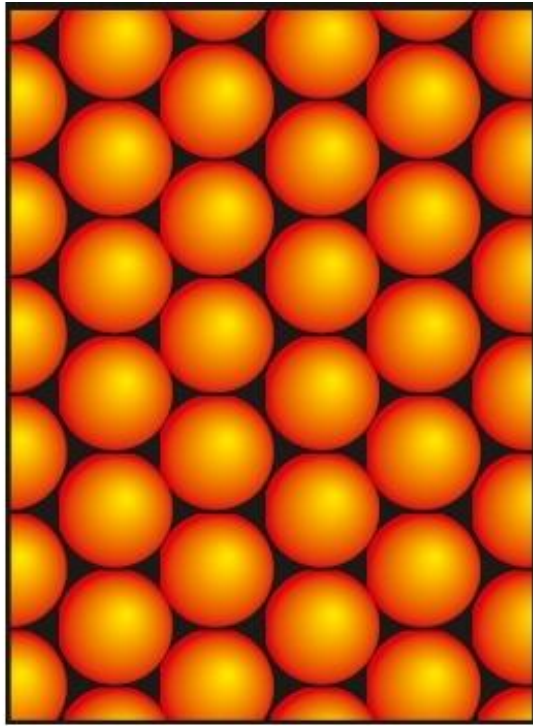


$$\Delta H_{\text{vap}} = 40.670 \text{ J mol}^{-1}$$

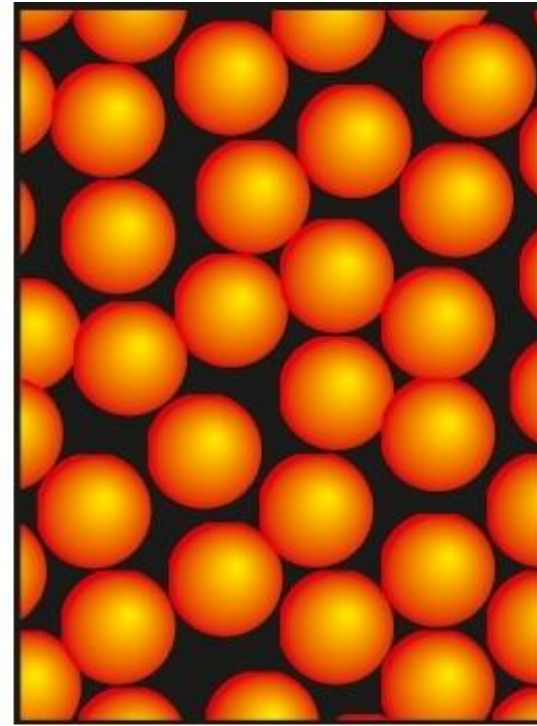
a 100 °C:

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{40.670 \text{ J mol}^{-1}}{373,2 \text{ K}} = 109,0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

NB: L'entropia del vapore d'H₂O è maggiore dell'entropia di H₂O_{liq}.



(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.

Il secondo principio

- Il ciclo di Carnot
 - Rendimento del ciclo di Carnot
 - Indipendenza dal tipo di fluido utilizzato
 - Teorema di Carnot
- Misura dell'entropia
 - Entropimetro
- Misura del ΔS per diverse trasformazioni
 - Transizioni di fase
 - Variazione di T
 - Espansione (compressione) di un gas
 - Mescolamento di due gas

ΔS per VARIAZIONI DI TEMPERATURA

Variazione infinitesima

- **dT legato a dq attraverso il calore specifico**
- **$p = \text{cost}$: $dq = dH \rightarrow dq = C_p dT$**

$$dS = C_p dT / T$$

Variazione finita:

$$S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}$$

- Per ΔT non troppo grandi: C_p costante

$$S_{T_2} - S_{T_1} = C_P \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$S_{T_1} - S_{T_2} = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

C_p positivo

un aumento di temperatura è sempre accompagnato da aumento di entropia.

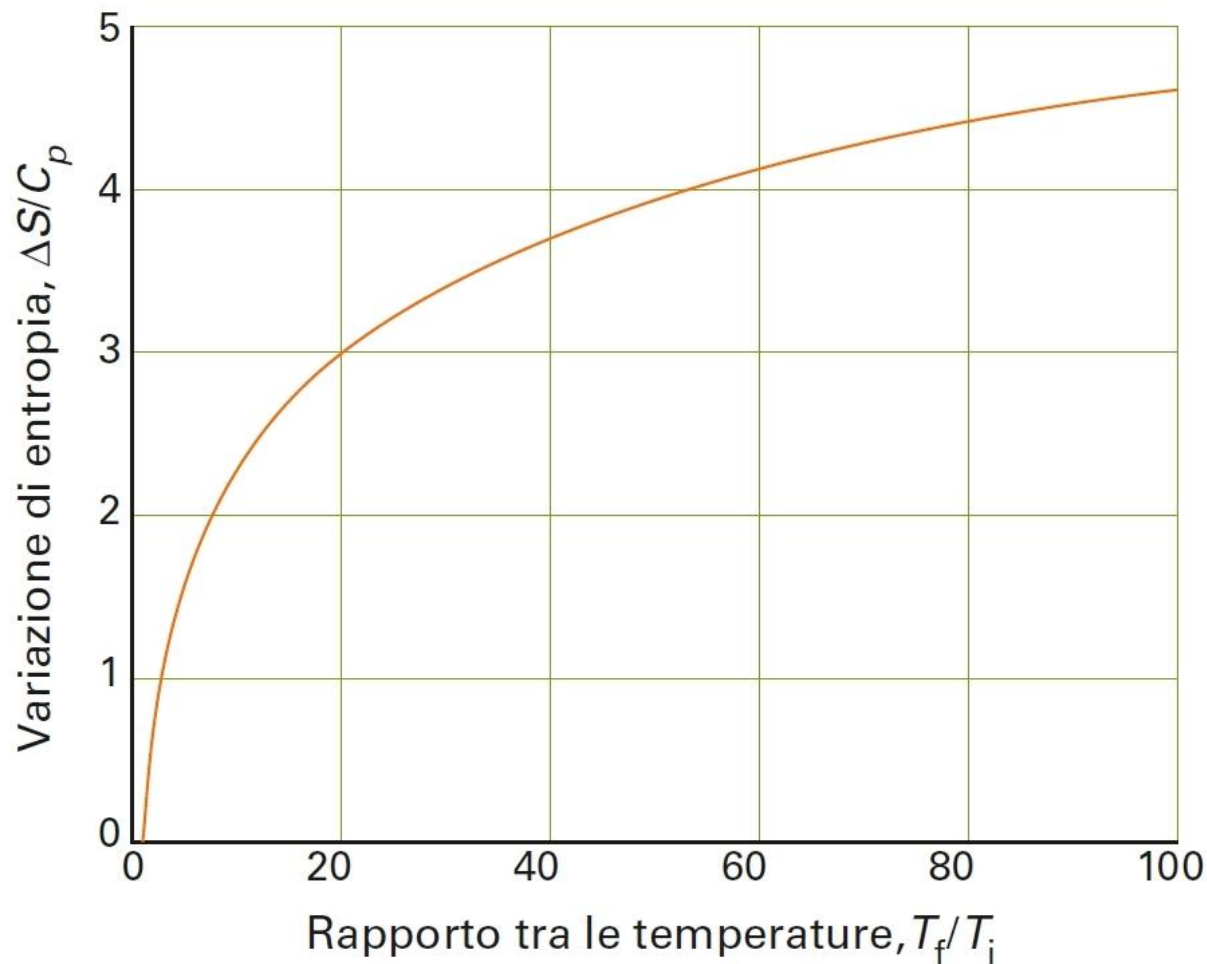


Figura 2 L'entropia di un campione che presenta una capacità termica indipendente dalla temperatura, come un gas perfetto monoatomico, aumenta in modo logaritmico (come $\ln T$) quando si verifica un aumento di temperatura. L'aumento è proporzionale alla capacità termica del campione.

Il secondo principio

- Il ciclo di Carnot
 - Rendimento del ciclo di Carnot
 - Indipendenza dal tipo di fluido utilizzato
 - Teorema di Carnot
- Misura dell'entropia
 - Entropimetro
- Misura del ΔS per diverse trasformazioni
 - Transizioni di fase
 - Variazione di T
 - Espansione (compressione) di un gas
 - Mescolamento di due gas

ΔS per ESPANSIONE ISOTERMICA DI UN GAS

Espansione reversibile di n moli di gas da V_1 a V_2 .

Incremento infinitesimo di volume: $w = - PdV$.

Gas ideale a $T = \text{cost}$ $dE = 0$, $q = PdV$

$$dS = \frac{PdV}{T}$$

gas ideali: $PV = nRT$

$$dS = \frac{nRT}{V} \frac{dV}{T} = nR \frac{dV}{V}$$

Variazione finita

$$\Delta S = \int_{S_1}^{S_2} dS = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

L'entropia aumenta all'aumentare del volume.

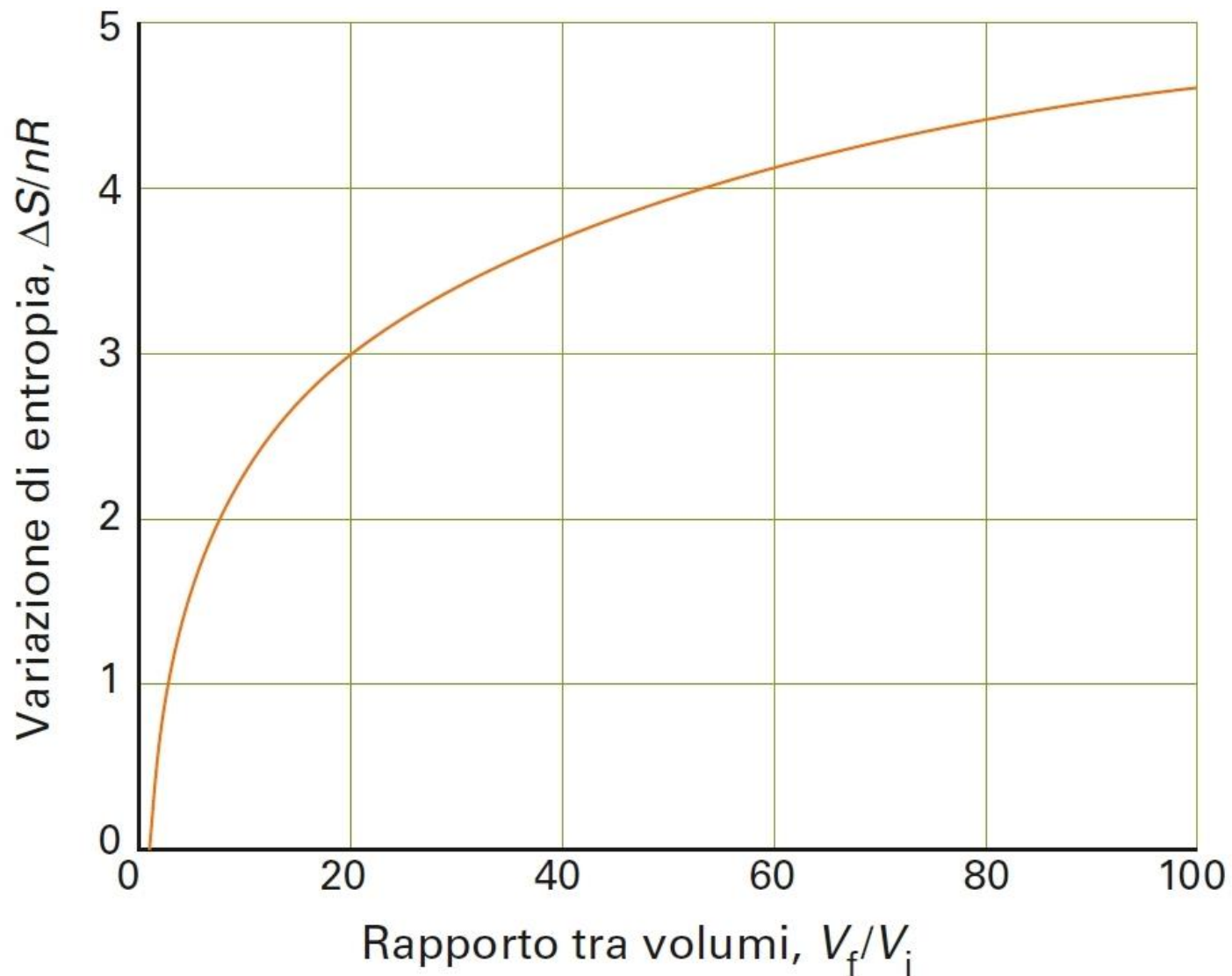


Figura 1 L'entropia di un gas perfetto aumenta in modo logaritmico (come $\ln V$) all'aumentare del volume.

Il secondo principio

- Il ciclo di Carnot
 - Rendimento del ciclo di Carnot
 - Indipendenza dal tipo di fluido utilizzato
 - Teorema di Carnot
- Misura dell'entropia
 - Entropimetro
- Misura del ΔS per diverse trasformazioni
 - Transizioni di fase
 - Variazione di T
 - Espansione (compressione) di un gas
 - Mescolamento di due gas

ΔS per MESCOLOAMENTO DI DUE GAS

- n_A moli di gas **A** nel comparto V_A
- n_B moli di gas **B** nel comparto V_B
- P e T cost

Rimuovo il setto: espansione di **A e **B** ad occupare $V_A + V_B$.**

$$\Delta S = n_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + n_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B}$$

Gas ideale: $V = n RT / P$

$$\Delta S = n_A R \ln \frac{n_A + n_B}{n_A} + n_B R \ln \frac{n_A + n_B}{n_B}$$

Utilizziamo le frazioni molari

$$\chi_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \chi_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

$$\Delta S = -R (n_A \ln \chi_A + n_B \ln \chi_B)$$

Per 1 mole: divido per $n_A + n_B$

$$\Delta S_m = -R (\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B)$$

- $\Delta S > 0$
- $S_{\text{mix}} > S_{\text{comp}}$

L'entropia

- Interpretazione molecolare
 - Probabilità
 - Equazione di Boltzmann
 - Esempi
- Il terzo principio della termodinamica
 - L'entropia assoluta
 - L'entropia standard S°
- ΔS_{tot} per determinare la spontaneità di reazioni chimiche

INTERPRETAZIONE MOLECOLARE DELL'ENTROPIA



"Cleaning goes against entropy
and the natural order."

L'entropia

- Interpretazione molecolare
 - Probabilità
 - Equazione di Boltzmann
 - Esempi
- Il terzo principio della termodinamica
 - L'entropia assoluta
 - L'entropia standard S°
- ΔS_{tot} per determinare la spontaneità di reazioni chimiche

INTERPRETAZIONE MOLECOLARE DELL'ENTROPIA

- ❖ Perchè una sostanza ha una entropia maggiore (o minore) di un'altra sostanza?
- ❖ Perché un vapore ha entropia maggiore del liquido col quale è in equilibrio?
- ❖ etc etc

Relazione con la struttura molecolare?

Proprietà che aumenta quando il sistema si muove spontaneamente verso una posizione di equilibrio.

PROBABILITA'

Stato di equilibrio: stato più probabile.

Hip: connessione tra entropia e probabilità.

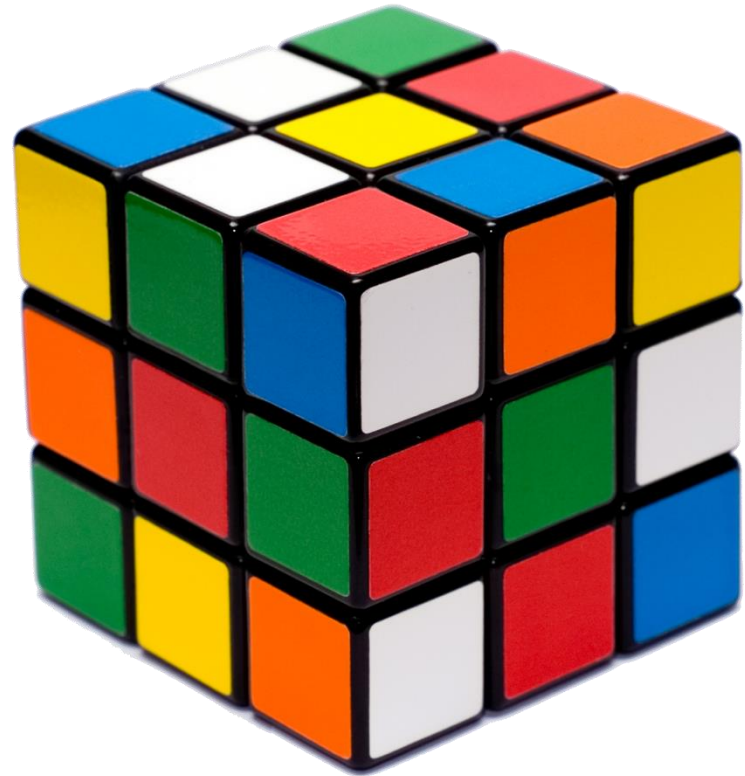
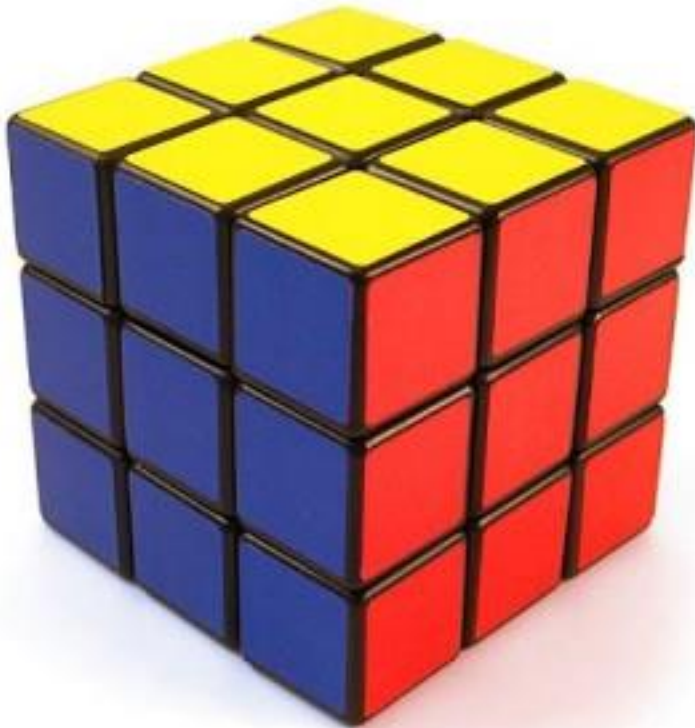
Analisi quantitativa della probabilità

- Es: **4 monete** (analogia con **sistema molecolare e suoi statu quantici permessi**)
- Per ogni moneta: stessa probabilità per **Testa** o **Croce**
- **n° di disposizioni che realizzano un determinato arrangiamento**

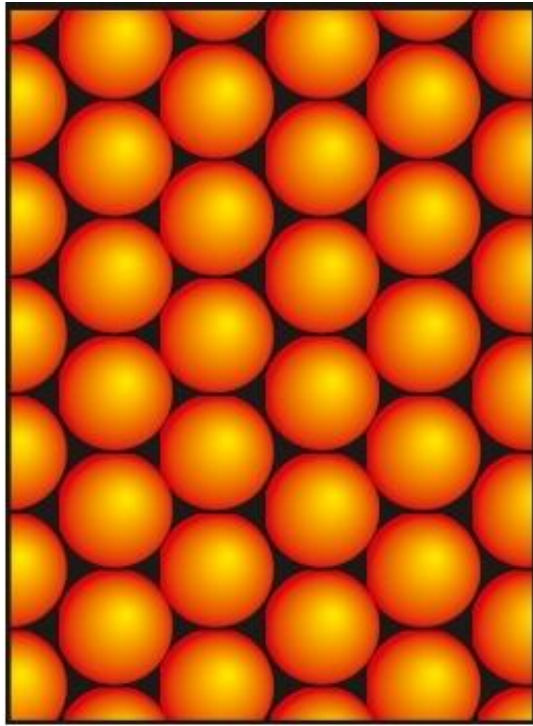
Descrizione		n° disposizioni possibili
4T	0C	1
3T	1C	4
2T	2C	6
1T	3C	4
0T	4C	1

La maggiore probabilità dell'arrangiamento **2T2C**:
un numero maggiore di possibilità per realizzarlo.

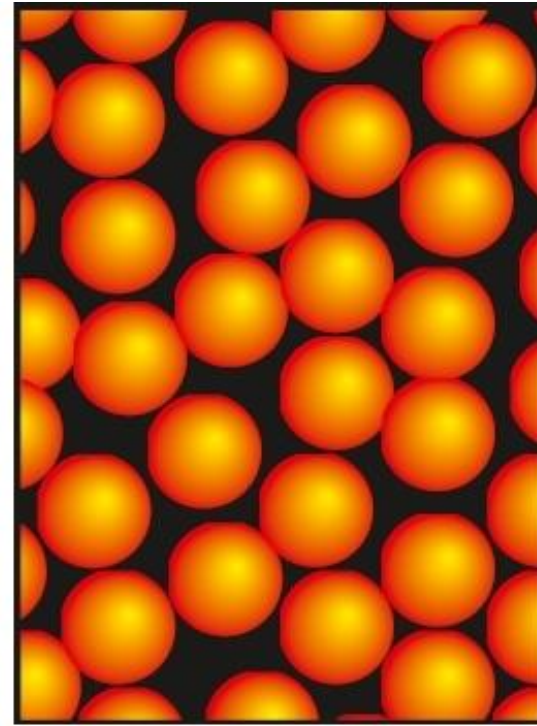
Il cubo di Rubik



Permutazioni possibili: $\sim 4.33 \cdot 10^{19}$



(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.

SISTEMA CHIMICO (approccio microscopico):

La probabilità che si realizzi un determinato **stato quantico** è associata al **n° di modi** attraverso cui tale stato può essere realizzato.

- Stati quantici permessi (livelli energetici)
- Popolazione dei livelli

Probabilità associata ad uno specifico **stato** determinata dal **n° di modi in cui le molecole possono occupare i vari stati quantici**

- Numero di molecole elevato (N Avogadro)
- Stati quantici associati ai **gradi di libertà** (traslazionali, rotazionali, vibrazionali, ...) del sistema.

Ad uno **specifico stato** del sistema corrispondono **moltissimi** **arrangiamenti possibili delle molecole**

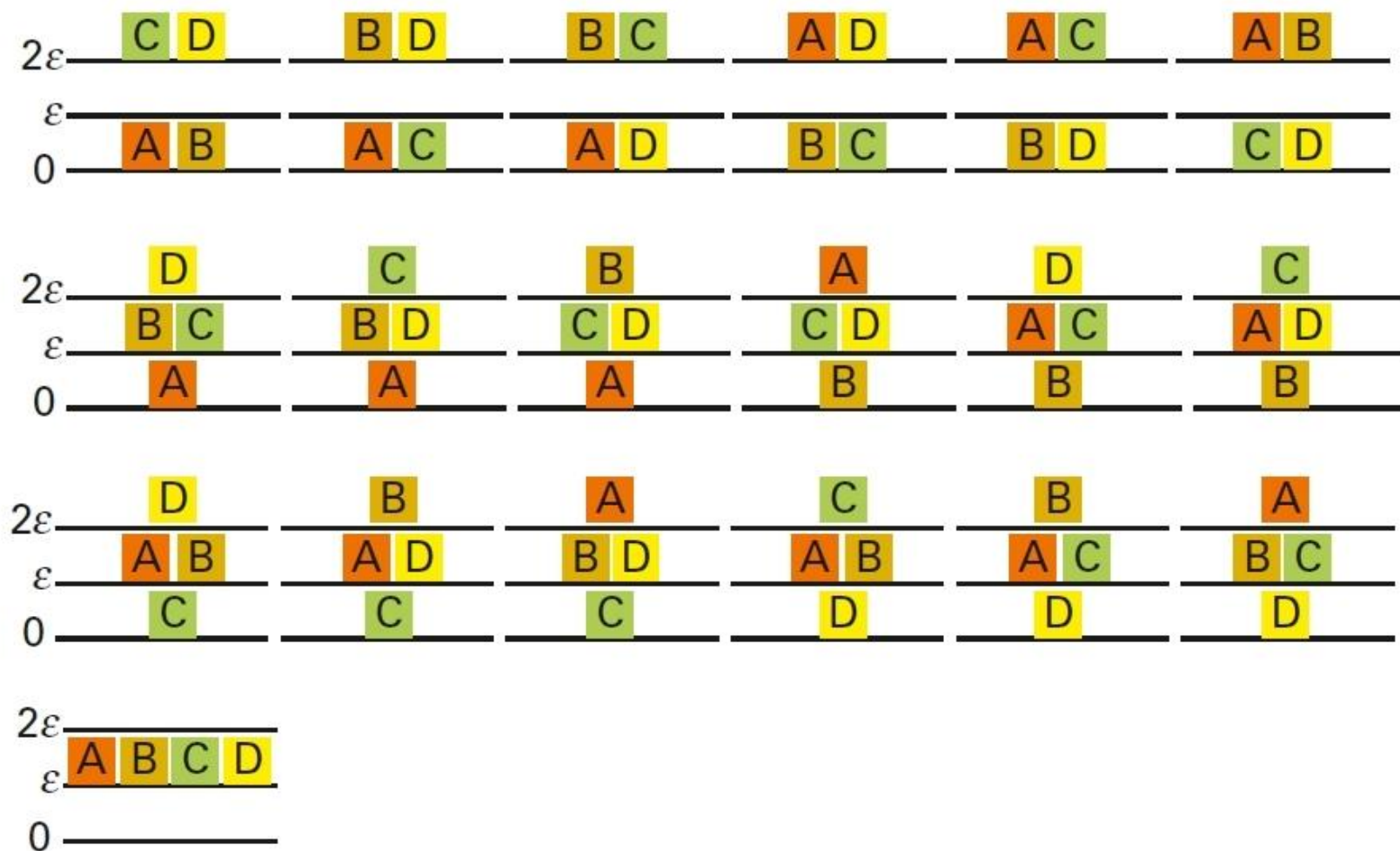


Figura 3 Le 19 configurazioni per quattro molecole (rappresentate dai blocchi) in un sistema con tre livelli di energia e un'energia totale pari a 4ϵ .

L'entropia

- Interpretazione molecolare
 - Probabilità
 - Equazione di Boltzmann
 - Esempi
- Il terzo principio della termodinamica
 - L'entropia assoluta
 - L'entropia standard S°
- ΔS_{tot} per determinare la spontaneità di reazioni chimiche

L'equazione di Boltzmann



Ludwig Boltzmann 1844-1906

Relazione tra ENTROPIA e PROBABILITA' (EQZ di BOLTZMANN)

Relazione proposta:

$$S = k \ln W + B$$

W: probabilità, **k e B** costanti. **B = 0** nella maggior parte dei casi

Forma logaritmica:

entropie additive

Probabilità di n eventi: prodotto delle probabilità dei singoli eventi

Interpretazione molecolare dell' Entropia

❖ **facilmente accessibile**

❖ **quantitativa**

Stato termodinamico a maggiore entropia:

Stato con maggior numero di stati quantici → maggiore n° di modi per realizzarlo → maggiore probabilità

Concetto di disordine NON GENERICO

Entropia collegata alla distribuzione molecolare tra i livelli energetici ad esse accessibili

Entropia legata all'organizzazione a livello molecolare

Es: cf gas, liquidi e solidi

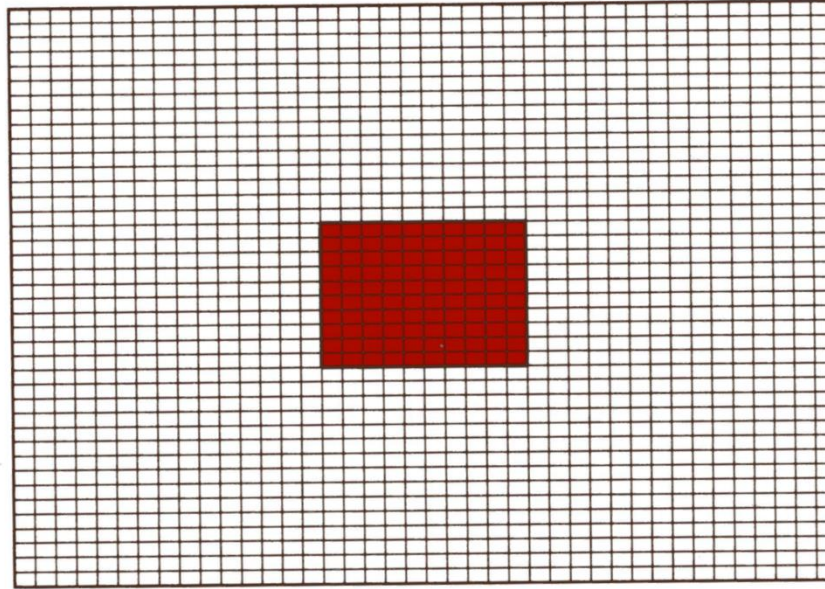
Es: proteine: dimensione e struttura organizzata

L'entropia

- Interpretazione molecolare
 - Probabilità
 - Equazione di Boltzmann
 - Esempi di calcolo di S
- Il terzo principio della termodinamica
 - L'entropia assoluta
 - L'entropia standard S°
- ΔS_{tot} per determinare la spontaneità di reazioni chimiche

Esempio: Sistema chimico composto da 100 atomi (o molecole).

Atomi in configurazione ON (rosso) o OFF (bianco), es. alta o bassa energia



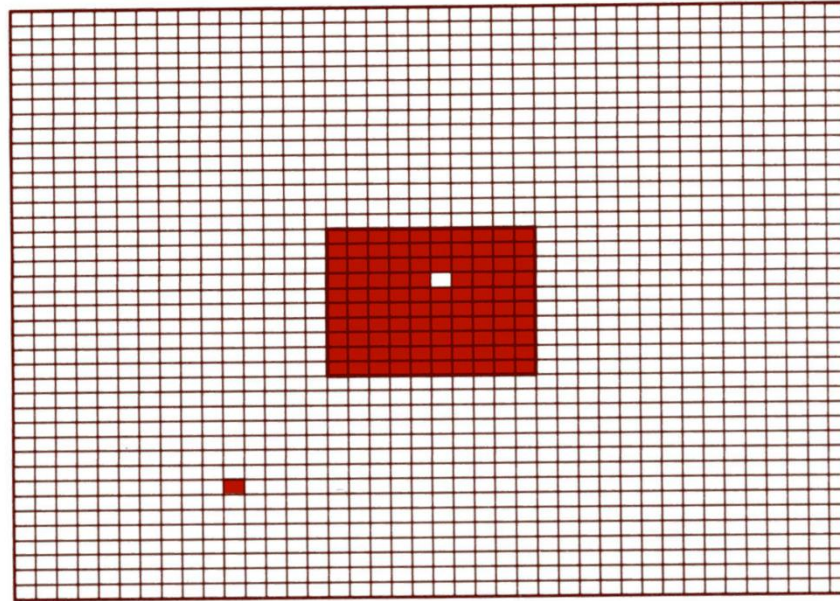
Quanti modi ho di riarrangiare/spostare gli atomi all'interno del sistema 1 senza che un osservatore esterno se ne accorga?

$$W = 1$$

$$S = \ln W = \ln 1 = 0$$

Sposto un atomo in ON dal sistema 1 al 2. Rimane un atomo in OFF

Cf: trasferimento di energia, nuovo stato termodinamico

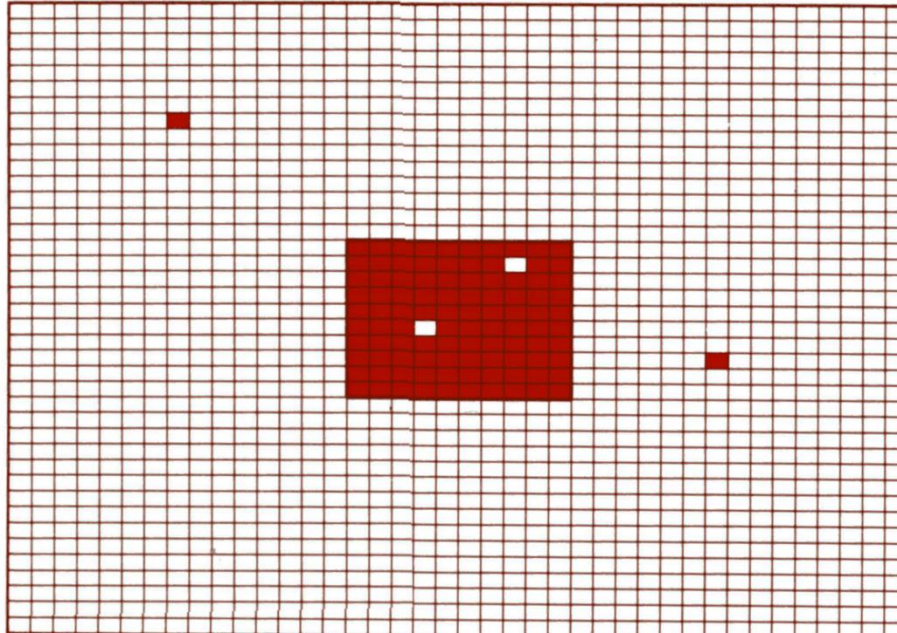


Lo stato di equilibrio è associato a 100 stati quantici equivalenti

$$S = \ln W = \ln 100 = 4.61 \quad \text{Aumento di entropia!}$$

Sposto un secondo atomo in ON dal sistema 1 al sistema 2.

Ho 100 posizioni diverse per il primo atomo in OFF e 99 per il secondo.



Numero possibile di configurazioni equivalenti:

$$W = 100 \times 99 / 2 = 4950$$

$$S = \ln W = \ln 4950 = 8.51$$

L'entropia

- Interpretazione molecolare
 - Probabilità
 - Equazione di Boltzmann
 - Esempi di calcolo di S
- Il terzo principio della termodinamica
 - L'entropia assoluta
 - L'entropia standard S°
- ΔS_{tot} per determinare la spontaneità di reazioni chimiche

TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

ENTROPIA ASSOLUTA

calcolo delle **entropie assolute**.

Se a 0 K cessano tutti i moti atomici, ogni sostanza perfettamente cristallina dovrebbe avere ENTROPIA ZERO.

$$S = k \ln W + B$$

Lo zero Assoluto non è raggiungibile: postulato della termodinamica

Minima T ottenuta sperimentalmente: $2 \cdot 10^{-7}$ K

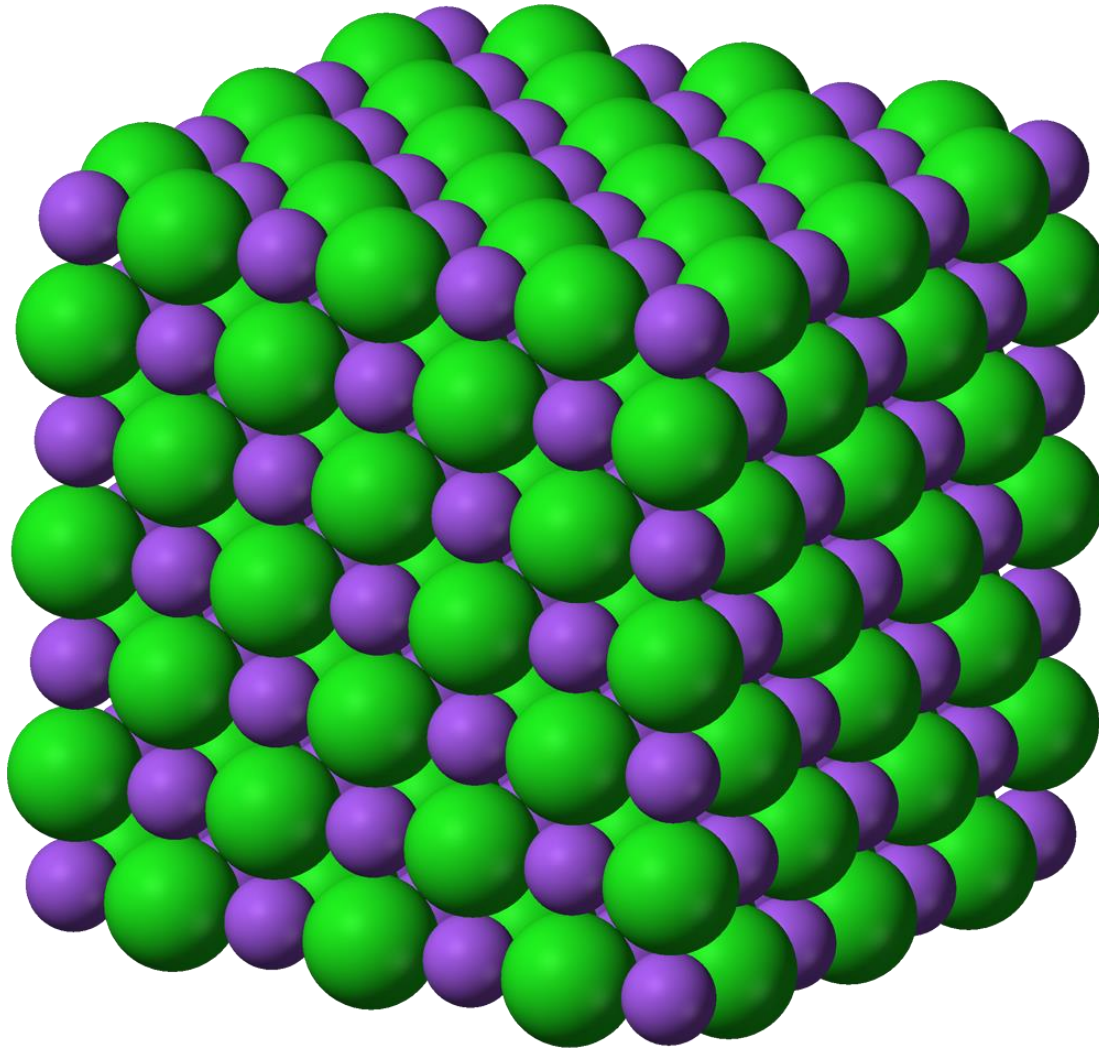
Conseguenza del fatto che **non esiste una sorgente a temperatura minore** in cui dovrebbero fluire gli ultimi residui di energia termica.

Formulazione del III principio (Lewis e Randall):

❖ Se l'entropia di ogni **elemento allo stato cristallino** viene assunta uguale a zero alla temperatura dello zero assoluto, ogni sostanza ha un'entropia positiva finita;

❖ tale entropia può diventare uguale a zero allo zero assoluto, e lo diventa effettivamente se la sostanza è un **cristallo perfetto**

Cristallo perfetto

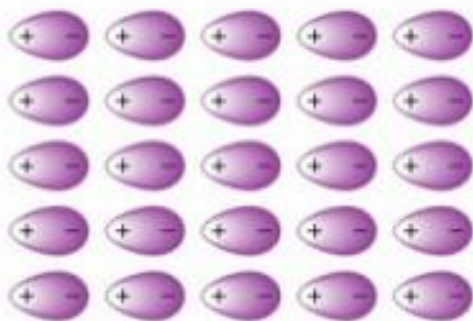




Pure Perfect Crystal:

A pure perfect crystal is one in which every molecule is identical

Entropy can become zero.



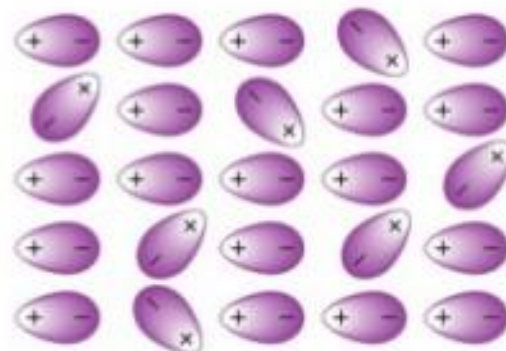
(a)



Non Pure Crystal:

A pure perfect crystal is one in which every molecule is not identical

Entropy cannot become zero.



(b)

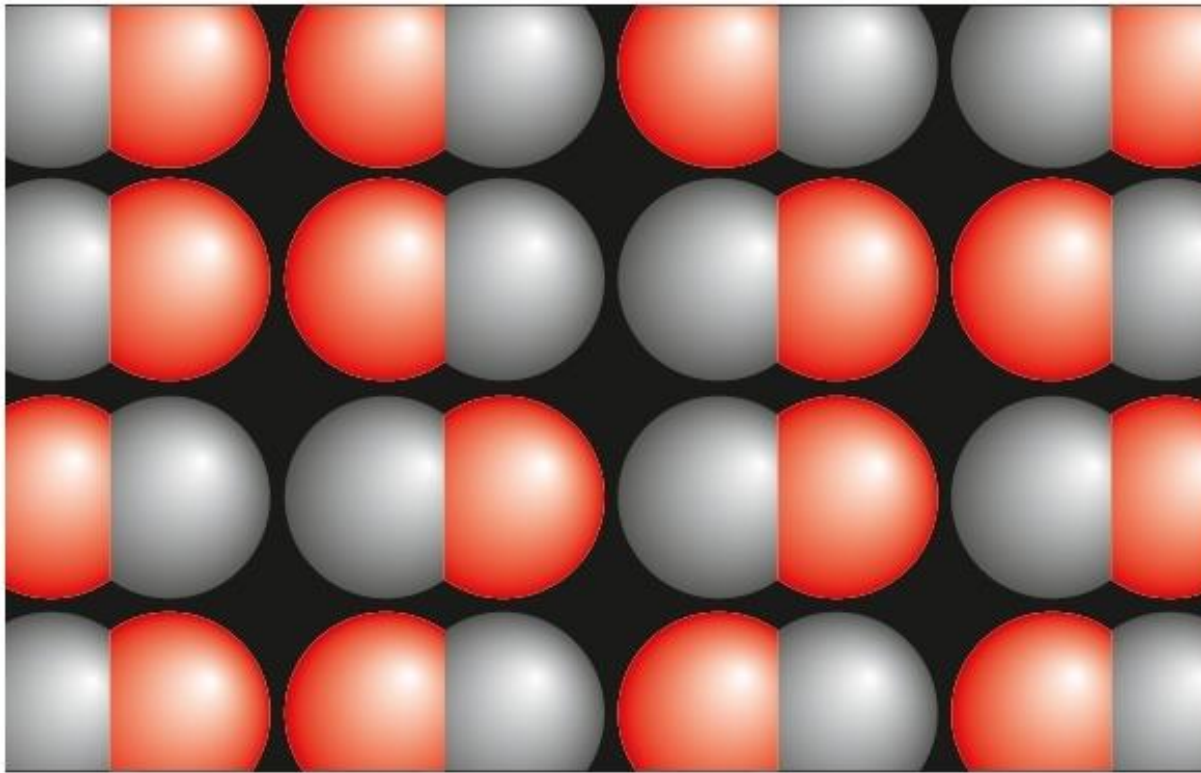
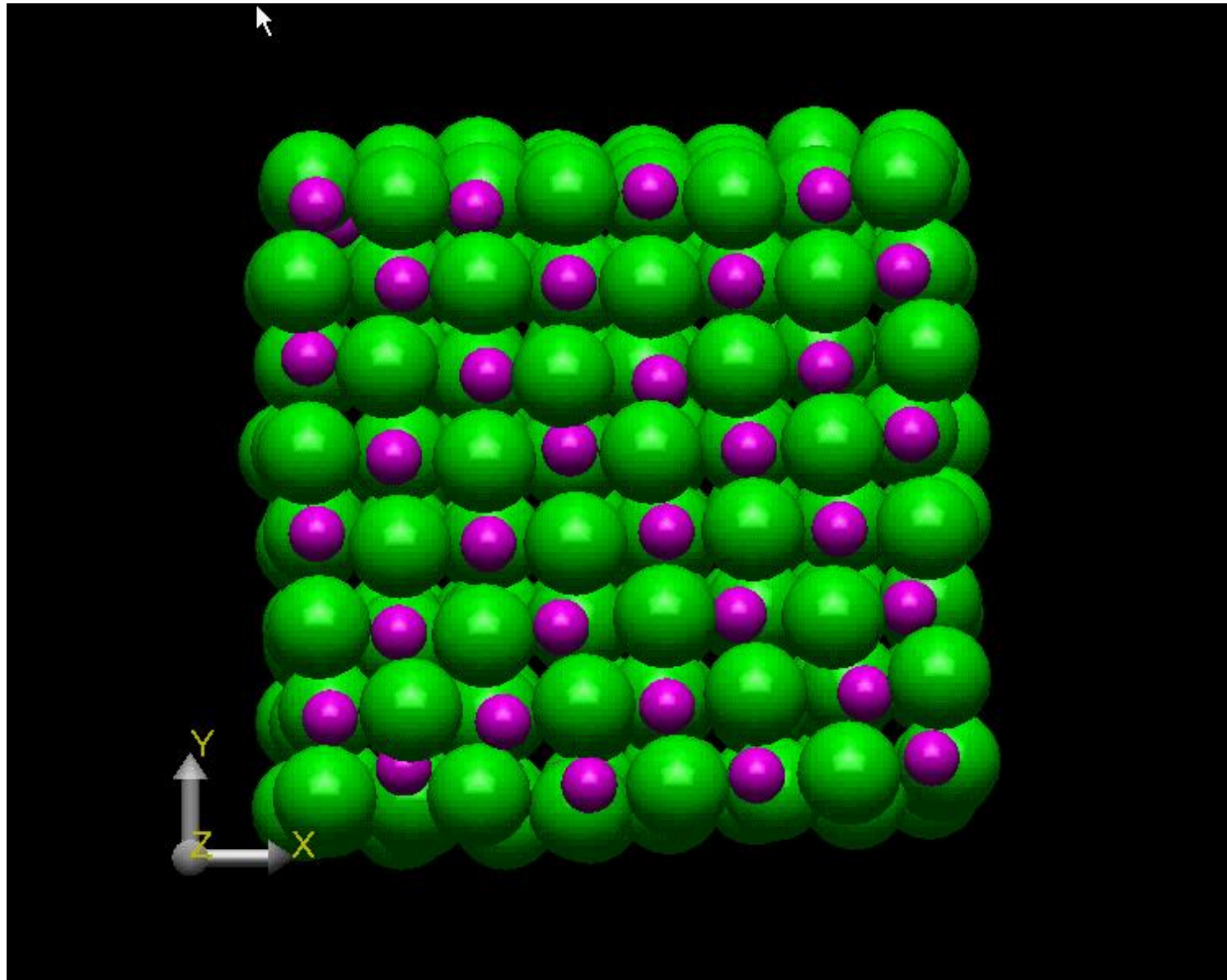


Figura 6 Il disordine posizionale di una sostanza tiene conto dell'entropia residua di una molecola che può adottare uno di due orientamenti possibili a $T = 0$ (in questo caso, CO). Se nel campione ci sono N molecole, esistono $2N$ configurazioni possibili con la stessa energia.

Effetto della T: perché devo raggiungere 0 K per avere $S=0$?



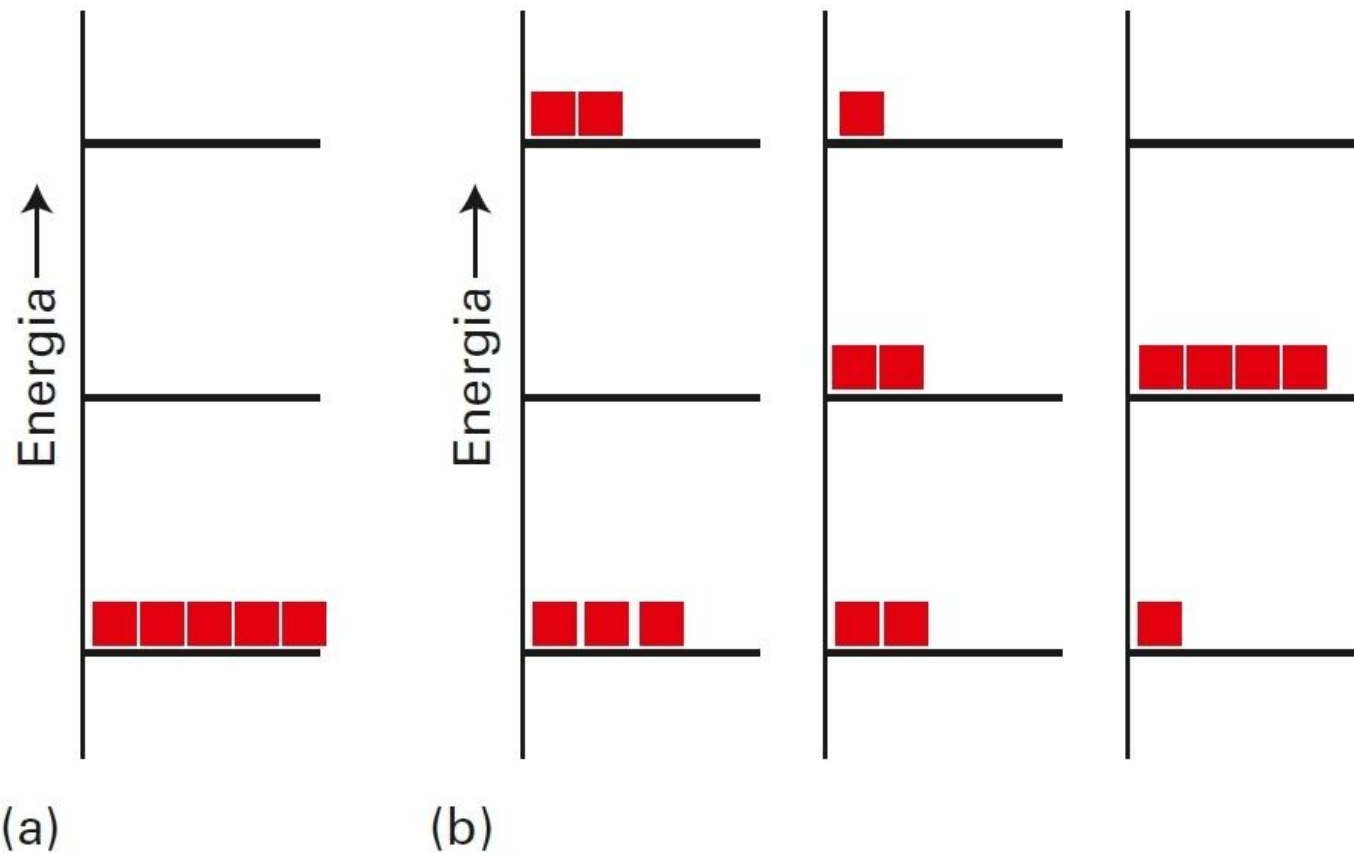


Figura 5 La configurazione delle molecole nei livelli energetici disponibili determina il valore dell'entropia statistica. (a) A $T = 0$, è possibile solo una disposizione: tutte le molecole devono stare nello stato di energia più basso. (b) Quando $T > 0$ diverse configurazioni possono corrispondere alla stessa energia totale. In questo semplice caso, $W = 3$.

L'entropia

- Interpretazione molecolare
 - Probabilità
 - Equazione di Boltzmann
 - Esempi
- Il terzo principio della termodinamica
 - L'entropia assoluta
 - L'entropia standard S°
- ΔS_{tot} per determinare la spontaneità di reazioni chimiche

Calcolo di S° : entropia standard

Calcolo ΔS di un campione tra 0 K e T

Fornisco calore in quantità infinitesime di calore

processo reversibile,

dq = calore trasferito dal serbatoio al campione

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

$$S_T - S_{T=0} = \int_{T=0}^{T=T} \frac{dq_{rev}}{T}$$

$$S_T = S_{T=0} + \int_{T=0}^{T=T} \frac{dq_{rev}}{T}$$

III Principio: $S_{T=0} = 0$

$$S_T = \int_{T=0}^{T=T} \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

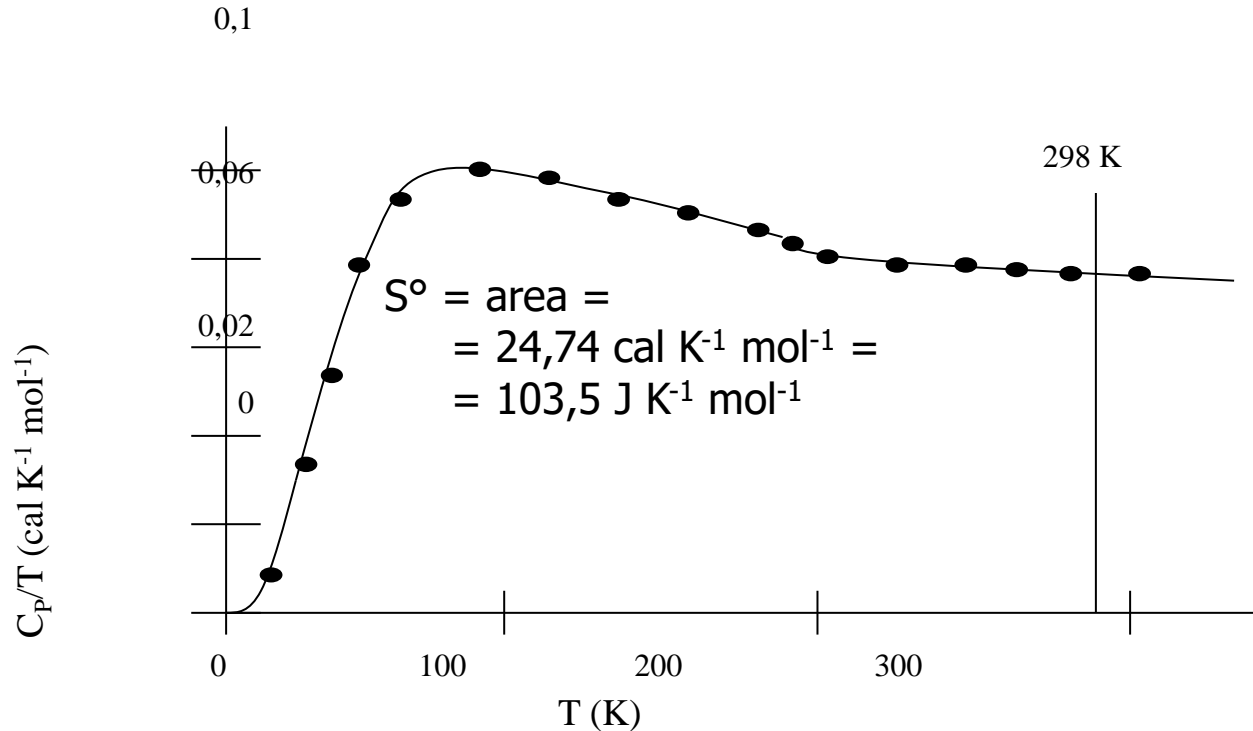
Per 1 mole di campione a $P = \text{cost}$, $dq_{\text{rev}} = dH = C_p dT$

$$S_T = \int_{T=0}^{T=T} \frac{C_p dT}{T}$$

Per calcolare S° è necessario disporre di dati calorimetrici sui calori specifici e sui calori di transizioni di fase.

Integrazione grafica per ottenere S° della glicina (25°C):

Devo conoscere i valori di C_p a varie T.



**T più basse a cui si misura C_p : 15 K (H₂ liq) o 4 K (He liq),
estrapolazione allo zero assoluto**

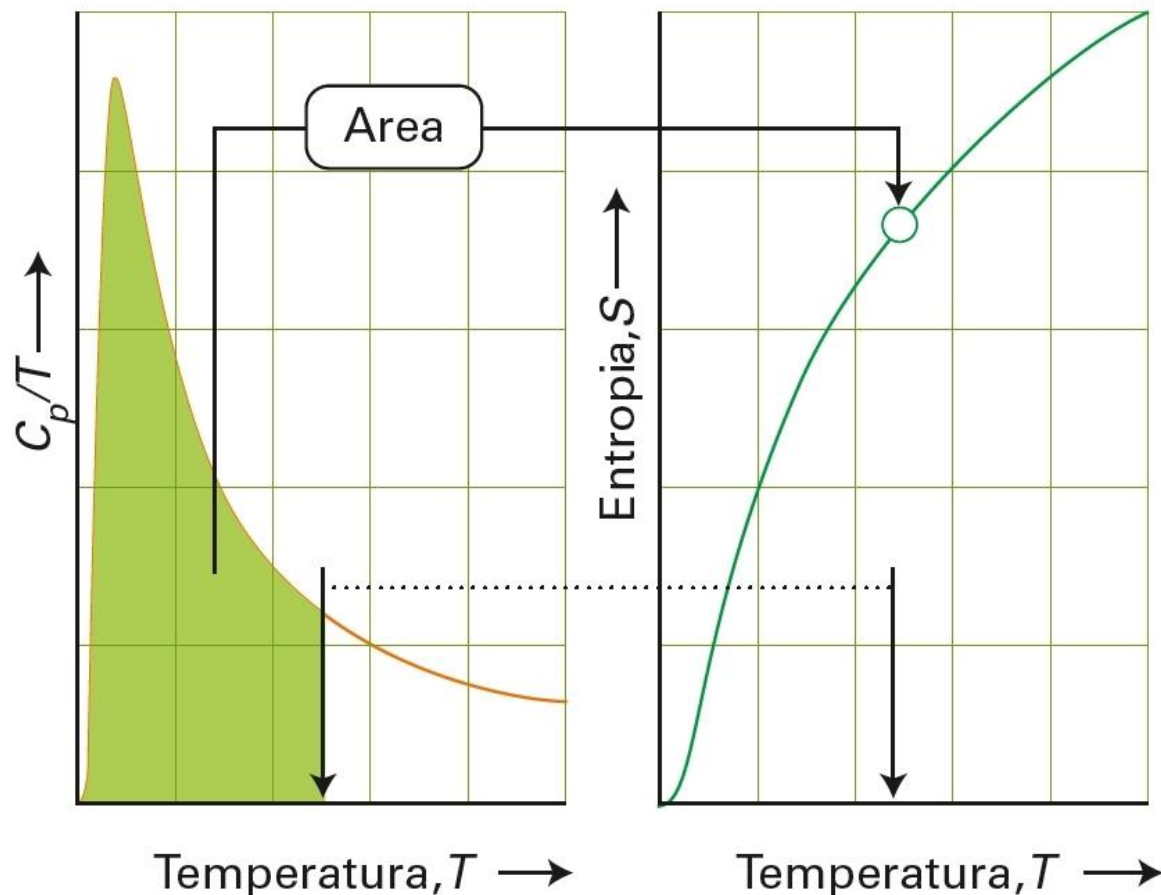


Figura 2 L'entropia assoluta (o entropia del terzo principio) di una sostanza viene calcolata cercando di estendere la misura delle capacità termiche fino a $T = 0$ (o più vicino possibile a tale valore) e determinando quindi l'area del grafico di C_p/T in funzione di T fino alla temperatura di interesse.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

Cambiamenti di fase (termine entropico):

$$\Delta S_{\text{trans}} = \Delta H_{\text{trans}} / T_{\text{trans}}$$

Calcolo di entropia standard di formazione ΔS°_f

$$\Delta S^\circ_f = \sum S^\circ_{\text{prodotti}} - \sum S^\circ_{\text{reagenti}}$$

L'entropia

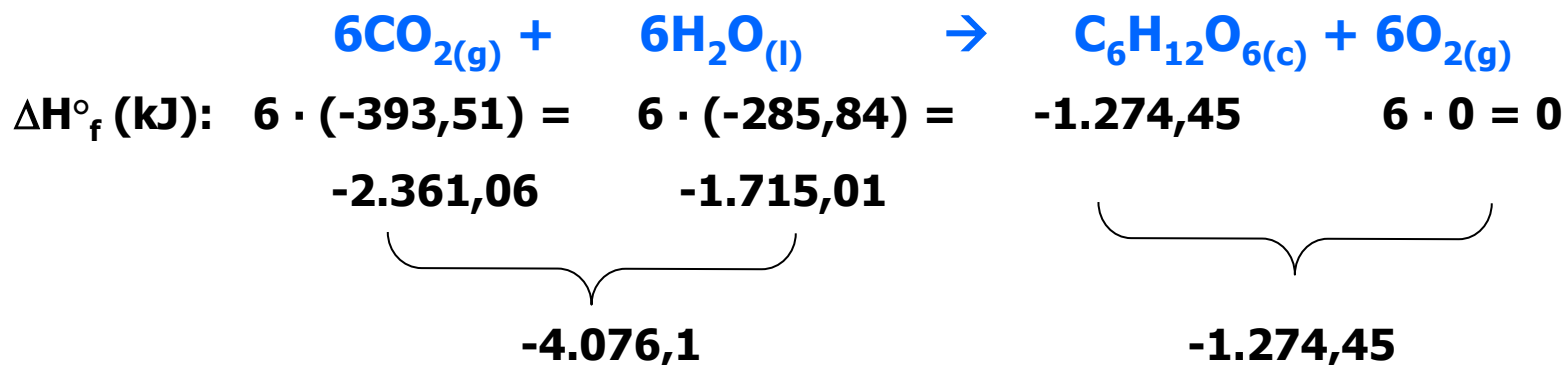
- Interpretazione molecolare
 - Probabilità
 - Equazione di Boltzmann
 - Esempi
- Il terzo principio della termodinamica
 - L'entropia assoluta
 - L'entropia standard S°
- ΔS_{tot} per determinare la spontaneità di reazioni chimiche

Entropia come indicatore della direzione delle reazioni chimiche

variazioni totali di entropia: entropia dei composti + **calori di formazione**

Es formazione di glucosio da CO₂ e H₂O, può procedere spontaneamente?

Calcolo ΔS_{totale} per la reazione:



$$\Delta H = -1.274,45 - (-4.076,10) = +2.801,65 \text{ kJ} = 2.801,65 \cdot 10^3 \text{ J}$$

Variazione di entropia dell'ambiente:

$$\Delta S_{\text{amb}} = - \frac{\Delta H}{T} = - \frac{2.801,65 \cdot 10^3}{298,15} = -9.396 \text{ J K}^{-1}$$

Variazione di entropia del sistema

$$\begin{array}{ccccccc} & 6\text{CO}_{2(\text{g})} & + & 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} & \rightarrow & \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{c})} & + & 6\text{O}_{2(\text{g})} \\ S^\circ \text{ (J K}^{-1}\text{):} & 6 \cdot (213,64) = & & 6 \cdot (69,94) = & & 212 & & 6 \cdot (205,02) = \\ & = 1.281,84 & & = 419,64 & & & & = 1.230,12 \\ & \underbrace{\hspace{10em}} & & & & \underbrace{\hspace{10em}} & & \\ & 1.701,48 & & & & 1.442,31 & & \end{array}$$

$$\Delta S_{\text{sist}} = 1.442,31 - 1.701,48 = -259 \text{ J K}^{-1}$$

variazione totale di Entropia

$$\Delta S_{\text{Totale}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}} = -259 + (-9.396) = -9.655 \text{ J K}^{-1}$$

sintesi "innaturale"

Fotosintesi: fattore di trascinamento aggiuntivo

L'energia libera

- L'energia libera
 - Definizione e proprietà
 - L'energia libera standard per sostanze pure
- Le equazioni fondamentali della termodinamica
 - Le variabili naturali dell'energia libera: T e P
- Dipendenza dell'energia libera dalla pressione
 - Solidi e liquidi
 - Gas

L'ENERGIA LIBERA

Introduzione di una unica funzione che indichi la direzione della spontaneità

utile per la trattazione dello **stato di equilibrio** verso il quale tende il processo in esame.

Direzione di una trasformazione chimica data da

$$\Delta S_{\text{Tot}} = \Delta S_{\text{amb}} + \Delta S_{\text{sist}}$$

tabelle delle entropie ed entalpie dei reagenti e prodotti.

❖ ΔS_{sist} : S° dei composti

❖ ΔS_{amb} ΔH°_f e calori di reazione

Utilizzo solo **proprietà del sistema**

Reazione a T = cost e P = cost

energia scambiata con l'ambiente solo sotto forma di calore

a P cost calore ceduto all'ambiente = $-\Delta H$.

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \left(-\frac{\Delta H}{T} \right)$$

$$T\Delta S_{\text{Tot.}} = T\Delta S - \Delta H$$

Reazione spontanea: $T\Delta S_{\text{Tot}} > 0$

$$T\Delta S - \Delta H > 0$$

Quantità di energia che può essere estratta "liberamente**" e usata come **lavoro** senza compromettere lo sviluppo spontaneo del processo.**

Poniamo

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

[T = cost]

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

ΔG è la variazione di Energia Libera

$$\Delta G = -T\Delta S_{\text{Tot}}$$

Se ΔS_{Tot} è positivo ΔG è negativo e viceversa.

$\Delta G < 0$ **reazione spontanea com'è scritta**

$\Delta G = 0$ **reazione all'equilibrio**

$\Delta G > 0$ **procede la reazione inversa**

G = Energia Libera o Energia Libera di Gibbs

$$\mathbf{G = H - TS}$$

G funzione di stato (lo sono H ed S)

ΔG : misura della tendenza di un processo a svilupparsi spontaneamente a $T = \text{cost}$ e $P = \text{cost}$.

proprietà di un POTENZIALE

derivata rispetto allo spostamento, dà una misura della tendenza del sistema a tornare o ad andare all'equilibrio.

Energia Libera di Helmholtz: A

Conveniente nei processi a volume costante:

$$A = E - TS$$

L'energia libera

- L'energia libera
 - Definizione e proprietà
 - L'energia libera standard per sostanze pure
- Le equazioni fondamentali della termodinamica
 - Le variabili naturali dell'energia libera: T e P
- Dipendenza dell'energia libera dalla pressione
 - Solidi e liquidi
 - Gas

Energie Libere Standard per Sostanze Pure

Calcolo dei ΔG associati ad una reazione attraverso valori tabulati riferiti ai composti

assegno il valore ZERO agli elementi nella loro forma normale a 1 Bar e a 25 °C

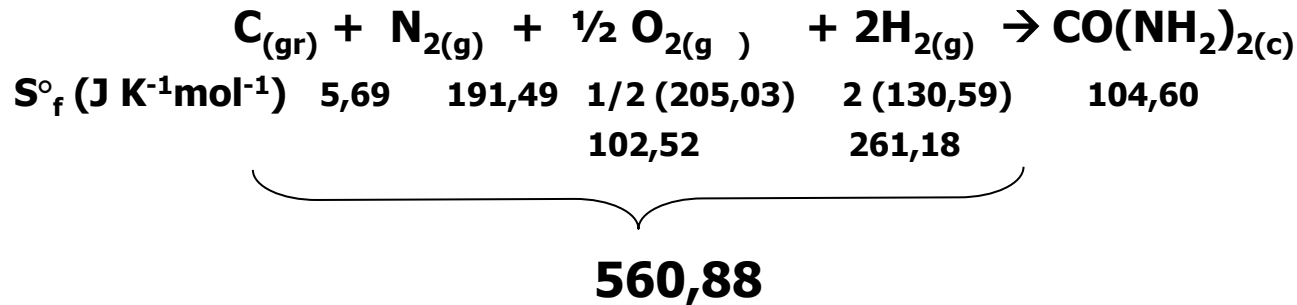
calcolo le Energie Libere Standard di Formazione ΔG°_f

Es: reazione di formazione dell'urea

$$G = H - TS$$

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

in condizioni standard



quindi: $\Delta S^\circ_f = 104,60 - 560,88 = -456,28 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Dalle tavole si ricava per l'urea:

$$\Delta H^\circ_f = -332,96 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ dunque}$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_f &= \Delta H^\circ_f - T\Delta S^\circ_f = \\ & -332.960 - 298,15 (-456,28) = \underline{\underline{-196.920 \text{ J mol}^{-1}}} \end{aligned}$$

Energia libera di Gibbs e di Helmotz

La variazione dell'energia libera di Gibbs è quindi definita come:

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

L'energia libera di Gibbs è di per se data da:

$$G = H - TS$$

Si noti che per come è definita **l'energia libera di Gibbs è una funzione termodinamica utile per valutare la spontaneità di trasformazioni che avvengono a T e P costanti (perché???)**.

Si osservi inoltre che, avendo posto

$$T\Delta S_{\text{tot}} = T\Delta S - \Delta H = -\Delta G$$

ed essendo la condizione di spontaneità fissata dal II principio $\Delta S_{\text{tot}} > 0$, si ha che:

una trasformazione $A \rightarrow B$

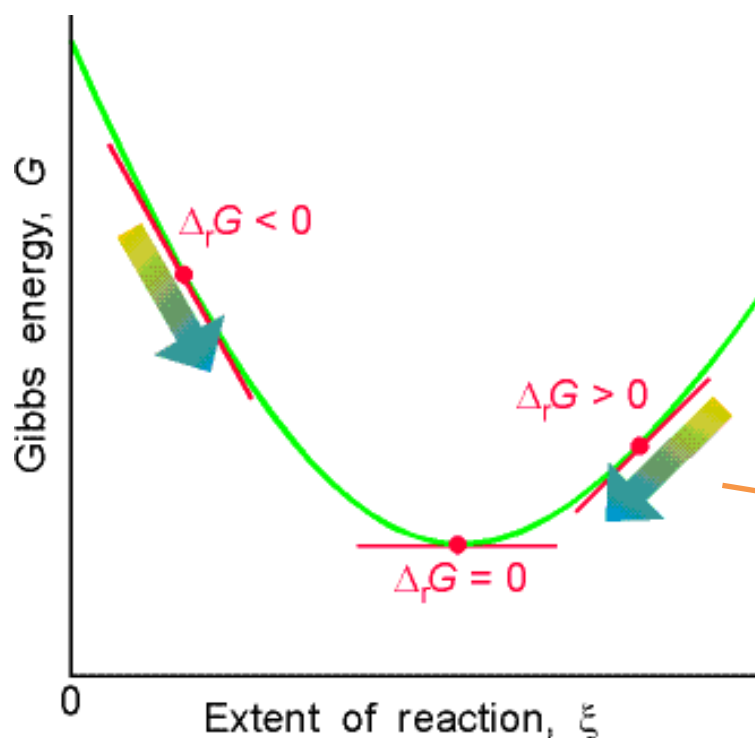
- **Procede spontaneamente nel verso scritto se $\Delta G < 0$**
- **Non procede affatto se $\Delta G = 0$ (condizione di equilibrio)**
- **Procede spontaneamente nel verso opposto se $\Delta G > 0$**

Analogamente alla G , esiste una funzione termodinamica A (dal tedesco Arbeit, lavoro) detta **energia libera di Helmotz utile per valutare la spontaneità di trasformazioni che avvengono a T e V costanti**:

$$A = E - TS$$

Energia libera di Gibbs: una precisazione sul segno

Aver definito l'energia libera di Gibbs come $T\Delta S_{\text{tot}} = -\Delta G$ (cioè introducendo un cambiamento di segno) assicura che, come siamo in genere portati a pensare per analogia con altri campi della fisica, la situazione di equilibrio corrisponda ad un **minimo di energia** (si veda il grafico qui sotto riportato che descrive l'andamento dell'energia in funzione delle coordinate del sistema, che nel caso di una reazione sono delle 'coordinate di reazione'). Se avessimo semplicemente eguagliato le due quantità la condizione di equilibrio sarebbe corrisposta ad un **massimo** dell'energia (libera), contrariamente al senso comune.



proprietà di un POTENZIALE derivata rispetto allo spostamento, dà una misura della tendenza del sistema a tornare o ad andare all'equilibrio.

Direzione di avanzamento spontaneo

Energia libera di Gibbs

ΔG è la somma di due contributi, uno energetico (entalpico) ed uno entropico:

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

entalpico ΔH $T\Delta S$ entropico

Quindi la reazione è tanto più favorita (ΔG diventa più negativo) quanto più:

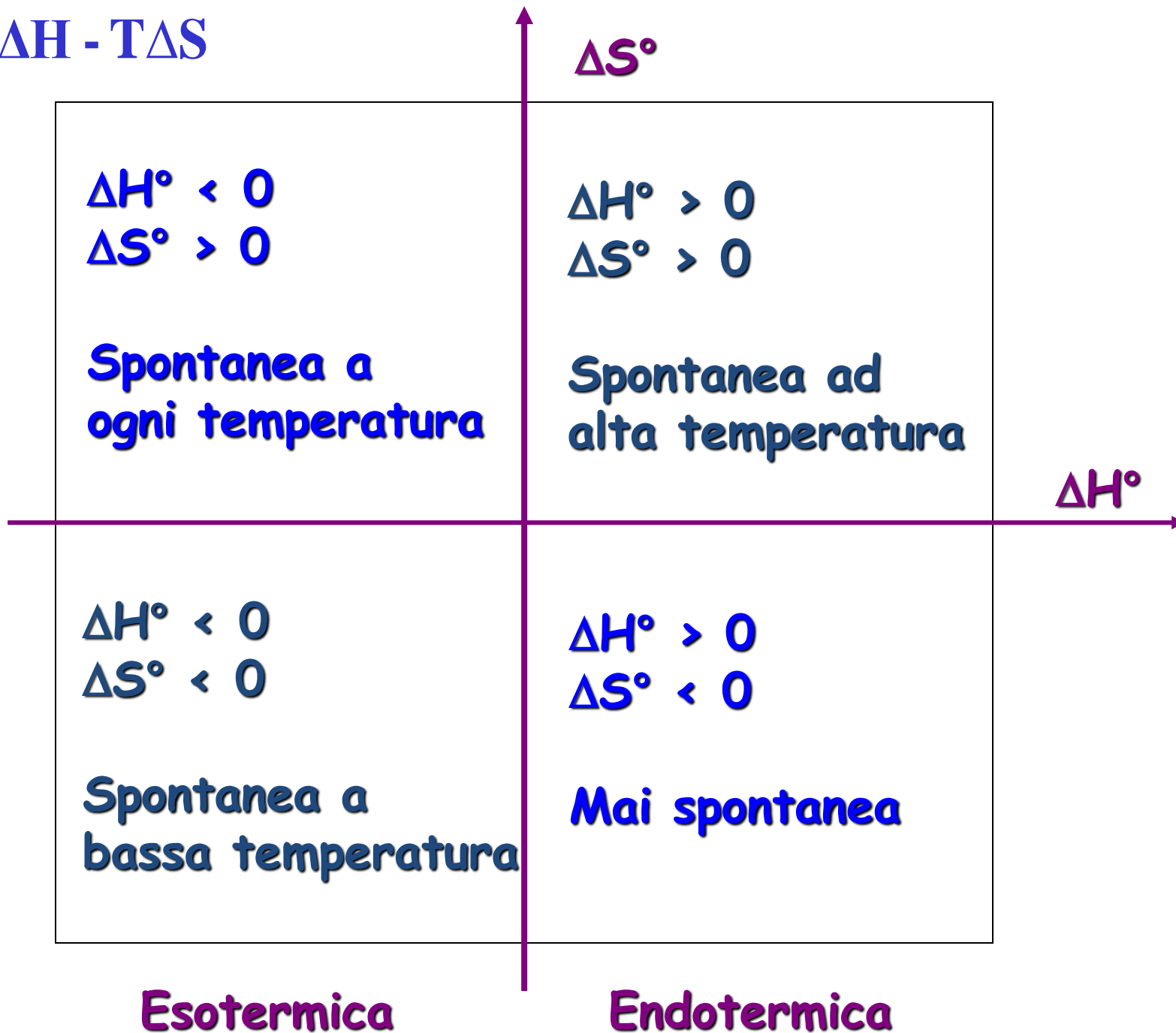
- è esotermica ($\Delta H < 0$)
- è positiva la variazione di entropia ($\Delta S > 0$)

Il segno di ΔG è essenzialmente determinato:

- dal segno del ΔH nel caso di reazioni fortemente esotermiche o endotermiche (ΔH grande).
- Dal segno e dal valore assoluto di $T\Delta S$ nel caso di reazioni debolmente eso- o endotermiche (ΔH piccolo). Si noti che in questo modo anche reazioni debolmente endotermiche possono comunque essere spontanee se $\Delta S > 0$ e $T\Delta S > \Delta H$. E' da sottolineare anche l'importanza della temperatura a cui si opera, dato che al suo aumentare aumenta anche il termine entropico.

La figura seguente riassume le diverse casistiche.

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



L'energia libera

- L'energia libera
 - Definizione e proprietà
 - L'energia libera standard per sostanze pure
- Le equazioni fondamentali della termodinamica
 - Le variabili naturali dell'energia libera: T e P
- Dipendenza dell'energia libera dalla pressione
 - Solidi e liquidi
 - Gas

EQUAZIONI FONDAMENTALI DELLA TERMODINAMICA

Sistemi chiusi sottoposti a un processo infinitesimo e coinvolgente solo lavoro meccanico

Combino insieme la prima e la seconda legge della termodinamica:

$$dE = dq + dw$$

$$dW = -Pdv$$

$$dS = dq/T \quad \text{processo reversibile}$$

$$dE = TdS - PdV$$

Equazione di Clausius

$$dE = TdS - PdV$$

Equazione di Clausius

Se scriviamo $E = E(V,S)$

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV$$

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V \quad P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$$

S e V: variabili naturali per l'energia interna

Se $E = E(V,S)$ le derivate parziali di E sono le variabili del sistema, P e T

L'energia libera

- L'energia libera
 - Definizione e proprietà
 - L'energia libera standard per sostanze pure
- Le equazioni fondamentali della termodinamica
 - Le variabili naturali dell'energia libera: T e P
- Dipendenza dell'energia libera dalla pressione
 - Solidi e liquidi
 - Gas

Dipendenza dell'energia libera da P e T (eqz. fondamentale)

Finora abbiamo sempre fatto riferimento alle variazioni di energia libera in condizioni standard (25 °C e 1 atm). Sarebbe ovviamente utile poterle calcolare anche in altre condizioni.

Per far questo, ricordiamo che:

$$G = H - TS \quad \text{e} \quad H = U + PV$$

sostituendo abbiamo quindi:

$$G = U + PV - TS$$

Calcoliamo ora la variazione infinitesima di G differenziando la precedente equazione:

$$dG = dU + d(PV) - d(TS) = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (1)$$

Ma operando in condizioni reversibili (come implicitamente assumiamo considerando variazioni infinitesime delle grandezze termodinamiche) si ha che:

$$dS_{sist} + dS_{amb} = dS_{sist} - dq/T = 0$$

da cui:

$$dS = dq/T \quad \text{e} \quad TdS = dq$$

Inoltre, per il I principio:

$$dU = dq + dw$$

Se siamo in condizioni reversibili e il lavoro è unicamente di tipo meccanico ($dw = -PdV$):

$$dU = TdS - PdV$$

Sostituendo nella (1):

$$dG = \cancel{TdS} - \cancel{PdV} + \cancel{PdV} + VdP - \cancel{TdS} - SdT$$

si ottiene infine un'equazione fondamentale della termodinamica:

$$dG = VdP - SdT$$

EQUAZIONI FONDAMENTALI DELLA TERMODINAMICA

Sistemi a composizione costante (chiusi), sottoposti a un processo infinitesimo e coinvolgente solo lavoro meccanico

$$dE = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$dA = -SdT - PdV$$

Dipendenza dell'energia libera da P e T

$$dG = VdP - SdT$$

Dal momento che V e S sono grandezze sempre positive, si deduce che:

G aumenta all'aumentare di P e diminuisce al diminuire di T

Inoltre, poiché data una qualsiasi sostanza si ha sempre che:

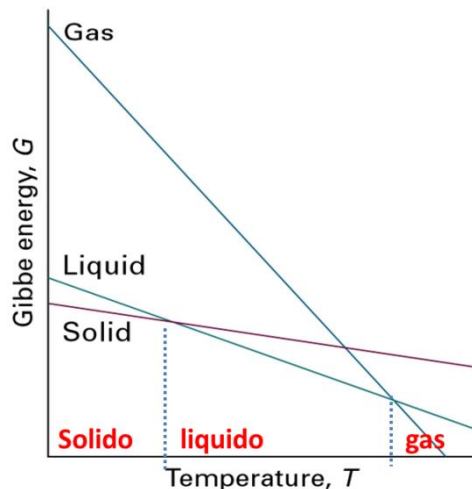
$$S_{\text{gas}} \gg S_{\text{liquido}} > S_{\text{solido}}$$

e

$$V_{\text{gas}} \gg V_{\text{liquido}} > V_{\text{solido}}$$

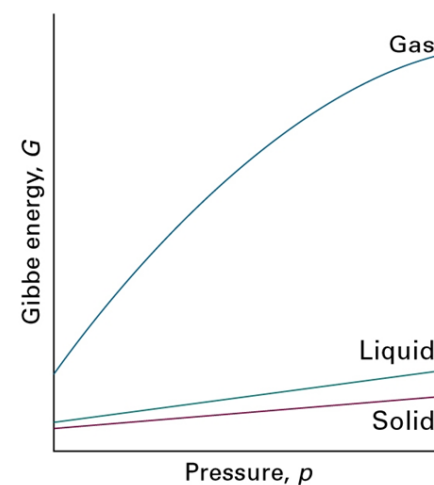
Si verifica che:

a $P = \text{cost}$ $dG = -SdT$



la fase più stabile ad una certa T è quella cui compete la minor energia libera

a $V = \text{cost}$ $dG = VdP$



l'aumento di G con P è molto pronunciato per i gas e (quasi) trascurabile per le fasi condensate

Dipendenza dell'energia libera da P e T

Dal momento che $G \equiv G(V, P)$ (è funzione di più variabili) ed è più opportuno usare le derivate parziali:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP$$

Confrontando questa equazione con quella fondamentale $dG = VdP - SdT$, si ricava che:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

L'energia libera

- L'energia libera
 - Definizione e proprietà
 - L'energia libera standard per sostanze pure
- Le equazioni fondamentali della termodinamica
 - Le variabili naturali dell'energia libera: T e P
- Dipendenza dell'energia libera dalla pressione
 - Solidi e liquidi
 - Gas

Dipendenza di G da P: solidi e liquidi

$$dG = VdP - SdT$$

Liquidi e Solidi \cong incompressibili

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V$$

volume molare V_m per **liquidi e solidi** piccolo,

la variazione di G per pressioni ordinarie è piccola

Energia libera di solidi e liquidi indipendente dalla pressione.

Per solidi e liquidi a $T = \text{cost}$

$$\Delta G = V\Delta P \approx 0$$

L'energia libera

- L'energia libera
 - Definizione e proprietà
 - L'energia libera standard per sostanze pure
- Le equazioni fondamentali della termodinamica
 - Le variabili naturali dell'energia libera: T e P
- Dipendenza dell'energia libera dalla pressione
 - Solidi e liquidi
 - Gas

Calcolo di ΔG al variare di P

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

Quindi per un processo isotermico che avviene tra la P_1 e la P_2 si ha, separando le variabili:

$$dG = V dP \quad T = \text{costante}$$

$$\int_1^2 dG = \int_1^2 V dP$$

Per un gas ideale si ha:

$$G_2 - G_1 = \Delta G = \int_1^2 \frac{nRT}{P} dP$$

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

3

Se fissiamo $P_1 = 1 \text{ bar}$ (lo stato standard)

$$G_1 \rightarrow G^\circ$$

$$G_2 \rightarrow G$$

$$P_2 \rightarrow P$$

$$G = G^\circ + nRT \ln \frac{P}{1 \text{ bar}}$$

