

Limiti del primo principio della Termodinamica

Sebbene il 1° principio della termodinamica abbia risolto il problema degli scambi di energia tra sistema e ambiente, tuttavia non fornisce nessuna indicazione sul perché talvolta gli scambi si verificano spontaneamente in un senso piuttosto che in un altro.

Infatti, purchè l'energia non venga né creata né distrutta, due corpi a temperatura diversa messi a contatto potrebbero non dar luogo ad alcun trasferimento di calore, oppure del calore potrebbe essere trasferito dal corpo più freddo a quello più caldo, in contrasto con l'esperienza.

Da un punto di vista chimico, il 1° principio della termodinamica sebbene con la definizione delle funzioni di stato energia interna ed entalpia abbia risolto il problema degli scambi di energia fra un sistema chimico e l'esterno, non fornisce alcuna indicazione per calcolare il rendimento di una reazione né fornisce una risposta alla domanda: **perché le reazioni avvengono?**

Fondamenti del secondo principio della termodinamica

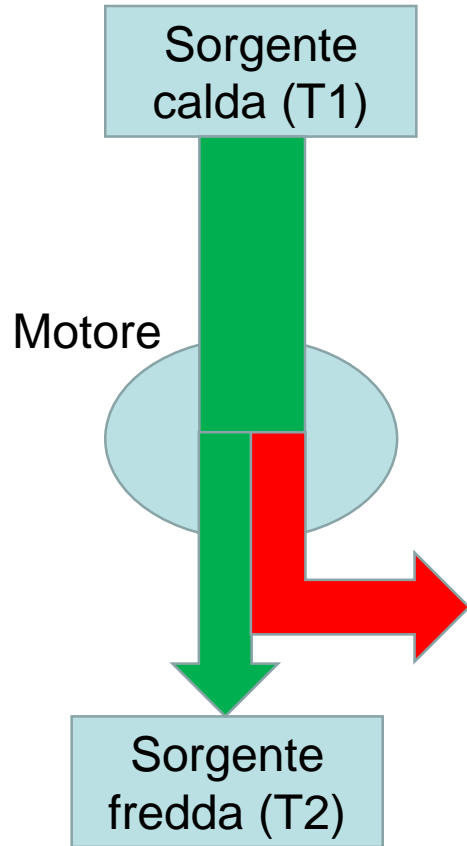
Le macchine termiche

Per poter trasformare l'energia termica (calore) in energia meccanica (lavoro) bisogna disporre di almeno due sorgenti di calore a temperature diverse. Collegando le due sorgenti con una macchina termica, si può ottenere energia meccanica durante il trasferimento spontaneo del calore dalla sorgente più calda a quella più fredda.

Non esiste un dispositivo che possa trasformare completamente il calore assorbito da un serbatoio in lavoro.

o

Non esiste un dispositivo che possa trasferire il calore da un serbatoio più freddo ad uno più caldo senza dispendio di lavoro



$$T1 > T2$$

Il secondo principio della termodinamica

Tutti i sistemi materiali evolvono spontaneamente fino a raggiungere uno stato di equilibrio

alternativamente

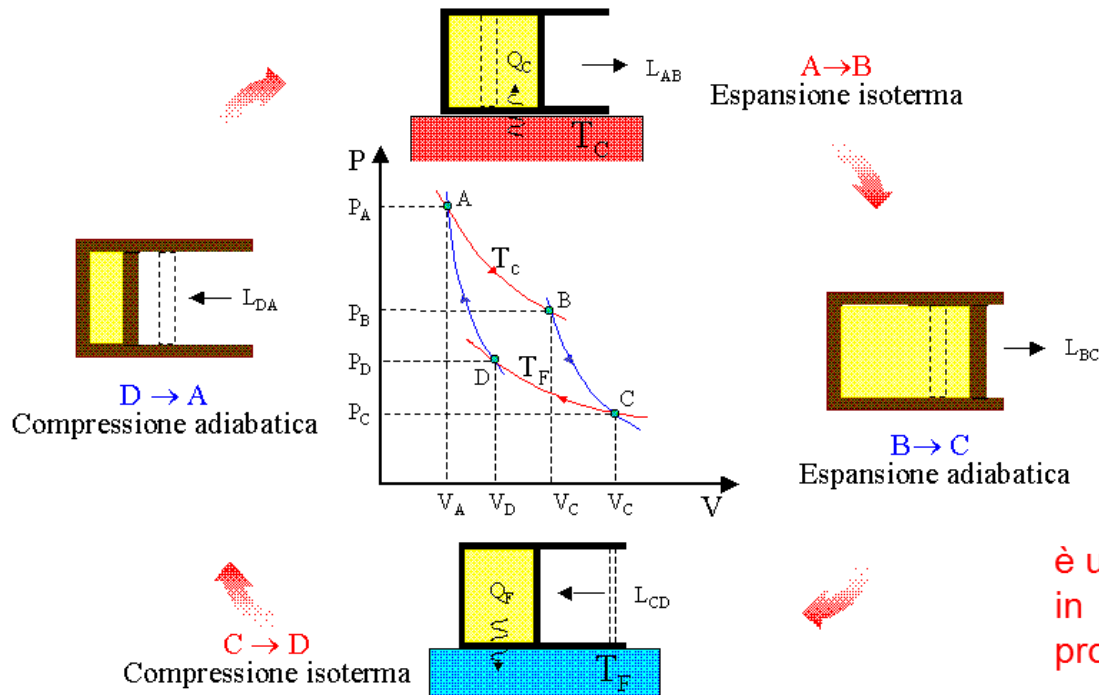
E' impossibile che avvenga un processo naturale il cui unico effetto sia il trasferimento spontaneo del calore da un corpo più freddo a un corpo più caldo.

alternativamente

E' impossibile che avvenga un processo naturale il cui unico effetto sia l'estrazione di calore da una riserva termica a temperatura costante e la trasformazione integrale del calore assorbito in lavoro meccanico.

Il secondo principio della termodinamica

Il Ciclo di Carnot



$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} = 0$$

$$\frac{Q_{rev}}{T}$$

è una funzione di stato in un processo reversibile in quanto la somma delle sue variazioni in un processo ciclico è zero.

È il ciclo termodinamico più semplice e reversibile che descrive un motore termico caratterizzato da due soli scambi termici e che realizza il massimo rendimento.

Teorema di Carnot: IL rendimento di una macchina reversibile di Carnot è il massimo rendimento di una macchina termica $\eta = 1 + Q_F/Q_C = 1 - T_F/T_C$.

Il secondo principio della termodinamica

Entropia

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

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T}$$

In un processo reversibile isoterma $\Delta S = \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T} = \frac{Q_{rev}}{T}$

Q_{rev} è l'energia scambiata come calore dal sistema nel processo reversibile e T la temperatura assoluta a cui il trasferimento avviene.

Il secondo principio della termodinamica

Entropia e processi reversibili

Il sistema assorbe la quantità infinitesima dQ_{rev} dall'ambiente esterno

$$dS_{\text{sistema}} = \frac{dQ_{rev}}{T_S}$$

$$dS_{\text{ambiente}} = -\frac{dQ_{rev}}{T_A}$$

$$dS_{\text{sistema}} + dS_{\text{ambiente}} = \frac{dQ_{rev}}{T_S} - \frac{dQ_{rev}}{T_A} = 0 \text{ essendo } T_S = T_A$$

Il sistema cede la quantità infinitesima dQ_{rev} all'ambiente esterno

$$dS_{\text{sistema}} = -\frac{dQ_{rev}}{T_S}$$

$$dS_{\text{ambiente}} = \frac{dQ_{rev}}{T_A}$$

$$dS_{\text{sistema}} + dS_{\text{ambiente}} = -\frac{dQ_{rev}}{T_S} + \frac{dQ_{rev}}{T_A} = 0 \text{ essendo } T_S = T_A$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} = 0 \text{ (nei processi reversibili)}$$

Fondamenti del secondo principio della termodinamica

Entropia e processi irreversibili

Il sistema assorbe la quantità infinitesima dQ_{irr} dall'ambiente esterno

$$dS_{\text{sistema}} = \frac{dQ_{irr}}{T_S}$$

$$dS_{\text{ambiente}} = -\frac{dQ_{irr}}{T_A}$$

$$dS_{\text{sistema}} + dS_{\text{ambiente}} = \frac{dQ_{irr}}{T_S} - \frac{dQ_{irr}}{T_A} > 0 \text{ essendo } T_A > T_S$$

Il sistema cede la quantità infinitesima dQ_{irr} all'ambiente esterno

$$dS_{\text{sistema}} = -\frac{dQ_{irr}}{T_S}$$

$$dS_{\text{ambiente}} = \frac{dQ_{irr}}{T_A}$$

$$dS_{\text{sistema}} + dS_{\text{ambiente}} = -\frac{dQ_{irr}}{T_S} + \frac{dQ_{irr}}{T_A} > 0 \text{ essendo } T_S > T_A$$

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} > 0 \text{ (nei processi irreversibili)}$$

Primo e secondo principio della termodinamica

In un sistema isolato (Universo) l'energia si conserva anche se può essere convertita da una forma in un'altra forma di energia.

$$\Delta U_{\text{universo}} = 0 \quad \text{primo principio della termodinamica}$$

Nell'Universo (sistema isolato) dove avvengono processi spontanei, l'entropia totale deve aumentare.

$$\Delta S_{\text{universo}} > 0 \quad \text{secondo principio della termodinamica}$$

Energia e Entropia

In tutti i processi spontanei in un sistema isolato l'energia si disperde o si distribuisce in modi diversi mantenendo comunque costante la sua quantità. L'energia va nella direzione della massima dispersione.

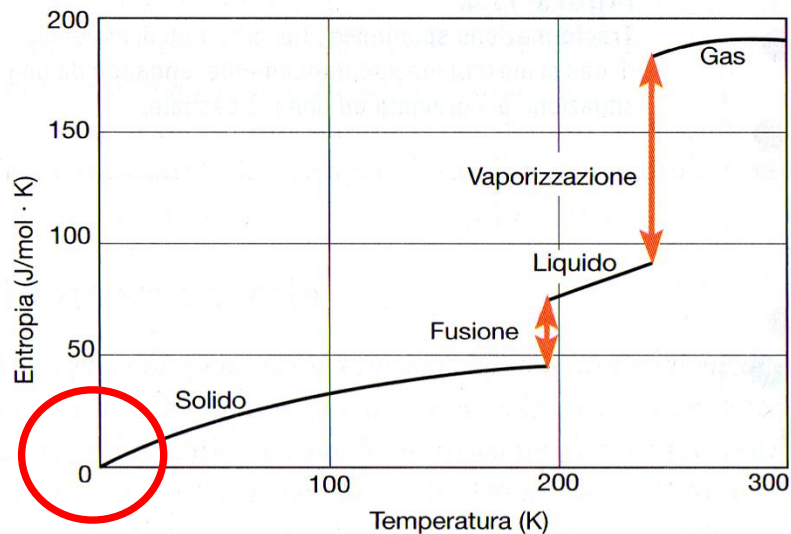
Il sistema evolve verso stati di maggiore probabilità o disordine. Lo stato più stabile è quello di probabilità massima compatibile con la data energia totale del sistema.

L'entropia è una misura della dispersione dell'energia o del disordine (stato di massima probabilità) raggiunto da un sistema a seguito di un processo spontaneo.

$$S = k_B \ln w$$

w = numero di modi (microstati) in cui è possibile organizzare gli atomi o le molecole di un sistema mantenendo costante l'energia totale.

Termodinamica chimica



A 0 K, l'entropia è nulla, in quanto le molecole, in un solido cristallino, sono completamente ordinate e immobili a questa temperatura

III principio della termodinamica.

L'entropia di una sostanza pura che forma solido cristallino perfetto ha entropia nulla a 0 K

$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} \quad \Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{eb}}$$

Aumentando la temperatura, le molecole, atomi o ioni allo stato solido iniziano a muoversi intorno alla loro posizione di equilibrio, portando ad un aumento dell'entropia.

Per molecole allo stato gassoso o liquido, un aumento della temperatura comporta maggiore energia cinetica e quindi maggiore libertà di moto, con un conseguente aumento dell'entropia.

Gli aumenti più consistenti si osservano comunque durante le transizioni di fase.

Termodinamica chimica

Entropia standard delle sostanze

L'entropia di una sostanza può essere valutata in maniera assoluta, in quanto **l'entropia a 0 K è pari 0.**

L'entropia molare standard S° in $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ è l'entropia di una sostanza (molecola o ione) nel suo stato stabile generalmente riferito a 298 K e 1 Atm

$$S^\circ = \int_0^{298.15} \frac{C_p}{T} dT + \Delta S(\text{passaggi di stato})$$

Entropie molari di elementi e composti nello stato standard J/(mol K)

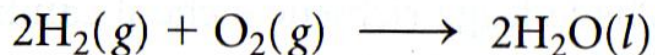
| | | | | | | | |
|-------------------------------------|-------|------------------------------------|-------|------------------------------------|-------|-------------------------------------|-------|
| Ag(s) | 42.6 | Cl ₂ (g) | 223.0 | I ₂ (s) | 116.1 | O ₂ (g) | 205.0 |
| Al(s) | 28.3 | Cr(s) | 23.8 | K(s) | 64.2 | Pb(s) | 64.8 |
| Ba(s) | 62.8 | Cu(s) | 33.2 | Mg(s) | 32.7 | P ₄ (s) | 164.4 |
| Br ₂ (l) | 152.2 | F ₂ (g) | 202.7 | Mn(s) | 32.0 | S(s) | 31.8 |
| C(s) | 5.7 | Fe(s) | 27.3 | N ₂ (g) | 191.5 | Si(s) | 18.8 |
| Ca(s) | 41.4 | H ₂ (g) | 130.6 | Na(s) | 51.2 | Sn(s) | 51.6 |
| Cd(s) | 51.8 | Hg(l) | 76.0 | Ni(s) | 29.9 | Zn(s) | 41.6 |
| Composti | | | | | | | |
| AgBr(s) | 107.1 | CaCl ₂ (s) | 104.6 | H ₂ O(g) | 188.7 | NH ₄ NO ₃ (s) | 151.1 |
| AgCl(s) | 96.2 | CaCO ₃ (s) | 92.9 | H ₂ O(l) | 69.9 | NO(g) | 210.7 |
| AgI(s) | 115.5 | CaO(s) | 39.8 | H ₂ O ₂ (l) | 109.6 | NO ₂ (g) | 240.0 |
| AgNO ₃ (s) | 140.9 | Ca(OH) ₂ (s) | 83.4 | H ₂ S(g) | 205.7 | N ₂ O ₄ (g) | 304.2 |
| Ag ₂ O(s) | 121.3 | CaSO ₄ (s) | 106.7 | H ₂ SO ₄ (l) | 156.9 | NaCl(s) | 72.1 |
| Al ₂ O ₃ (s) | 50.9 | CdCl ₂ (s) | 115.3 | HgO(s) | 70.3 | NaF(s) | 51.5 |
| BaCl ₂ (s) | 123.7 | CdO(s) | 54.8 | KBr(s) | 95.9 | NaOH(s) | 64.5 |
| BaCO ₃ (s) | 112.1 | Cr ₂ O ₃ (s) | 81.2 | KCl(s) | 82.6 | NiO(s) | 38.0 |
| BaO(s) | 70.4 | CuO(s) | 42.6 | KClO ₃ (s) | 143.1 | PbBr ₂ (s) | 161.5 |
| BaSO ₄ (s) | 132.2 | Cu ₂ O(s) | 93.1 | KClO ₄ (s) | 151.0 | PbCl ₂ (s) | 136.0 |
| CCl ₄ (l) | 216.4 | CuS(s) | 66.5 | KNO ₃ (s) | 133.0 | PbO(s) | 66.5 |
| CHCl ₃ (l) | 201.7 | Cu ₂ S(s) | 120.9 | MgCl ₂ (s) | 89.6 | PbO ₂ (s) | 68.6 |
| CH ₄ (g) | 186.2 | CuSO ₄ (s) | 107.6 | MgCO ₃ (s) | 65.7 | PCl ₃ (g) | 311.7 |
| C ₂ H ₂ (g) | 200.8 | Fe(OH) ₃ (s) | 106.7 | MgO(s) | 26.9 | PCl ₅ (g) | 364.5 |
| C ₂ H ₄ (g) | 219.5 | Fe ₂ O ₃ (s) | 87.4 | Mg(OH) ₂ (s) | 63.2 | SiO ₂ (s) | 41.8 |
| C ₂ H ₆ (g) | 229.5 | Fe ₃ O ₄ (s) | 146.4 | MgSO ₄ (s) | 91.6 | SnO ₂ (s) | 52.3 |
| C ₃ H ₈ (g) | 269.9 | HBr(g) | 198.6 | MnO(s) | 59.7 | SO ₂ (g) | 248.1 |
| CH ₃ OH(l) | 126.8 | HCl(g) | 186.8 | MnO ₂ (s) | 53.0 | SO ₃ (g) | 256.7 |
| C ₂ H ₅ OH(l) | 160.7 | HF(g) | 173.7 | NH ₃ (g) | 192.3 | ZnI ₂ (s) | 161.1 |
| CO(g) | 197.6 | HI(g) | 206.5 | N ₂ H ₄ (l) | 121.2 | ZnO(s) | 43.6 |
| CO ₂ (g) | 213.6 | HNO ₃ (l) | 155.6 | NH ₄ Cl(s) | 94.6 | ZnS(s) | 57.7 |

Termodinamica chimica

Utilizzando le entropie molari standard di elementi, composti o ioni è possibile calcolare la **variazione di entropia molare standard di una reazione chimica, ΔS°** (in genere a 298 K e 1 Atm)

$$\Delta S_r^\circ = \sum_{i=1}^{prodotti} n_i S^\circ (\text{prodotti}) - \sum_{i=1}^{reagenti} n_i S^\circ (\text{reagenti})$$

Nel calcolo, le entropie molari standard devono essere moltiplicate per i coefficienti stechiometrici di reagenti e prodotti. A differenza della variazione standard di entalpia, bisogna considerare anche i valori di S° degli elementi nel loro stato standard.



$$\Delta S_r^\circ = 2S^\circ \text{H}_2\text{O}(l) - 2S^\circ \text{H}_2(g) - S^\circ \text{O}_2(g)$$

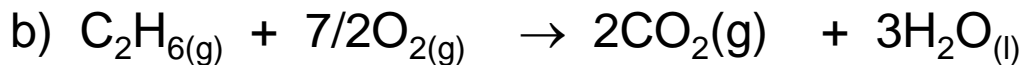
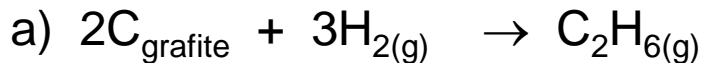
In generale, le reazioni accompagnate da un aumento del numero di moli sono caratterizzate da ΔS_r° positivo, mentre le reazioni che portano ad una diminuzione hanno valori di ΔS_r° negativo

Obiettivi minimi

- 1) Saper definire l'entropia come funzione di stato e comprenderne il significato.
- 2) Sapere calcolare la variazione di entropia per una reazione chimica in condizioni standard.

Esercizio svolto

Calcolare a) la variazione di entropia molare standard che accompagna la formazione dell'etano e b) quella di combustione dello stesso composto conoscendo le entropie molari standard delle sostanze che compaiono nelle reazioni /in J/mol K: $S^0 = 5.7$ (C_{grafite}); 130.7 ($H_{2(g)}$); 205.2 ($O_{2(g)}$); 229.2 ($C_2H_{6(g)}$); 213.8 ($CO_{2(g)}$); 70.0 ($H_2O_{(l)}$).



$$\Delta S_r^\circ = \sum_i^{\text{prodotti}} n_i S^\circ (\text{prodotti}) - \sum_i^{\text{reagenti}} n_i S^\circ (\text{reagenti})$$

$$\begin{aligned} \text{a) } \Delta S_r^\circ &= S^0(C_2H_{6(g)}) - 2S^0(C_{\text{grafite}}) - 3S^0(H_{2(g)}) \\ &= 229.2 - 2 \times 5.7 - 3 \times 130.7 = - 174.7 \text{ J/mol K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b) } \Delta S_r^\circ &= 2S^0(CO_{2(g)}) + 3S^0(H_2O_{(l)}) - S^0(C_2H_{6(g)}) - 7/2 S^0(O_{2(g)}) \\ &= 2 \times 213.8 + 3 \times 70.0 - 229.2 - 3.5 \times 205.2 = - 309.8 \text{ j/mol/K} \end{aligned}$$

Esercizio

Calcolare l'entropia molare standard di combustione del metano, $\text{CH}_4(\text{g})$, Sapendo che $S^\circ(\text{CH}_4(\text{g})) = 186.3$; $S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 205.2$; $S^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = 213.8$; $S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 70.0 \text{ J/mol K}$.