

Università degli studi di MILANO
Facoltà di AGRARIA

El. di Chimica e Chimica Fisica
Mod. 2 CHIMICA FISICA

Lezione 5

Docente: Dimitrios Fessas

Anno Accademico 2010-2011

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA.

L'entropia dell'universo tende ad aumentare

oppure:

Esiste una funzione delle varie variabili estensive di ogni sistema composto (chiamata entropia) che è definita in tutti gli stati di equilibrio, e che gode delle seguenti proprietà: è una funzione continua, derivabile, additiva rispetto ai sottoinsiemi che compongono il sistema, monotonicamente crescente dell'energia ed inoltre in assenza di vincoli interni, i valori delle variabili estensive sono tali da far raggiungere all'entropia il valore massimo, tra tutti quelli che essa può assumere nei vari stati di equilibrio nei quali il sistema è soggetto a vincoli.

In parole semplici "Nei sistemi isolati i processi spontanei si svolgono con un aumento di entropia.

All'equilibrio $dS = 0$ "

Processi spontanei $dS > 0$

All'equilibrio $dS = 0$

$$dU(S, V, n_i, n_j, \dots) = TdS - pdV + \mu_i dn_i + \mu_j dn_j + \dots$$

Per un sistema ad un solo componente

$$dU(S, V, n_i, n_j, \dots) = TdS - pdV$$

$$dU = TdS - pdV$$

I° principio
della
termodinamica

$$dU = q + w$$

$$q = TdS$$

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

$$w = -pdV$$

Processi reversibili

UN ALTRO MODO DI DEFINIRE L'ENTROPIA

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

Se $dT=0$, l'energia interna di una mole di gas ideale non varia, cioè $dU=0$, cioè, $q_{rev} = p dV = RT dV/V$

$$dS = \frac{q_{rev}}{T} = R \frac{dV}{V}$$



$$\Delta S = R \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Assumendo quindi implicitamente che dS è un differenziale esatto, si è pervenuti ad un risultato coincidente con quello dedotto su base statistica.

Nel caso di processi a pressione costante si è visto che:

$$q = dU + pdV = dH = C_p dT$$

$$dS = \frac{q_{rev}}{T} \longrightarrow dS = \frac{C_p dT}{T}$$

Se C_p non dipende da T

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$S(T_2) = S(T_1) + C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Nel caso di processi a pressione costante:

Se C_p non dipende da T

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

$$H(T_2) = H(T_1) + C_p (T_2 - T_1)$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$S(T_2) = S(T_1) + C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Energia di Gibbs

Funzione di stato estensiva

$$G \equiv H - TS$$

$$G(T, P, n_i, n_j, ..)$$

II Principio della termodinamica

Processi spontanei $dS > 0$

All'equilibrio $dS = 0$ massimo

Se p e T sono costanti

Processi spontanei $dG < 0$

All'equilibrio $dG = 0$ minimo

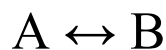
$$G = H - TS \quad dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT$$

A Temperatura e pressione costante

$$dG = dH - TdS$$

La variazione finita di G è

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



$$\Delta G = G_{\text{prodotti}} - G_{\text{reagenti}}$$

II Principio della termodinamica

Se p e T sono costanti



$$\Delta G = G_{\text{prodotti}} - G_{\text{reagenti}}$$

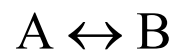
- $\Delta G < 0$ - processo spontaneo
- $\Delta G > 0$ - processo non spontaneo (spontaneo nella direzione opposta)
- $\Delta G = 0$ - sistema in equilibrio

II Principio della termodinamica

Se p e T sono costanti

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

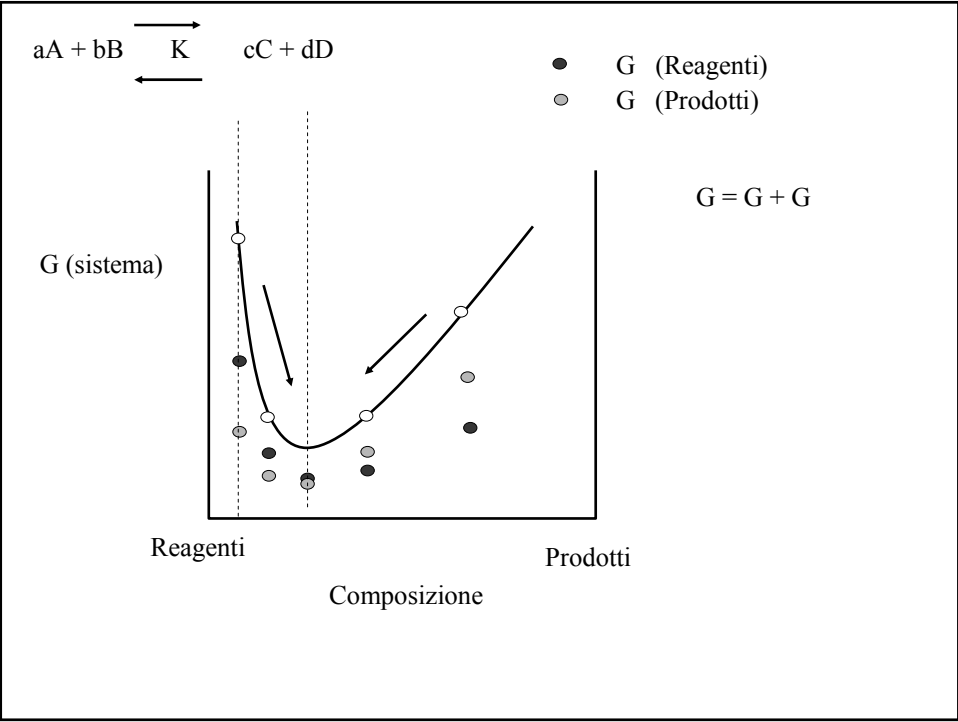
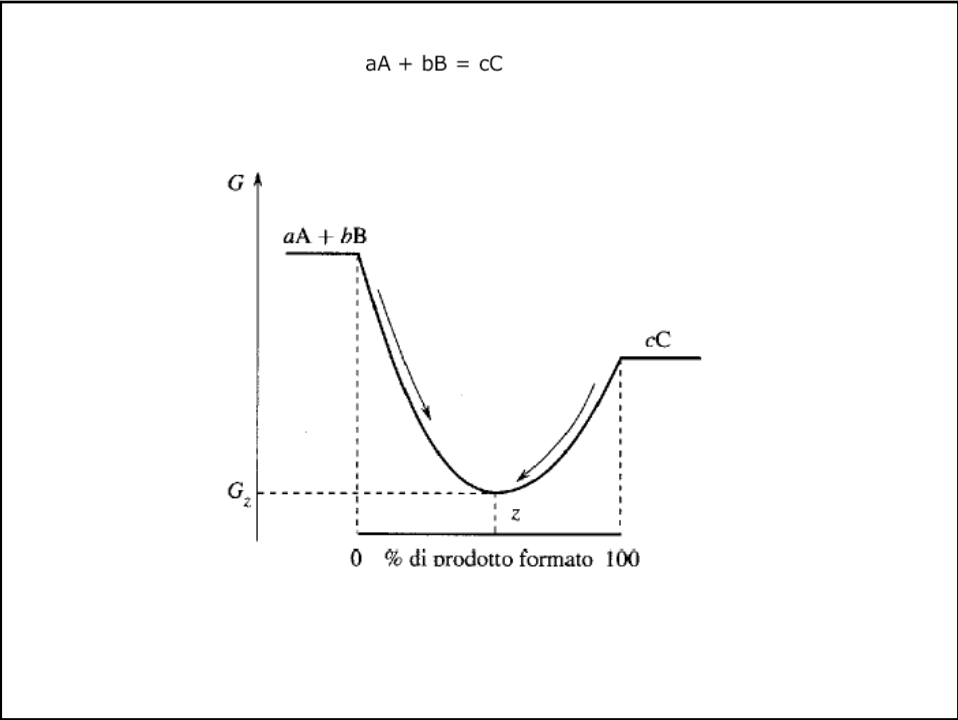
■ $\Delta G = 0$ sistema in equilibrio



$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Nelle transizioni di stato (fusione, evaporazione, ecc.)
che avvengono a p e T costanti

$$\Delta_{trans} S = \frac{\Delta_{trans} H}{T_{trans}}$$



$$G(T, p, n_i, n_j, \dots)$$

Funzione di stato

$$dG(T, p, n_i, n_j, \dots)$$

Differenziale esatto

$$dG(T, p, n_i, n_j, \dots) = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i, n_j, \dots} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i, n_j, \dots} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j, \dots} dn_i + \left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T, p, n_i, \dots} dn_j + \dots$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i, n_j, \dots} \equiv -S$$

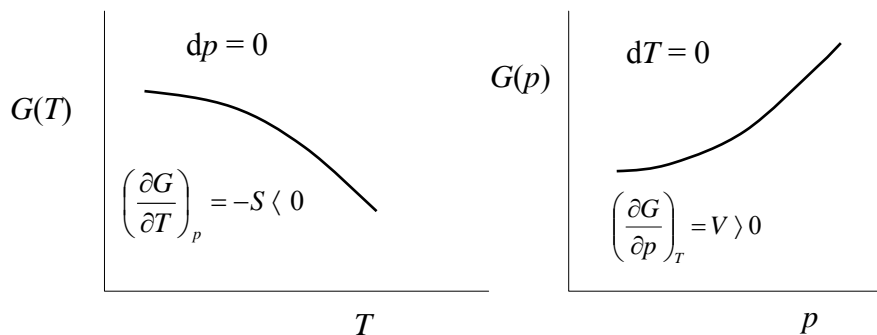
$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i, n_j, \dots} \equiv V$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j, \dots} \equiv \mu_i$$

$$dG(T, p, n_i, n_j, \dots) = Vdp - SdT + \mu_i dn_i + \mu_j dn_j + \dots$$

$S > 0$. Ne viene che, per $dp = 0$, la funzione $G(T)$ diminuisce all'aumentare di T .

$V > 0$. per $dT = 0$, $G(p)$ aumenta all'aumentare di p .



Riscaldamento (raffreddamento) di un sistema ad un solo componente in condizioni di pressione costante

Nel caso in cui il sistema vada incontro a variazioni di stato fisico nell'intervallo di temperatura considerato, la quantità di calore necessaria al riscaldamento, $Q = \Delta H$, deve essere scomposta :

$$\Delta H = H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_{fus}} C_{p,s} dT + \Delta_{fus} H + \int_{T_{fus}}^{T_{eb}} C_{p,l} dT + \Delta_{eb} H + \int_{T_{eb}}^{T_2} C_{p,g} dT$$

Variazione di entalpia alla fusione

Variazione di entalpia alla ebollizione

Gli integrali riguardano intervalli di temperatura dove è stabile rispettivamente lo stato solido, quello liquido e quello gassoso.

Riscaldamento (raffreddamento) di un sistema ad un solo componente in condizioni di pressione costante

$$\Delta S = S(T_2) - S(T_1) =$$

$$= \int_{T_1}^{T_{fus}} C_{p,s} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{fus} H}{T_{fus}} + \int_{T_{fus}}^{T_{eb}} C_{p,l} \frac{dT}{T} + \frac{\Delta_{eb} H}{T_{eb}} + \int_{T_{eb}}^{T_2} C_{p,g} \frac{dT}{T}$$

Variazione di entropia alla fusione

Variazione di entropia alla ebollizione

Gli integrali riguardano intervalli di temperatura dove è stabile rispettivamente lo stato solido, quello liquido e quello gassoso.

TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Per ogni sostanza PURA, CRISTALLINA e SENZA DIFETTI STRUTTURALI (tra i quali la stessa superficie del sistema)

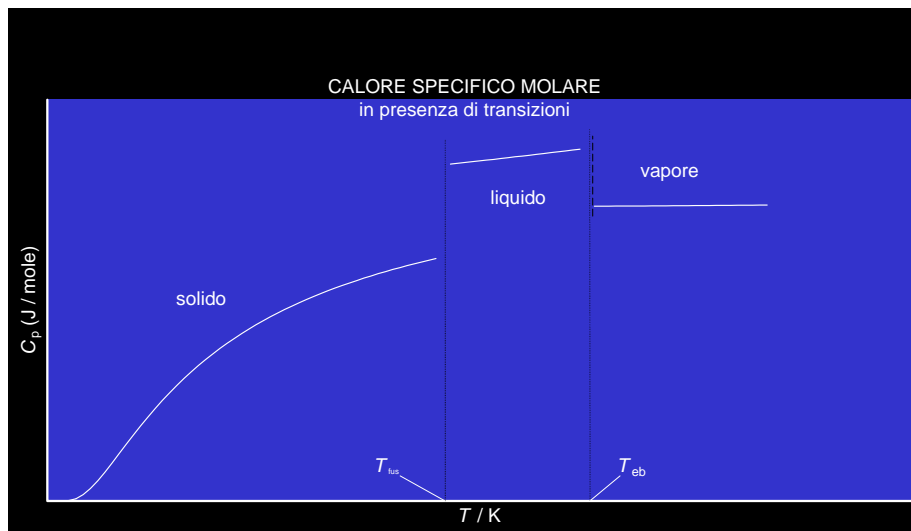
$$S(T=0) = 0$$

$$C_p(T=0) = 0$$

I valori della funzione $S(T)$ si calcolano con l'espressione:

$$S(T) = \int_0^T C_p \frac{dT}{T}$$

dove l'integrazione va intesa in senso lato, poichè nell'intervallo di temperatura $(0, T)$ il sistema può andare incontro a transizioni di fase, le quali costituiscono altrettante discontinuità della funzione $S(T)$, che vanno valutate separatamente come rapporti dell'entalpia di transizione di fase sulla relativa temperatura.



Per $dp = 0$

$$G = G(T)$$

$$H = H(T),$$

$$H(T_2) = H(T_1) + C_p (T_2 - T_1) \quad \text{Se } C_p = \text{cost.}$$

$$S = S(T)$$

$$S(T_2) = S(T_1) + C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{Se } C_p = \text{cost.}$$

È importante tenere sempre presente il comportamento delle tre funzioni e ricordare che la espressione

$$G = H - TS$$

non rappresenta la dipendenza di G da T ,

ma è da intendere come relazione tra tre funzioni della temperatura:

$$G(T) = H(T) - T S(T).$$

La stessa cosa vale per i valori di ΔG , ΔH e ΔS di reazione.

dove “ Δ ” sta a indicare differenza tra
“prodotti” e “reagenti”.

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r H(T) - T \Delta_r S(T)$$

$$\Delta_r H(T) = \Delta_r H(T_1) + \Delta_r C_p (T - T_1) \quad \text{Se } C_p = \text{cost.}$$

$$\Delta_r S(T) = \Delta_r S(T_1) + \Delta_r C_p \ln \frac{T}{T_1} \quad \text{Se } C_p = \text{cost.}$$

$$\Delta H = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}}$$

$$\Delta S = S_{\text{prodotti}} - S_{\text{reagenti}}$$

Equazione o legge di Kirchhoff

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

$$\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT$$