

## Secondo principio della termodinamica

### Processi spontanei

I processi che possiamo osservare in natura sono, evidentemente, processi che accadono. Possiamo chiederci perché certi processi procedono in modo naturale sempre nella stessa direzione e mai nella direzione opposta. Con la parola “naturale” si intende che avvengono senza alcun intervento, esterno. Esempi di tali trasformazioni sono riportati nella tabella sotto, dove la freccia indica la direzione del processo. Due gas non mescolati tendono a mescolarsi e non è mai stato osservato che, una volta mescolati, si separino naturalmente occupando ognuno porzioni diverse del volume a disposizione.

<b>Processi spontanei che in un sistema isolato avvengono sempre in un'unica direzione</b>	
<b>Un gas si espande nel vuoto.</b> Prima del processo le molecole occupano solo una porzione del volume; dopo l'espansione il volume è uniformemente occupato dalle molecole.	
<b>Miscelamento di due gas.</b> Inizialmente i gas sono separati; dopo il processo entrambi i gas occupano tutto il volume.	
<b>Un corpo caldo a contatto termico con un corpo freddo.</b> Del calore fluisce dal corpo caldo a quello freddo fino a che la temperatura dei due corpi è uguale (equilibrio termico).	
<b>Reazioni chimiche:</b> metano a contatto con ossigeno molecolare dà luogo alla reazione di combustione. Dopo la reazione le due sostanze si sono trasformate in anidride carbonica e acqua.	

Il punto importante è che questi processi ‘naturali’ hanno luogo senza che il sistema scambi lavoro e/o calore con l’ambiente. I processi inversi possono ancora avvenire, ma perché ciò accada occorre che venga scambiato lavoro e/o calore. Ad esempio il gas espanso può essere compresso in una parte del recipiente da un semplice stantuffo, ma questo richiede che sia eseguito un lavoro sul sistema, per vincere la pressione del gas. Se due corpi sono in equilibrio termico, una macchina frigorifera può scaldare un corpo sottraendo calore all’altro, ma ciò richiede ancora un lavoro sul sistema e, conseguentemente, una alterazione dello stato dell’ambiente.

Quindi i processi che abbiamo chiamato naturali, sono gli unici che possono avvenire in un sistema isolato. Questo significa che **in un sistema isolato la direzione delle trasformazioni termodinamiche avviene in una ben precisa direzione che coincide con la direzione del tempo** (detta anche freccia del tempo). Se riprendessimo con una telecamera il processo naturale di mescolamento e vedessimo poi il film all’indietro assisteremmo ad un processo innaturale. Durante la proiezione all’indietro il tempo scorre in modo opposto al tempo reale. In modo equivalente se ci

vengono mostrate due fotografie di gas nello stesso recipiente isolato non mescolati e mescolati, potremmo dire con certezza che la freccia del tempo è andata dalla situazione di non mescolamento alla situazione di mescolamento, ovvero che la foto dei gas mescolati è stata scattata successivamente all'altra.

In base a queste considerazioni possiamo ripartire i processi in due grandi categorie:

<b>Processi spontanei</b>	Hanno una naturale tendenza ad avvenire
<b>Processi non spontanei</b>	Non presentano una naturale tendenza ad avvenire, ma possono avvenire se il sistema subisce delle sollecitazioni esterne

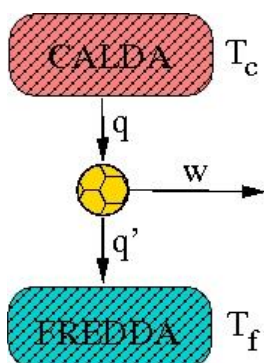
Gli stati iniziali dei processi mostrati nella tabella corrispondono a stati di non equilibrio ed il successivo processo spontaneo porta il sistema in equilibrio, nel senso che, se il sistema è isolato, esso non subisce ulteriori trasformazioni e le funzioni di stato non cambiano più il loro valore nel tempo. Appare chiaro che **i processi spontanei sono processi irreversibili**, che avvengono cioè attraverso una successione di stati di non equilibrio.

Occorre specificare che il concetto di processo spontaneo indica solo che esso avviene in un sistema isolato, ma nulla ha a che vedere con la velocità del processo stesso. Per esempio, in opportune condizioni, il mescolamento di due metalli allo stato solido è un processo spontaneo, ma può avvenire in tempi lunghissimi. Quindi il termine 'spontaneo' indica soltanto una tendenza ad avvenire, senza riferimento alla velocità con cui avviene il processo.

In un sistema isolato l'energia interna è costante (primo principio) e quindi è la stessa per gas mescolati e non. Quindi *le trasformazioni spontanee non avvengono in base ad un qualche criterio energetico* e l'energia interna  $U$  non può essere utile per stabilire la spontaneità dei processi. Il primo principio non contiene informazioni sulla spontaneità, c'è perciò bisogno di qualcosa di nuovo. Il secondo principio della termodinamica contiene gli elementi necessari per stabilire la spontaneità dei processi.

## Secondo principio: enunciato di Kelvin

Non è possibile alcun processo ciclico il cui unico risultato sia di assorbire calore da una sorgente e trasformarlo completamente in lavoro



Una macchina termica (schematizzata qui a fianco) ha il compito di trasformare in lavoro del calore prelevato da una sorgente. Secondo questo enunciato una parte del calore prelevato potrà essere trasformato in lavoro, ma una parte dovrà essere necessariamente ceduta a una sorgente più fredda.

Questo enunciato vieta la macchina termica ideale, capace cioè di convertire completamente dell'energia prelevata sotto forma di calore in lavoro. Si può definire il rendimento di una macchina termica come il lavoro meccanico ottenuto diviso il calore assorbito

$$\eta = \frac{|w|}{q} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

La seconda eguaglianza si ottiene ipotizzando una macchina ideale che lavora in condizioni reversibili, quindi rappresenta il massimo rendimento possibile compatibile con la temperatura dei due termostati caldo e freddo. Si può notare che il rendimento è sempre minore di 1, ed è tanto maggiore quanto più grande è la differenza di temperatura tra le due sorgenti.

L'enunciato di Kelvin introduce una **asimmetria tra calore e lavoro**. Infatti, in base al primo principio, essi sono equivalenti nel senso che entrambi contribuiscono a modificare l'energia interna

di un sistema. In rapporto alla spontaneità dei processi invece, essi non sono per niente equivalenti. Il trasferimento di energia legato ai moti caotici (calore) non può essere completamente convertito in trasferimento di energia legato a moti ordinati (lavoro). Quindi, una trasformazione completa da disordine a ordine è impossibile secondo il secondo principio. Ricordiamo invece che secondo gli esperimenti di Joule, tutto il lavoro poteva essere convertito in energia termica del sistema e quindi completamente prelevabile sotto forma di calore da un altro sistema. Sembra perciò che non ci siano vincoli nel trasformare energia ordinata in disordinata, ma ci sono delle limitazioni nel processo opposto.

## Secondo principio: enunciato di Clausius

Non è possibile che del calore fluisca naturalmente da un corpo ad un altro più caldo, senza provocare alterazioni in un terzo corpo

Vieta la macchina frigorifera ideale, in cui il corpo più freddo si raffredda riscaldando quello più caldo, senza intervento dell'ambiente. Per prelevare calore da un corpo freddo e cederlo ad uno più caldo occorre perciò fare del lavoro; non è quindi un processo spontaneo. Il processo spontaneo è quello in cui il corpo più caldo cede calore a quello più freddo con la conseguenza che le loro temperature si avvicinano.

Nonostante la loro diversità si può dimostrare che i due enunciati sono equivalenti, nel senso che o sono entrambi veri o sono entrambi falsi

**La spontaneità dei processi va cercata nella tendenza dell'energia e della materia a raggiungere il massimo stato di disordine, o di dispersione.** Infatti in tutti i processi spontanei vediamo che le informazioni sul sistema tendono a diminuire. In particolare

- 1) la materia tende a disperdersi il più possibile nello spazio (mescolamento, espansione nel vuoto)
- 2) l'energia tende a disperdersi in forme di maggiore disordine (corpo caldo perde energia che aumenta nel corpo freddo). In modo non esattamente rigoroso, si può dire che le molecole calde tendono a disperdersi nello spazio passando in parte dal corpo caldo al corpo freddo. Questo può essere pensato come un processo di mescolamento tra molecole calde e fredde. In generale tutti i processi di mescolamento aumentano il disordine del sistema, nel senso che diminuisce la quantità di informazione sul sistema.

Per poter proseguire è necessario affrontare il problema dell'ordine/disordine in termini quantitativi. Non basta il nostro intuito a quantificare il grado di disordine, dato che, per esempio, la variazione di ordine legato alle reazioni chimiche non è facilmente intuibile. Abbiamo bisogno di una funzione che durante le trasformazioni spontanee cambi in un senso definito, che possa servire cioè da indicatore di trasformazioni spontanee. Tale funzione deve misurare il grado di disordine e deve aumentare durante i processi spontanei; per esempio deve essere maggiore nel caso di gas mescolati rispetto al caso di gas separati. Evidentemente deve essere una funzione di stato dato che deve differenziare gli stati iniziale e finale di una trasformazione spontanea. Una tale funzione (che non è unica) è stata identificata fin dal XIX secolo, ed è stata chiamata entropia.

## Secondo principio: principio dell'entropia

L'entropia  $S$  di un sistema isolato aumenta nel corso di una trasformazione spontanea (irreversibile)

$$\Delta S \geq 0$$

Il segno di eguaglianza vale nel caso di trasformazioni reversibili.

o anche

Qualunque trasformazione spontanea è accompagnata da un aumento dell'entropia dell'universo, ovvero l'entropia dell'universo è destinata irrevocabilmente a crescere durante i processi spontanei

$$\Delta S_S + \Delta S_A \geq 0$$

dove  $S$ =sistema e  $A$ =ambiente, che insieme costituiscono un sistema isolato.

Consideriamo due stati particolari di un sistema isolato, che chiameremo stato 1 e stato 2; se l'entropia è maggiore nello stato 2, allora il sistema può passare spontaneamente dallo stato 1 allo stato 2. Viceversa, se il sistema si trova nello stato 2, non avverrà alcun processo spontaneo che lo porti nello stato 1, a meno di rompere l'isolamento del sistema.

Considerando i due principi della termodinamica applicati ad un sistema isolato osserviamo quanto segue.

**Il primo principio ( $U=\text{cost}$ )** definisce gli stati accessibili di un sistema isolato. Tutti gli stati aventi quella definita energia interna saranno possibili.

**Il secondo principio ( $\Delta S \geq 0$ )** definisce gli stati che si realizzano, tra tutti quelli che sono compatibili col primo principio, ovvero che hanno una definita energia interna

In un certo senso il secondo principio completa il primo e rende possibile stabilire non solo quanto e come cambieranno le funzioni di stato durante un processo, ma anche se il processo potrà avvenire o no.

## ***Definizione della funzione entropia***

Il secondo principio nella formulazione dell'entropia va completato con la definizione della funzione termodinamica chiamata entropia. Il differenziale dell'entropia riferita al solo sistema è definito come

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

Il cambiamento di entropia di un sistema durante un processo infinitesimo è uguale al calore scambiato in modo reversibile diviso per la temperatura a cui ha luogo lo scambio. Dato che compare il calore scambiato in un processo, a prima vista  $S$  non sembra una funzione di stato; si può dimostrare che poiché nell'espressione compare il calore scambiato reversibilmente, **l'entropia è una funzione di stato**. Notare che la formula non permette il calcolo dell'entropia assoluta di un sistema, ma solo la differenza di entropia tra due stati del sistema. Per processi finiti in cui il sistema passa dallo stato 1 allo stato 2, l'equazione sopra va integrata

$$\int dS = S_2 - S_1 = \Delta S = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T}$$

E poiché in generale la temperatura cambierà durante il trasferimento di calore, per integrare questa equazione occorre sapere il modo con cui la temperatura dipende dal calore scambiato  $T = \text{funzione}(q_{rev})$ . La differenza di entropia tra due stati si ottiene attraverso un **qualsunque cammino reversibile** che porta dallo stato 1 allo stato 2. Riguardo alla formula dell'entropia, tre commenti si rendono necessari.

- 1) Come si vede solo il **calore entra in gioco nella variazione di entropia, mentre il lavoro non ha alcun effetto** su questa funzione di stato. Questo è coerente con le altre formulazioni del secondo principio che introducono una asimmetria tra calore e lavoro, al contrario del primo principio dove calore e lavoro compaiono in modo simmetrico (nel senso che ciò che

conta è la somma  $q+w$  e non  $q$  e  $w$  presi singolarmente). Si può anche dire che in accordo con il concetto che l'entropia è una misura del disordine del sistema, solo l'energia scambiata attraverso moti molecolari disordinati (calore) contribuisce alla sua variazione durante un processo. Viceversa uno scambio di lavoro, che è un trasferimento di energia legato a moti ordinati, non aumenta il disordine del sistema. In altre parole il disordine del sistema (entropia) si modifica a seguito di scambio di energia attraverso moti disordinati.

- 2) La formula dell'entropia sembra decisamente anomala per quanto riguarda il concetto di quantità intensive ed estensive. Infatti, la variazione di entropia, che è una funzione di stato estensiva, **viene eguagliata ad un calore** che, come noto, non è una funzione di stato e quindi non è né intensiva né estensiva. Queste perplessità sono assolutamente legittime, ma si dimostra che, nonostante l'apparenza, l'entropia è realmente una funzione di stato estensiva. La dimostrazione (per esempio basata sul ciclo di Carnot) non viene qui riportata, ma si rimanda ad un qualunque testo di termodinamica per approfondimenti.
- 3) Il terzo commento riguarda il vincolo del **calore scambiato reversibilmente**. Supponiamo che il sistema subisca una trasformazione spontanea (e quindi irreversibile) che lo porta dallo stato 1 allo stato 2. Il calore eventualmente scambiato in tale processo *non* è la quantità che compare nell'espressione dell'entropia. Se un corpo passa dallo stato 1 allo stato 2 subendo una trasformazione irreversibile, non è vero che l'integrale  $\int_1^2 dq_{irrev}/T$ , calcolato per la trasformazione realmente avvenuta, dipenda soltanto dagli stati iniziali e finali. Per di più normalmente tale integrale non ha senso, perché durante il processo irreversibile  $T$  varierà da punto a punto nella massa del corpo e non può quindi essere definita. Dato che  $S$  è una funzione di stato, la sua variazione sarà la stessa per qualunque processo che porti il sistema dallo stato 1 allo stato 2. **Per calcolare il  $\Delta S$  possiamo allora immaginare un qualunque processo reversibile che porti il sistema ancora dallo stato 1 allo stato 2.** Il calore in gioco in questo processo è la giusta grandezza che va inserita nell'integrale per calcolare la variazione di entropia. Quindi questa formula può essere usata per sistemi sottoposti a processi irreversibili, purché si immagini un percorso reversibile che connette gli stessi stati iniziale e finale.

La differenza tra  $dq$  e  $dq_{rev}$  può essere rilevante in due processi che connettono lo stesso stato iniziale e finale. Per adesso basta ricordare che i quattro processi spontanei descritti all'inizio della sezione (espansione nel vuoto, mescolamento di gas etc) avvengono in un sistema isolato e sono irreversibili. Quindi  $q_{irrev}$  è senz'altro nullo e tuttavia il grado di disordine è aumentato, quindi  $S$  è pure aumentata.

Dal secondo principio secondo la formulazione dell'entropia si deduce che per **processi reversibili**

$$\Delta S_{sist} = -\Delta S_{amb}$$

Ovvero che le variazioni di entropia dell'ambiente e del sistema sono opposte.

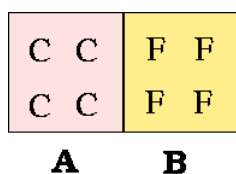
Va anche ribadito che l'entropia di un sistema non isolato non deve necessariamente aumentare nei processi spontanei; ciò che deve aumentare è l'entropia dell'universo, considerato come un sistema isolato. Si può dimostrare che l'espressione della variazione di entropia è consistente con gli enunciati di Kelvin e Clausius.

### **Modello di trasferimento di calore ed entropia statistica**

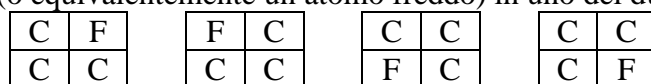
Nonostante la sua utilità pratica la definizione termodinamica di entropia che abbiamo dato non permette una facile interpretazione delle ragioni per cui un sistema tende a disperdere la propria energia e materia. Un più potente strumento d'interpretazione delle variazioni di entropia si può ottenere dai concetti della termodinamica statistica, sviluppati dopo il 1850 dal grande fisico

austriaco Ludwig Boltzmann. Sulla tomba di Boltzmann è stata scritta l'equazione fondamentale da lui ricavata con ragionamenti del tutto teorici  $S = k \log W$ , dove  $S$  è l'entropia statistica del sistema e  $k$  la costante (universale) di Boltzmann.  $W$  il numero di microstati compatibili con un certo macrostato, cioè il numero di modi microscopici di realizzare un certo stato macroscopico. Nell'esempio che segue cercheremo di spiegare cosa questo significhi. Va da se che l'entropia statistica e termodinamica sono la stessa cosa, anche se derivano da approcci e ragionamenti del tutto diversi. Vediamo un semplice esempio evitando il più possibile gli aspetti matematici.

Consideriamo un modello di trasferimento di calore molto semplificato, ma i cui risultati sono sufficientemente realistici. Due corpi cristallini A e B sono composti da soli 4 atomi e l'intero sistema è isolato. Ciascun atomo può trovarsi in due possibili stati 'termici': caldo e freddo, che possiamo immaginare differiscano per la diversa energia cinetica vibrazionale. Ogni atomo caldo può trasferire il suo eccesso di energia a uno dei vicini che è freddo, così che esso diventa freddo ed il vicino diventa caldo. Il contatto termico esiste anche tra gli atomi di A e B alla superficie di contatto, per cui un atomo caldo di A può trasferire energia a un atomo freddo di B, e viceversa. Questo schema è un semplice modello per il passaggio di calore tra un cristallo e l'altro. Si hanno 4 atomi caldi e 4 freddi, che attraverso questo meccanismo saranno distribuiti su entrambi i cristalli. La temperatura di ciascun cristallo è definita dal numero di atomi caldi che contiene, per cui esiste una relazione tra gli stati microscopici (le distribuzioni degli atomi caldi e freddi) e una quantità termodinamica mediata sugli atomi del sistema, cioè la temperatura. La situazione della figura corrisponde al caso in cui la temperatura di A è molto alta e quella di B molto bassa ( $T_A \gg T_B$ ). L'energia termica è quindi completamente concentrata in A. Vi saranno però molti altri modi di disporre gli atomi caldi, per esempio 3 in A e 1 in B. In questo caso diciamo che  $T_A > T_B$ . *Ipotizziamo che tutti i possibili modi di distribuire 4 atomi caldi sulle 8 possibili locazioni siano egualmente probabili, dato che l'energia interna di A+B dipende solo dal numero totale di atomi caldi e non dalla loro locazione.*



Ricordiamo che il numero di modi di disporre  $n$  oggetti identici in  $m$  posti è uguale al binomio di Newton  $\binom{n}{m} = \frac{n!}{m!(n-m)!}$ . Come esempio, nella tabella sotto si mostrano i 4 possibile modi di disporre tre atomi caldi (o equivalentemente un atomo freddo) in uno dei due sottosistemi.



Il numero di possibili stati termici sarà uguale al numero di modi di realizzare il sistema A moltiplicato per il numero di modi di realizzare il sistema B ed è riassunto qui sotto.

N. atomi caldi		N. di modi possibili $W(T_A, T_B)$	temperature
A	B		
4	0	$1 \times 1 = 1$	$T_A \gg T_B$
3	1	$4 \times 4 = 16$	$T_A > T_B$
2	2	$6 \times 6 = 36$	$T_A = T_B$
1	3	$4 \times 4 = 16$	$T_A < T_B$
0	4	$1 \times 1 = 1$	$T_A \ll T_B$

Il risultato fondamentale è che il numero di modi per realizzare stati con  $T_A = T_B$  risulta superiore a tutte le altre possibilità, per cui la probabilità di avere equilibrio termico tra A e B è circa del 50%. Dalla formula di Boltzmann  $S = k \log W$  si deduce che l'entropia è massima quando  $T_A = T_B$ . Aumentando il numero di atomi accade che la situazione di equilibrio diventa sempre più probabile

e nel limite di un sistema macroscopico, per esempio di una mole di sostanza, la probabilità di avere  $T_A = T_B$  risulta di gran lunga superiore a tutte le altre.

In questo contesto probabilistico la dispersione dell'energia appare in maniera più chiara. La dispersione associata a uno stato termodinamico definito da una certa temperatura, corrisponde al numero di modi microscopici compatibili con quella temperatura. Quindi

DISPERSIONE DELL'ENERGIA IN UNO STATO  $\leftrightarrow$  NUMERO DI STATI MICROSCOPICI COMPATIBILI

L'approccio probabilistico indica che se poniamo a contatto termico due corpi a diversa temperatura, esiste anche la possibilità che non scambino calore, ma è molto più probabile che si raggiunga l'equilibrio termico. In questo approccio la parola impossibile non esiste in principio, ma probabilità molto bassa può significare di fatto l'impossibilità di registrare un evento.

Va infine ricordato che la realizzazione degli stati in equilibrio termico può essere interpretata come una sorta di mescolamento di molecole fredde e calde. Infatti, gli stessi ragionamenti possono essere applicati a due gas in cui le molecole calde e fredde del presente modello sono sostituite da due diversi tipi di atomi. È però necessario imporre che le interazioni tra gli atomi siano trascurabili (oppure tutte della stessa entità) in modo che il mescolamento non provochi nessuna variazione di entalpia e quindi nessuna variazione globale di temperatura se siamo in un sistema isolato.

## **$\Delta S$ di alcuni processi**

### **Espansione isoterma reversibile del gas perfetto**

Consideriamo un gas perfetto (per semplicità) che si espande in modo isoterma. Poiché l'entropia è una funzione di stato, possiamo immaginare un percorso qualsiasi tra stato iniziale 1 e finale 2. Per applicare la formula  $dS = dq_{rev}/T$  dobbiamo però scegliere un percorso reversibile. Consideriamo quindi una espansione reversibile isoterma. Per processi a temperatura costante la formula del  $\Delta S$  si semplifica in quanto  $T$  può essere estratto dall'integrale

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

Poiché per il gas perfetto l'energia interna non dipende dal volume, essa resterà invariata nell'espansione dallo stato 1 allo stato 2, e  $\Delta U = 0$ . Calcoliamo la variazione di entropia del sistema.

$$q_{rev} + w_{rev} = 0$$

$$\Delta S_S = \frac{q_{rev}}{T} = -\frac{w_{rev}}{T} = -\frac{-nRT \ln(V_2/V_1)}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Che esprime la dipendenza di  $S$  dal volume. In un'espansione  $V_2 > V_1$  per cui l'entropia aumenta. Questo è consistente con il processo spontaneo di un gas nel vuoto, già riconosciuto come processo spontaneo. Si nota anche che il  $\Delta S$  non dipende dalla temperatura; questo però vale solo per il gas perfetto. Poiché il calore assorbito/ceduto dal sistema è l'opposto di quello dell'ambiente si ottiene

$$\Delta S_A = -\frac{q_{rev}}{T} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

che è esattamente l'opposto della variazione di entropia del sistema. Otteniamo quindi il giusto risultato che in un processo reversibile l'entropia totale rimane inalterata:  $\Delta S_S + \Delta S_A = 0$ .

### **Espansione isoterma del gas perfetto nel vuoto**

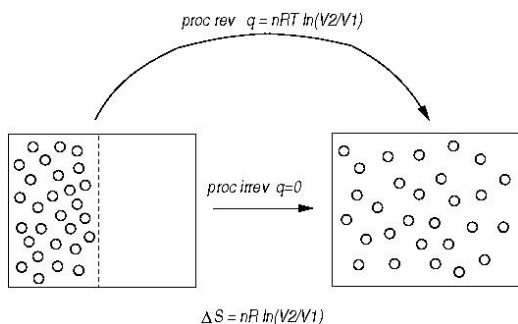
Supponiamo di ripetere l'esperimento precedente alla stessa temperatura e tra gli stessi volumi iniziale e finale, ma stavolta contro il vuoto. Il processo è irreversibile ed il calore scambiato non può essere usato per calcolare il  $\Delta S$ . Poiché l'entropia è una funzione di stato e gli stati iniziale e finale del sistema sono gli stessi del caso precedente, il  $\Delta S$  del sistema sarà lo stesso

$$\Delta S_s = nR \ln(V_2/V_1)$$

Stavolta però il sistema non compie alcun lavoro perché  $P_{ex} = 0$  per cui applicando il primo principio al sistema si ottiene

$$q = \Delta U - w = 0$$

Quindi, il calore scambiato durante questo processo irreversibile è nullo. Allora la variazione di entropia dell'ambiente è pure nulla e la variazione totale di entropia è uguale a quella del sistema. Poiché questa è positiva otteniamo il risultato che durante l'espansione isoterma irreversibile del



gas perfetto contro il vuoto, l'entropia dell'universo è aumentata. Questo risultato ci dice che **anche nel caso in cui il calore scambiato sia nullo, l'entropia del sistema può aumentare durante un processo spontaneo irreversibile.**

Una considerazione generale che scaturisce dal confronto dei due processi è la seguente. Un sistema può senz'altro passare da uno stato iniziale a uno finale mediante un processo irreversibile ed uno reversibile, che provocheranno delle identiche variazioni delle funzioni di stato del sistema (tra cui l'entropia). Non è però possibile che alla fine dei due processi anche l'ambiente si trovi nello stesso stato finale. Nell'espansione libera irreversibile l'ambiente è rimasto nello stesso stato, mentre che in quella reversibile ha ceduto calore ed assorbito una corrispondente quantità di lavoro, quindi il suo stato è cambiato.

### Miscelamento di gas perfetti

Si considerino due stati di un sistema composto da due gas perfetti A e B. Nello stato iniziale i gas sono separati ed occupano ciascuno il volume  $V_A$  e  $V_B$ , mentre nello stato finale entrambi occupano l'intero recipiente. La variazione di entropia in questo processo irreversibile sarà esclusivamente dovuta alla variazione del volume occupato da ciascun gas

$$\Delta S_A = n_A R \ln\left(\frac{V_A + V_B}{V_A}\right) > 0 \qquad \Delta S_B = n_B R \ln\left(\frac{V_A + V_B}{V_B}\right) > 0$$

Poiché l'argomento della funzione logaritmo è in entrambi i casi superiore ad uno, il mescolamento provoca sempre un aumento di entropia.

### Incremento di temperatura

Consideriamo un gas immerso in un recipiente dal volume costante, e forniamo ad esso una certa quantità di calore. Considerando che il sistema non compie lavoro e assumendo che la capacità termica non dipenda dalla temperatura, possiamo calcolare la variazione di entropia del sistema

$$\Delta S_s = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq_{rev}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dU}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Si noti che in questo caso  $dq_{rev} = dU$  per cui il calore è uguale alla variazione di una funzione di stato e non ha rilevanza che sia scambiato in modo reversibile o non. Dato che temperatura dell'ambiente non cambia, si ottiene

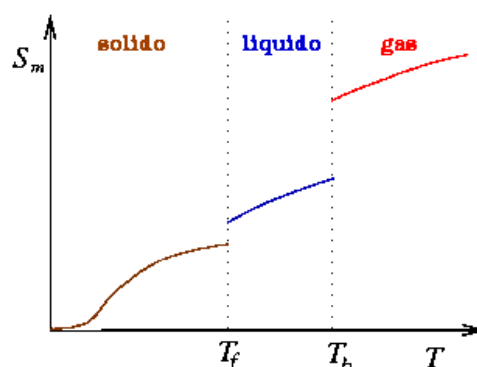
$$dS_A = -\frac{q}{T_A} = -\frac{\Delta U}{T_A}$$

Si può verificare che se del calore è assorbito dal sistema deve essere  $T_1 < T_2 \leq T_A$  e la variazione entropica dell'universo è positiva.

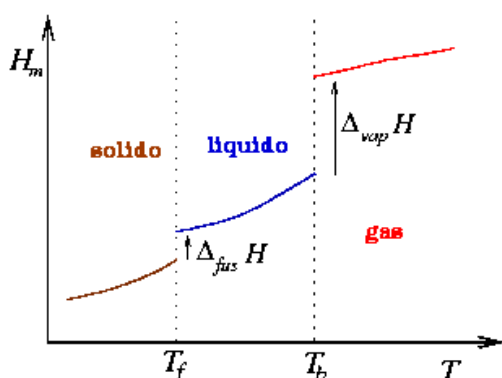
## Il $\Delta S$ delle transizioni di fase

Considerando la struttura microscopica delle fasi della materia, sembra evidente che il disordine (o la dispersione della materia e dell'energia) aumenta nelle trasformazioni di fase: solido  $\rightarrow$  liquido  $\rightarrow$  gas. Infatti, nel gas le particelle sono vincolate in posizioni fisse e possono soltanto vibrare attorno ad esse, nel liquido non ci sono posizioni fisse ma il movimento è ridotto, nel gas le particelle si muovono liberamente ed occupano un volume assai maggiore. Ci aspettiamo quindi che l'entropia aumenti pure nei passaggi solido  $\rightarrow$  liquido  $\rightarrow$  gas.

Immaginiamo di avere una mole di sostanza, per esempio in fase solida, alla temperatura di transizione solido-liquido. Cerchiamo di riscaldare il sistema in modo isobaro fornendo del calore. Osserviamo che la temperatura rimane costante ed il calore fornito va a fondere gradualmente il cristallo. Terminiamo l'esperimento quando tutto il solido è fuso e osserviamo un'unica fase, liquida. Poiché la transizione di fase è avvenuta a  $P = \text{cost}$  il calore



fornito equivale alla variazione di entalpia del sistema, ovvero alla variazione di una funzione di stato. Quindi, ai fini del sistema, non ha alcuna rilevanza se il calore è stato prelevato da un termostato in equilibrio o no con la temperatura del sistema. In altre parole il calore scambiato è lo stesso a prescindere se il processo è stato condotto reversibilmente o irreversibilmente. Quindi, questa variazione entropica del sistema sarà uguale a  $\Delta H/T$ . Poiché queste considerazioni valgono per qualsiasi transizione di fase, la variazione di entropia per una transizione dalla fase  $\alpha$  alla fase  $\beta$  è



$$\Delta_{tr} S = \frac{\Delta_{tr} H}{T_{tr}} \quad \text{con} \quad q_p = \Delta_{tr} H = H_m(\beta) - H_m(\alpha)$$

Nelle transizioni di fase endotermiche (calore assorbito dal sistema)  $s \rightarrow l$   $l \rightarrow g$   $s \rightarrow g$   $\Delta_{tr} H > 0$   
 $\Delta_{tr} S > 0$

Nelle transizioni di fase esotermiche (calore ceduto dal sistema)  $l \rightarrow s$   $g \rightarrow l$   $g \rightarrow s$   $\Delta_{tr} H < 0$   
 $\Delta_{tr} S < 0$ .

Le quantità sopra definite  $\Delta_{tr} H$  e  $\Delta_{tr} S$  si riferiscono a una mole distanza e sono perciò proprietà intensive. I grafici mostrano la variazione dell'entalpia e dell'entropia molare con la temperatura.

Come discusso precedentemente (vedi sezione della termochimica) l'entalpia in gioco nella vaporizzazione è legata all'energia necessaria per allontanare le molecole tra di loro, dovendo vincere le forze attrattive intermolecolari. Nella fusione la variazione di entalpia è legata alla liberazione delle particelle da posizioni fisse nel reticolo cristallino. Per molte sostanze la prima è circa 3-4 volte più grande della seconda. Per esempio per l'acqua

$$\Delta_{fus} H = 6 \text{ kJ/mol} \quad \Delta_{vap} H = 40.7 \text{ kJ/mol}$$

per cui le variazioni di entropia sono più pronunciate per la vaporizzazione rispetto alla fusione. Un altro confronto utile riguarda l'acqua e il metano. Nell'acqua il liquido è stabilizzato da legami a

idrogeno a causa della forte elettronegatività dell'ossigeno rispetto all'idrogeno, per cui ci si può aspettare che l'energia necessaria per allontanare le molecole sia superiore per l'acqua rispetto al metano a causa delle più energiche forze intermolecolari. Lo stesso concetto si può esprimere dicendo che la struttura liquida dell'acqua è più ordinata di quella del metano, mentre nella fase gassosa hanno lo stesso disordine. Quindi, la diminuzione di ordine nella vaporizzazione è più pronunciata per l'acqua. I valori misurati sono i seguenti

$$\Delta_{vap}H(\text{CH}_4) = 8 \text{ kJ/mol} \quad \Delta_{vap}H(\text{H}_2\text{O}) = 40.7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_{vap}S(\text{CH}_4) = 73 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad \Delta_{vap}S(\text{H}_2\text{O}) = 109 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

### ***Il terzo principio della termodinamica***

Il **terzo principio della termodinamica** afferma che l'entropia per qualunque cristallo perfetto è nulla allo zero assoluto. Questo ci permette di calcolare non solo variazioni, ma anche l'entropia assoluta delle sostanze pure dalla conoscenza delle capacità termiche.

Quindi tenendo costante la pressione, l'entropia assoluta può essere calcolata dalla conoscenza della capacità termica a ogni temperatura.

## **Spontaneità dei processi dalle funzioni termodinamiche del solo sistema**

Il secondo principio nella formulazione dell'entropia contiene i criteri per stabilire se un processo è spontaneo (può avvenire) o non lo è (non può avvenire). Il processo in esame è riferito ad un sistema isolato che corrisponde all'universo, ovvero all'insieme sistema + ambiente. Anche se il calcolo delle variazioni di entropia dell'ambiente non risulta particolarmente difficile, è conveniente cercare dei criteri che coinvolgono esclusivamente grandezze del sistema. Questa procedura sembra contraddire il secondo principio poiché, ai fini della spontaneità dei processi, nessuna seria considerazione può in alcun modo ignorare ciò che accade nell'ambiente. Il realtàremo che l'ambiente esce di scena solo apparentemente.

Il secondo principio secondo la formulazione dell'entropia è  $dS_{tot} = dS + dS_a \geq 0$  dove il pedice  $a$  indica l'ambiente. Nel caso di processi a  $P, T = \text{cost}$  il calore scambiato dal sistema è  $dH$  che non dipende dal modo di condurre la trasformazione.. Poiché il calore scambiato dall'ambiente è lo stesso scambiato dal sistema col segno cambiato, la variazione di entropia dell'ambiente può essere scritta in funzione della variazione  $dH$  del sistema. Perciò

$$\text{a } T, P = \text{cost} \quad dS_a = dq_{a,rev} / T = -dq_{rev} / T = -dH / T$$

per cui la variazione totale di entropia totale

$$dS_{tot} = dS - dH / T$$

può venire espressa mediante quantità riferite al sistema. Moltiplicando entrambi i membri per  $T$

$$TdS_{tot} = TdS - dH$$

Introduciamo adesso una nuova funzione di stato termodinamica detta **energia libera di Gibbs**  $G = H - TS$ . Il suo differenziale a temperatura costante è

$$dG = dH - TdS - SdT \xrightarrow{T=\text{cost}} dH - TdS$$

Che equivale al secondo membro della equazione sopra, cambiato di segno per cui la variazione di energia libera del sistema viene messa in relazione con la variazione di entropia dell'universo

$$dG = -TdS_{tot}$$

Si deduce quindi che se nei processi spontanei l'entropia totale aumenta, allora l'energia libera del sistema deve diminuire. Il secondo principio, in condizioni di  $P, T$  costanti, può essere perciò scritto

$$\boxed{(dG)_{P,T} \leq 0} \quad \text{secondo principio a } P, T = \text{cost}$$

La conclusione è che **il criterio di spontaneità dei processi**, che nel sistema isolato va cercato nell'entropia, **viene adesso determinato dalla funzione energia libera del solo sistema**, una volta che le condizioni di lavoro  $P, T = \text{cost}$  siano specificate. In realtà è ancora l'entropia (amb + sist) che gioca il ruolo decisivo, ma la condizione  $P, T = \text{cost}$  permette **di valutare la variazione di entropia dell'ambiente attraverso la variazione delle funzioni di stato del sistema**.

Quindi durante processi spontanei, nelle condizioni di lavoro  $P, T = \text{cost}$ ,  $G$  può soltanto diminuire e la condizione di equilibrio termodinamico si raggiungerà una volta che  $G$  ha raggiunto il suo minimo valore, compatibile con le condizioni di lavoro. All'equilibrio dovrà perciò essere  $G = \text{minimo}$ . Per trasformazioni reversibili evidentemente l'energia libera resterà costante al pari dell'entropia totale dell'universo.

Dato che l'energia libera è una funzione composta, ci saranno due contributi che concorrono alla sua diminuzione durante i processi che avvengono nel sistema:

$dH$  è la variazione di entalpia del sistema, a  $P=cost$  determina il calore scambiato e quindi la variazione di entropia dell'ambiente.

$dS$  è la variazione di entropia del sistema.

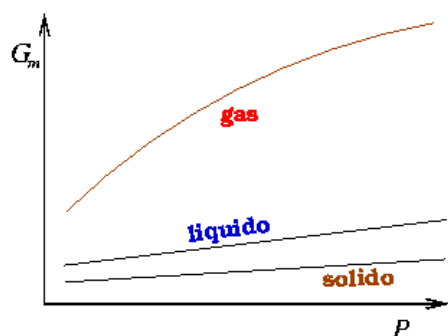
I processi nel sistema che aumentano l'entropia e diminuiscono l'entalpia (così aumentando l'entropia dell'universo) saranno spontanei, mentre per gli altri bisognerà valutarne il contributo bilanciato. Quindi anche i processi endotermici  $\Delta H > 0$  in cui il sistema sottrae calore all'ambiente (per tenere  $T$  costante) possono avvenire purché siano compensati da un adeguato aumento di entropia nel sistema.

## Proprietà dell'energia libera di Gibbs

Con alcuni ragionamenti si può dimostrare la seguente formula

$$\boxed{dG = VdP - SdT}$$

che è particolarmente importante perché esprime la variazione di energia libera di Gibbs in funzione della pressione e temperatura, che sono le variabili usualmente tenute sotto controllo negli esperimenti. Poiché sappiamo anche che  $(dG)_{P,T} \leq 0$  nei processi spontanei l'energia libera di Gibbs assume particolare importanza nelle applicazioni della termodinamica chimica, come vedremo in seguito. Dato sia il volume che l'entropia sono positivi,  $G$  aumenta con la pressione e diminuisce con la temperatura.



Per la dipendenza di  $G$  dalla pressione, dato che  $V(g) > V(l) \approx V(s)$  la pendenza della curva  $G=f(P)$  è diversa a seconda che il sistema considerato sia composto da un solido, un liquido o un gas. Anche l'integrazione analitica risulta diversa nel caso di solidi, liquidi e nel caso di gas. Per i primi infatti il volume può essere considerato costante con la pressione, mentre per i gas si può fare l'approssimazione del gas perfetto.

solidi, liquidi  $G(P_2) = G(P_1) + V(P_2 - P_1)$

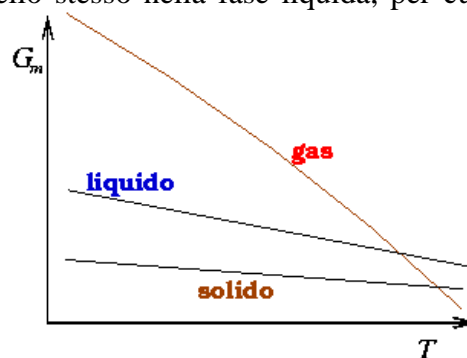
gas  $G(P_2) = G(P_1) + nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = G(P_1) + nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$

Il volume molare di un gas è circa 1000 volte più grande dello stesso nella fase liquida, per cui l'aumento di  $G$  con  $P$  per un gas è molto più pronunciata rispetto alle fasi condensate.

Analoghe considerazioni valgono per la funzione  $G=f(T)$ : poiché  $S(g) > S(l) > S(s)$  le tre curve hanno una diversa pendenza. In particolare a pressione costante l'integrazione per piccoli intervalli di temperatura è

$$G(T_2) = G(T_1) - S(T_2 - T_1)$$

che esprime che  $G$  dipende in modo lineare da  $T$  per piccole variazioni. Una equazione diversa e più conveniente verrà ricavata nella Appendice.



Si noti che la forma differenziale dell'equazione  $dG = VdP - SdT$  permette solo di disegnare un andamento della curva a meno di una costante additiva, per cui ciascuna curva può essere traslata verticalmente a piacimento. Questi grafici non permettono perciò una comparazione del valore di  $G$  nei diversi stati di aggregazione.