

# **Chimica Fisica**

## Laurea Triennale

### Biologia molecolare



### **L'entropia e il secondo principio**

Dr. Laura Orian

Dipartimento di Scienze chimiche

Università degli Studi di Padova

Via Marzolo 1 35129 Padova

Tel. 0498275140

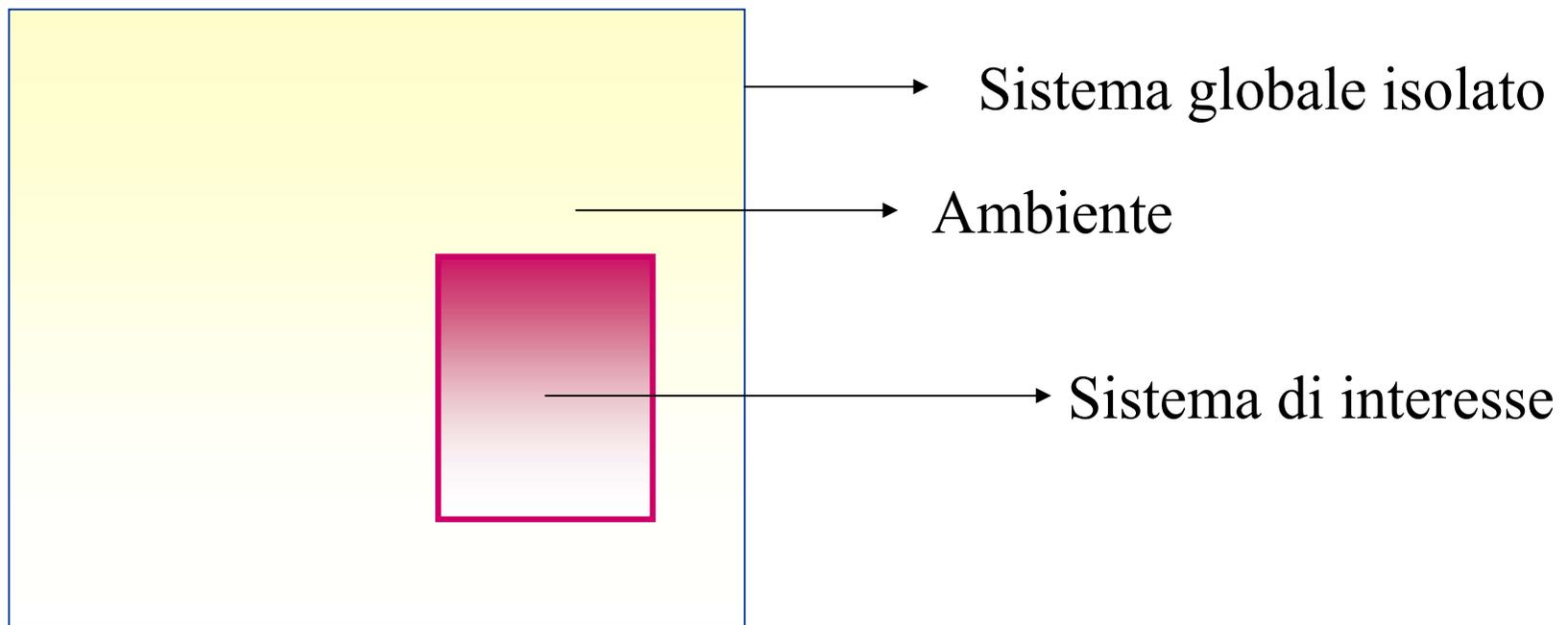
E-mail [laura.orian@unipd.it](mailto:laura.orian@unipd.it)



## **Ci sono cose che succedono e cose che non succedono.**

Qualcosa determina la **direzione spontanea** di ogni cambiamento per il quale non è necessario compiere alcun lavoro.

Modello di sistema globale isolato



In natura si osservano **processi spontanei**, cioè che avvengono senza che sia necessario lavoro esterno.

## Secondo principio della termodinamica

-Non sono possibili in natura dei processi che hanno come solo risultato l'assorbimento di calore da una riserva e la sua completa trasformazione in lavoro (enunciato di Kelvin)

- I processi spontanei avvengono solo se comportano una dispersione di energia da una forma ordinata ad una forma disordinata (formulazione molecolare)

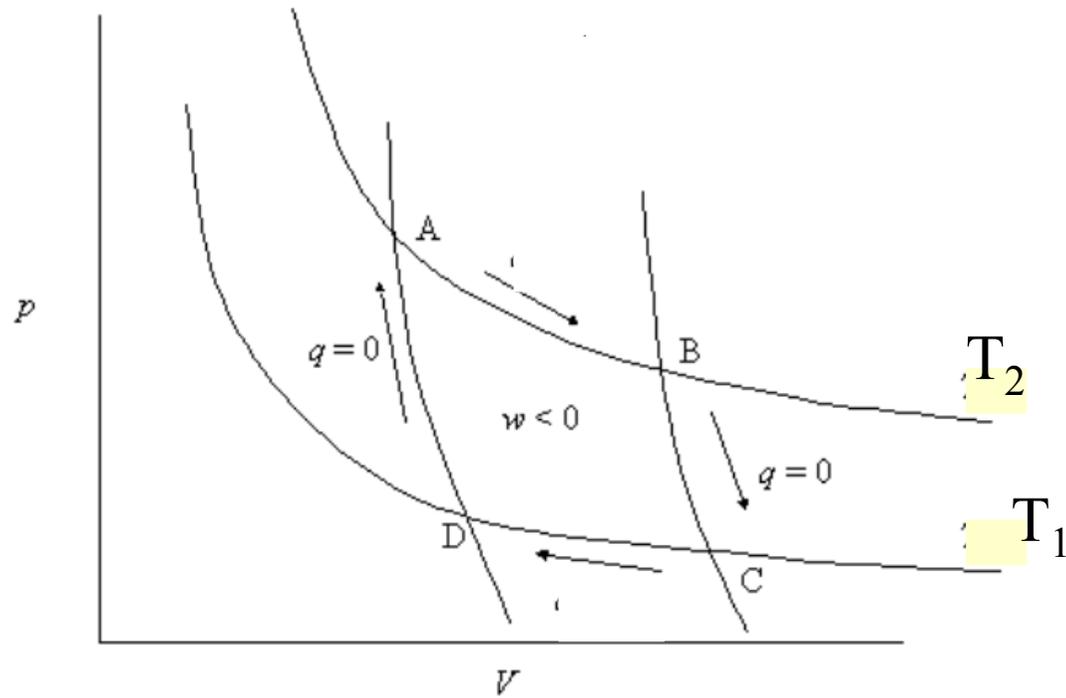
Viene definita la funzione di stato **ENTROPIA** (indicata con  $S$ ) che, in un sistema isolato, deve aumentare o al massimo rimanere costante. L'entropia resta costante solo in un processo reversibile. Una trasformazione spontanea è irreversibile. Poichè l'universo un sistema isolato, ne consegue che l'entropia dell'universo aumenta. Per un sistema chiuso, una trasformazione infinitesima produce una variazione di entropia dipendente dal calore scambiato reversibilmente:

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

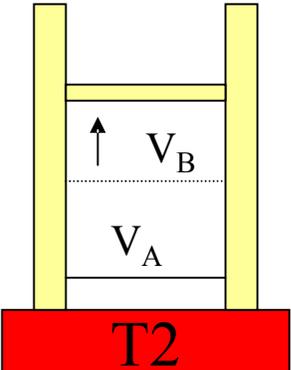
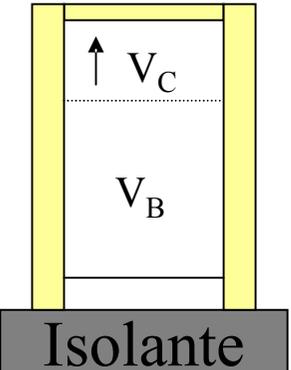
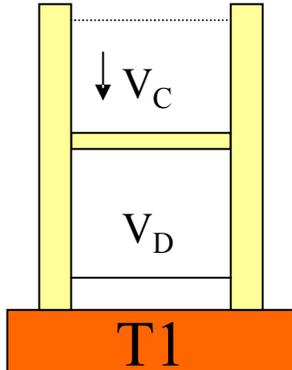
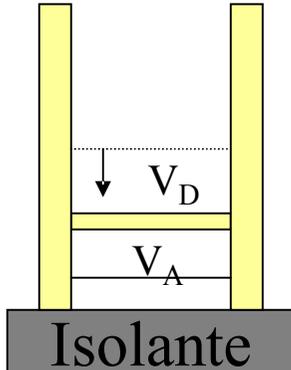
La variazione finita di entropia in un processo si ottiene identificando un processo reversibile che comporti la stessa trasformazione causata dal processo reversibile e calcolando

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

# Il ciclo di Carnot



## La macchina di Carnot a gas perfetto (1824) reversibile

	Isoterma: A---> B	Adiabatica: B---> C	Isoterma: C---> D	Adiabatica: D---> A
				
$\Delta V$	$V_A \text{--->} V_B$	$V_B \text{--->} V_C$	$V_C \text{--->} V_D$	$V_D \text{--->} V_A$
$\Delta T$	$T_2$ costante	$T_2 \text{--->} T_1$	$T_1$ costante	$T_1 \text{--->} T_2$
$W$	$-nRT_2 \ln(V_B/V_A)$	$nC_V(T_1 - T_2)$	$-nRT_1 \ln(V_D/V_C)$	$C_V(T_2 - T_1)$
$Q$	$nRT_2 \ln(V_B/V_A)$	<b>0</b>	$nRT_1 \ln(V_D/V_C)$	<b>0</b>

## Rendimento di una macchina termica

$$\eta = \frac{\text{lavoro}}{\text{calore assorbito}} = \frac{w}{Q_2}$$

Per il I principio applicato ad una trasformazione ciclica ( $\Delta U=0$ )

$$\eta = \frac{w}{Q_2} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2}$$

Nel ciclo di Carnot illustrato il lavoro totale è

$$w = nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \text{ATTENZIONE AL SEGNO!}$$

dove l'uguaglianza  $(V_B/V_A)=(V_C/V_D)$  si ricava dividendo membro a membro le equazioni per le adiabatiche reversibili:

$$T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1} \quad \text{e} \quad T_2 V_A^{\gamma-1} = T_1 V_D^{\gamma-1}$$

Il rendimento del ciclo reversibile di Carnot può dunque essere espresso in funzione delle temperature assolute delle due sorgenti tra cui lavora. Infatti:

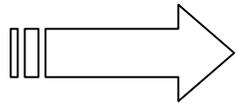
$$\eta = \frac{w}{Q_2} = \frac{nR(T_2 - T_1) \ln(V_B/V_A)}{nRT_2 \ln(V_B/V_A)} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

**Osservazioni:**

1. Il rendimento del ciclo di Carnot è nullo se le temperature delle due sorgenti sono uguali.
2. Il rendimento è massimo e pari a 1 se  $T_1=0$  o  $T_2=\infty$ .
3. Il ciclo di Carnot è reversibile e dunque può essere percorso in senso opposto: in tale situazione la macchina di Carnot sottrae calore alla sorgente fredda e si comporta da macchina frigorifera.



In un ciclo di Carnot le temperature delle sorgenti di calore usate sono  $T_1=300\text{ K}$  e  $T_2=400\text{ K}$ ; nell'espansione isoterma la quantità di calore scambiata dal gas è  $Q_2=0.5\text{ Kcal}$ . Quanto vale il lavoro  $W_1$  compiuto sul gas nella compressione isoterma?



$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{300}{400} = 0.25$$

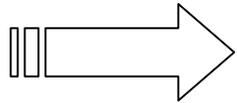
$$\eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 0.25 = 1 + \frac{Q_1}{0.5}$$

$$Q_1 = (0.25 - 1)0.5 = -0.375\text{Kcal}$$

$$w_1 = 0.375\text{Kcal} = 1.57\text{KJ}$$



Una macchina a gas perfetto monoatomico compie un ciclo reversibile costituito da due trasformazioni isoterme alle temperature  $T_1 = 300\text{K}$  e  $T_2 = 400\text{K}$ , intervallate da due isocore ai volumi  $V_1 = 5\text{l}$  e  $V_2 = 10\text{l}$ . Si calcoli  
(a) il rendimento del ciclo  
(b) il numero di moli di gas se il lavoro prodotto in 10 cicli è  $11.53\text{KJ}$ . NOTA:  $C_V = 3/2 R$



(a)

$$\eta = \frac{w}{Q_2}$$

A--->B espansione isoterma  $T=T_2$  da  $V_A$  a  $V_B$

Lavoro:  $-nRT_2 \ln(V_B/V_A)$

Calore:  $nRT_2 \ln(V_B/V_A)$

B--->C trasf. isocora  $V=V_B$  T passa da  $T_2$  a  $T_1$

Lavoro: 0

Calore:  $nC_V(T_1 - T_2)$

C--->D compressione isoterma  $T=T_1$  da  $V_C$  a  $V_D$

Lavoro:  $-nRT_1 \ln(V_D/V_C)$

Calore:  $nRT_1 \ln(V_D/V_C)$

D--->A trasf. isocora  $V_D=V_A$  T passa da  $T_1$  a  $T_2$

Lavoro: 0

Calore:  $nC_V(T_2-T_1)$

$$\eta = \frac{w}{Q \text{ assorbito}} = \frac{nR(T_2 - T_1) \ln \frac{V_B}{V_A}}{nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} + nC_V(T_2 - T_1)} = 0.16$$

$$(b) \quad n = \frac{w}{10 \times R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_B}{V_A}} = 2.00 \text{ mol}$$

L'energia totale di un sistema isolato è costante.

Se l'energia di un sistema diminuisce durante un cambiamento spontaneo, l'energia dell'ambiente deve aumentare della stessa quantità (I principio).

E' possibile che la direzione del cambiamento sia legata alla distribuzione dell'energia?

I cambiamenti spontanei sono sempre accompagnati da un degrado dell'energia che si converte

### **Postulato di Kelvin-Planck**

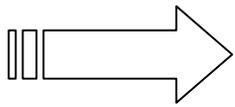
E' impossibile ideare una trasformazione di un sistema il cui unico risultato sia la produzione di lavoro con assorbimento di calore da una sorgente ad un'unica temperatura.

### **Postulato di Clausius**

E' impossibile ideare una trasformazione di un sistema il cui unico risultato sia di far passare calore da un corpo a temperatura inferiore ad un corpo a temperatura superiore.



Dimostrare che il postulato di Kelvin e quello di Clausius sono equivalenti.



Il postulato di Kelvin sostiene che una macchina termica per produrre lavoro ha bisogno di almeno due sorgenti di calore a temperature diverse, così come si verifica nella macchina di Carnot.

Il postulato di Clausius sostiene che fino ad oggi non è stato possibile realizzare un dispositivo capace di provocare il passaggio di una certa quantità di calore da un corpo freddo ad uno caldo spontaneamente cioè senza alcun altro risultato concomitante.

Ammettiamo che sia valido il postulato di Kelvin e falso quello di Clausius.

Consideriamo una macchina di Carnot che produca un lavoro  $w=Q_2+Q_1$  assorbendo la quantità di calore  $Q_2>0$  dalla sorgente più calda e cedendo la quantità di calore  $Q_1<0$  a quella più fredda. Se ammettiamo che possa passare spontaneamente del calore  $Q_1$  dalla sorgente fredda a quella calda si avrebbe produzione di lavoro a spese di una sola sorgente di calore (quella calda) e quindi anche l'enunciato di Kelvin sarebbe falso.

Ammettiamo che sia valido il postulato di Clausius e falso quello di Kelvin.

Produciamo un lavoro  $w >0$  a spese di un'unica sorgente e immaginiamo di convertirlo per attrito in calore che passa ad una sorgente a temperatura  $T_2$ . In questo caso si realizzerebbe passaggio di calore da un corpo freddo ad uno più caldo e risulterebbe falso anche l'enunciato di Clausius.

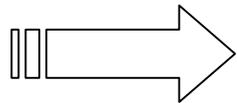
## Entropia

Dal teorema di Clausius sappiamo che per una trasformazione ciclica reversibile

$$\oint_R \frac{dQ}{T} = 0$$



Dimostrare l'uguaglianza nel caso di un ciclo di Carnot.



Durante le due trasformazioni isoterme reversibili si ha:

$$\int \frac{dQ_2}{T_2} = \frac{Q_2}{T_2} \quad \text{e} \quad \int \frac{dQ_1}{T_1} = \frac{Q_1}{T_1}$$

Poiché lungo le adiabatiche i calori scambiati sono nulli, in un ciclo completo si ha:

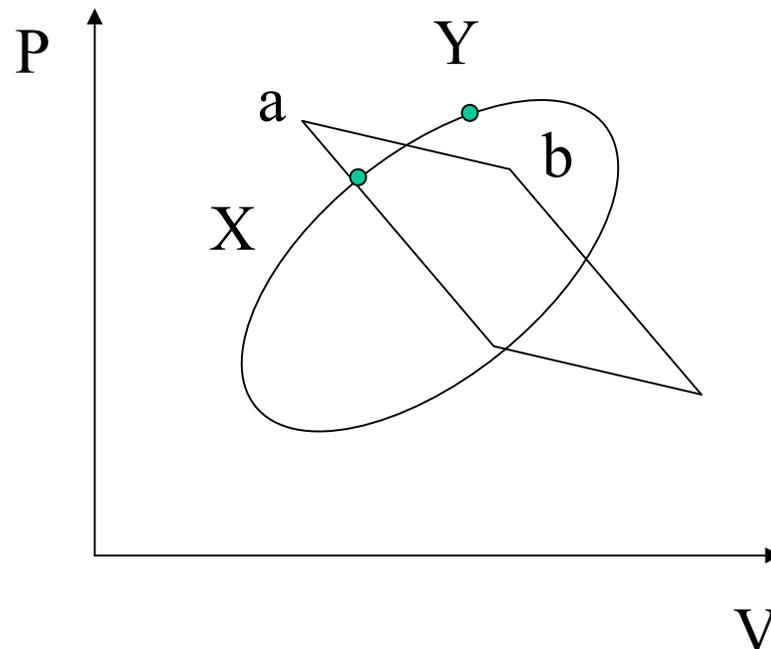
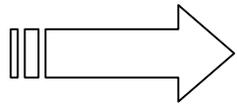
$$\oint_R \frac{dQ}{T} = \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1}$$

Ma abbiamo visto che  $Q_1/Q_2 = -T_1/T_2$  e quindi:

$$\oint_R \frac{dQ}{T} = \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{T_1}{T_2} \frac{1}{T_1} Q_2 = 0$$

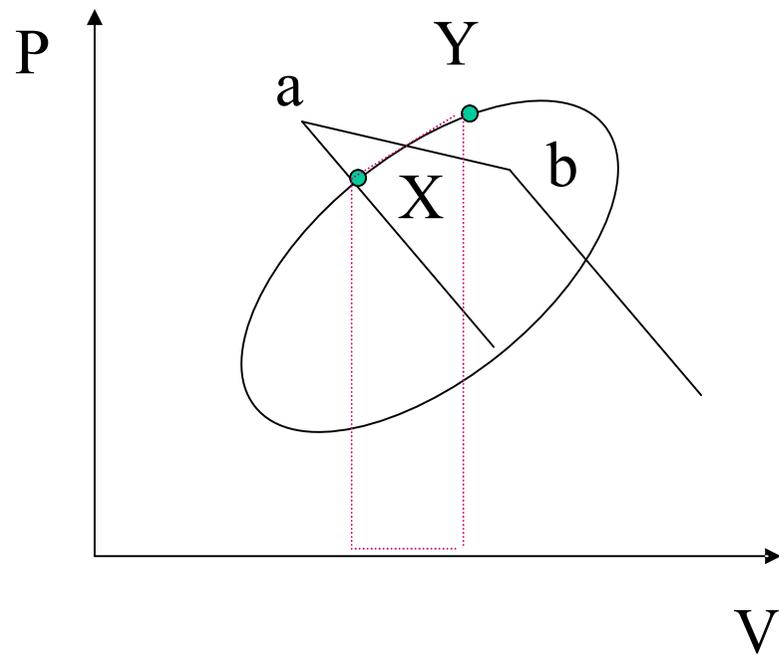
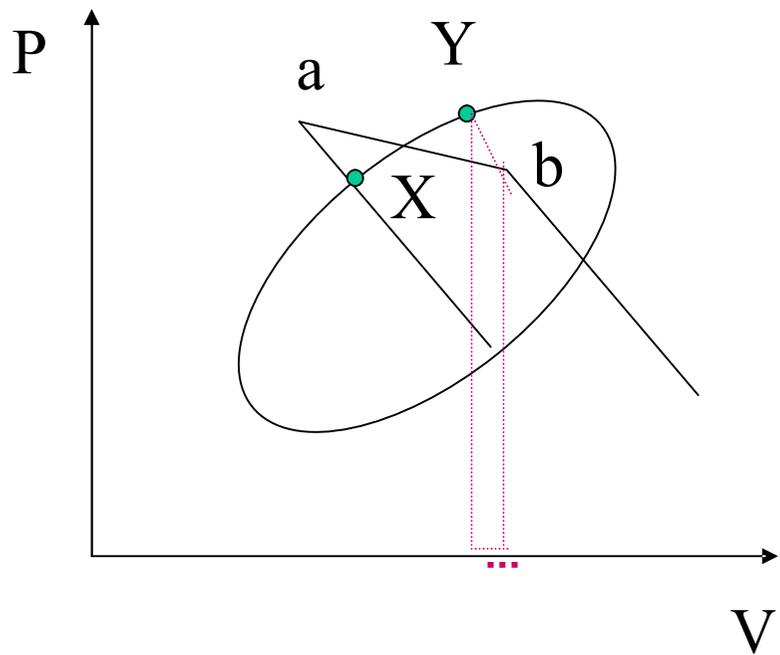
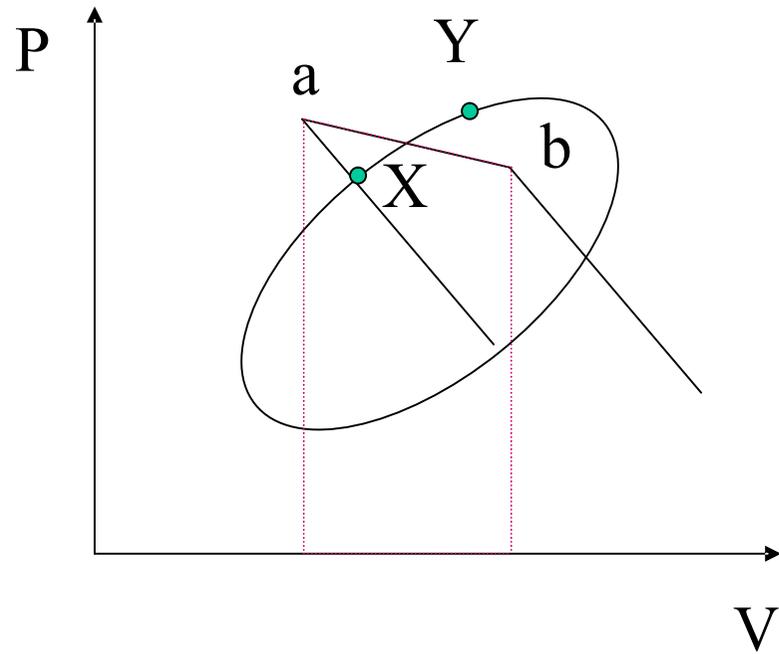
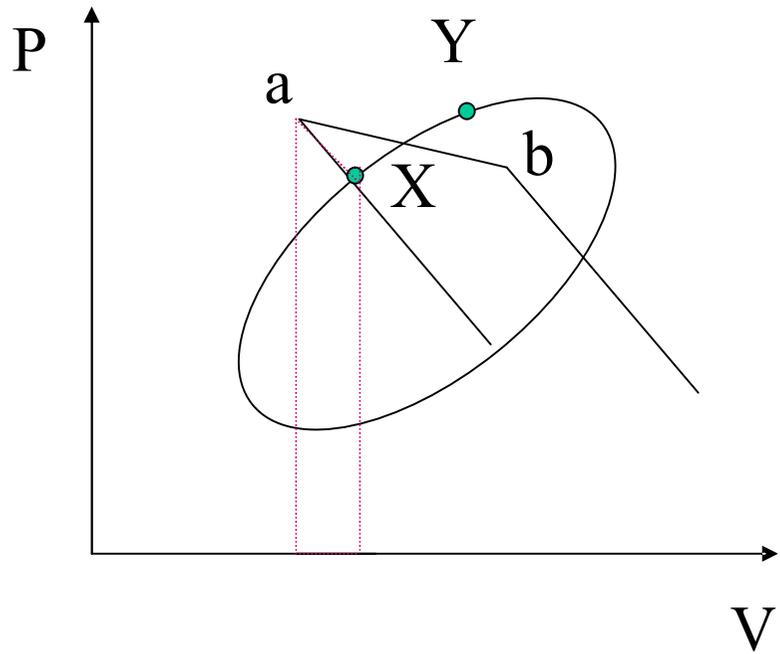


Dimostrare graficamente l'uguaglianza nel caso di un ciclo reversibile qualsiasi.



XY porzione del contorno del ciclo.

$A_X$  ed  $A_Y$  sono le due adiabatiche passanti per X e Y che congiungo con un' isoterma ab.

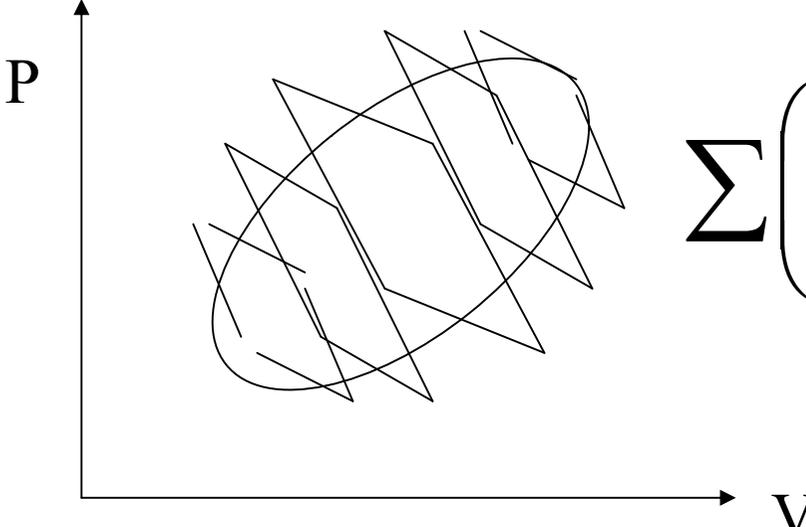


- L'area al di sotto del percorso a zig-zag  $XabY$  è uguale all'area effettiva sotto il percorso  $XY$ .
- Poiché il lavoro è lo stesso, essendo la variazione di energia interna la stessa, anche l'effetto termico è lo stesso, cioè il calore assorbito lungo l'isoterma  $ab$  è uguale a quello assorbito lungo il percorso effettivo  $XY$ .
- Analogamente fra le medesime adiabatiche si può tracciare una seconda isoterma in modo tale che il calore assorbito lungo essa sia uguale a quello assorbito lungo il percorso effettivo  $X'Y'$ .



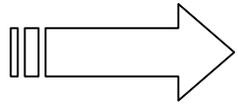
Riuscite a disegnarlo?

L'intero ciclo rappresentato dalla curva chiusa è dunque equivalente ad un certo numero di cicli di Carnot, perciò:


$$\sum \left( \frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_R = 0 \Rightarrow \oint \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_R = 0$$



Calcolare le variazioni di entropia (a) dell'acqua, (b) di tutti gli altri corpi quando una mole d'acqua sottoraffreddata congela a  $-10^{\circ}\text{C}$  e 1 atm. Le capacità termiche molari dell'acqua e del ghiaccio possono essere considerate costanti ed uguali a 18 e a 9  $\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  e il calore latente di fusione del ghiaccio a  $0^{\circ}\text{C}$  è  $1440 \text{ cal mol}^{-1}$ .



Immaginiamo di compiere il ciclo reversibile:

acqua ( $-10^{\circ}\text{C}$ ) --> acqua ( $0^{\circ}\text{C}$ ) --> ghiaccio ( $0^{\circ}\text{C}$ ) --> ghiaccio ( $-10^{\circ}\text{C}$ )

I

II

III

IV

I-->II  $C_V dT$

II-->III  $-1440 \text{ cal mol}^{-1}$

III-->IV  $-C_V dT$

$$\Delta S_{acqua} = C_{V,acqua} \int_{263}^{273} \frac{dT}{T} + Q_{sol} + C_{V,ghiaccio} \int_{273}^{263} \frac{dT}{T}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{acq} &= 18x \ln \frac{273}{263} - \frac{1440}{273} + 9x \ln \frac{263}{273} \\ &= 0.672 - 5.275 - 0.336 = -4.94 \text{ calK}^{-1}\end{aligned}$$

I-->II	$C_V \Delta T = 18 \times 10 = 180 \text{ cal}$
II-->III	$-1440 \text{ cal mol}^{-1}$
III-->IV	$-C_V \Delta T = -9 \times 10 = -90 \text{ cal}$

$$\Delta S = \sum \frac{\Delta Q}{T} = \frac{-180 + 1440 + 90}{263} = 5.13 \text{ cal K}^{-1}$$