

# **Chimica Fisica**

## Laurea Triennale

### Biologia molecolare



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

Dr. Laura Orian

Dipartimento di Scienze chimiche  
Università degli Studi di Padova

Via Marzolo 1 35129 Padova

Tel. 0498275140

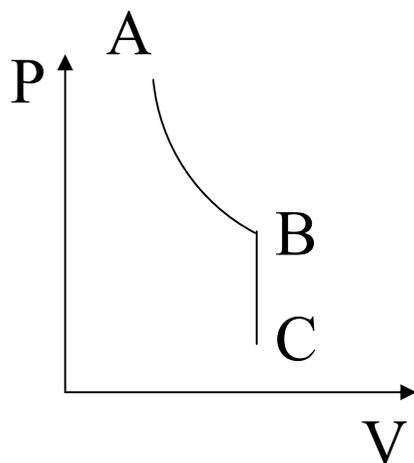
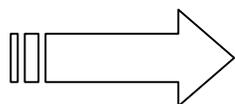
E-mail [laura.orian@unipd.it](mailto:laura.orian@unipd.it)





2.0 mol di gas perfetto biatomico vengono sottoposte successivamente ad una espansione adiabatica reversibile AB e ad una trasformazione isocora reversibile BC. Siano  $T_A = 400$  K e  $T_B = 300$  K e  $T_C = 100$  K i valori temperatura negli stati termodinamici A, B e C.

Si determini il lavoro prodotto dal gas, la quantità di calore scambiata, la variazione di entropia e di energia interna del gas nel processo descritto ABC. ( $C_V = 5/2R$ )



$$W = W_{AB} + W_{BC} \quad \text{ma } W_{BC} = 0 \text{ (isocora)}$$

Per il primo principio

$$\Delta U = q_{AB} + W_{AB}$$
$$q_{AB} = 0 \text{ (adiabatica)}$$

$$\Delta U = W_{AB} = nC_V \Delta T$$

$$\Delta U = n \frac{5}{2} R \Delta T = 2 \frac{5}{2} 8.31 (300 - 400) = -4155 J$$

$$q = q_{AB} + q_{BC} \quad q_{AB} = 0 \text{ (adiabatica)}$$

Per il primo principio

$$\Delta U = q_{BC} + \overset{0 \text{ (isocora!)}}{w_{BC}} = nC_V \Delta T = 2 \frac{5}{2} R(100 - 200) = -8310 J$$

$$\Delta U_{AC} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} = -4155 - 8310 = -12465 J$$

oppure

$$\Delta U_{AC} = nC_V \Delta T = 2 \frac{5}{2} R(100 - 400) = -12465 J$$

$$\Delta S = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC}$$

$$\Delta S_{AB} = 0 \text{ (adiabatica)}$$

quindi

$$\begin{aligned}\Delta S_{BC} &= \int \frac{dQ_{rev}}{T} = \int \frac{nC_V dT}{T} = nC_V \ln \frac{T_C}{T_B} = \\ &= 2 \frac{5}{2} R \ln \frac{100}{300} = -45.7 JK^{-1} = -10.9 calK^{-1}\end{aligned}$$



Un dato volume  $V$  di gas perfetto biatomico alla pressione  $P$  e temperatura  $T$  esegue un ciclo rappresentato nel piano  $PV$  da un rettangolo con i lati paralleli agli assi.

Si calcoli:

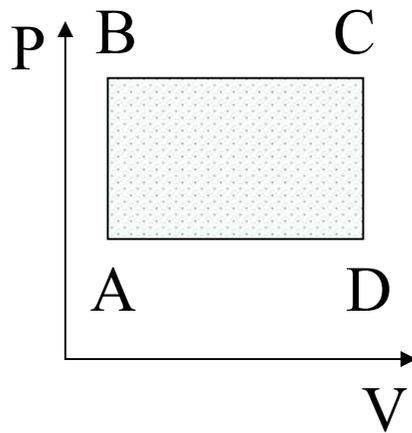
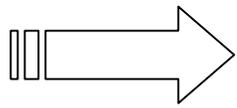
- a) Il numero di moli del gas;
- b) La variazione di entropia nel passaggio dallo stato rappresentato dal punto  $A$  a quello rappresentato dal punto  $C$ ;
- c) Il rendimento del ciclo  $\eta$ ;

Si verifichi inoltre che il valore ottenuto dal rendimento è in accordo con il rendimento di Carnot.

$$P_A = 1.0 \text{ atm} \quad P_C = 1.5 \text{ atm}$$

$$t_A = 50 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$V_A = 2.0 \text{ l} \quad V_C = 4.0 \text{ l}$$



$$\begin{aligned} \text{(a) } q_{\text{assorbito}} &= \frac{P_A V_A}{RT_A} = \\ &= \frac{1.0 \times 2.0}{0.08206 \times 323} = \\ &= 0.078 \text{ mol} \end{aligned}$$

(b) Consideriamo il tratto ABC o ADC (equivalenti!)

- $w_{AD}$  è negativo (espansione)
- lo scambio di calore comporta un aumento di T; infatti  $P_D = P_A$  e  $V_D = V_C$ . Quindi applicando l'equazione di stato dei gas perfetti  $T_D = 625 \text{ K}$ .

$$\Delta U = q + w \quad q = \Delta U - w$$

$$dq = nC_V dT + PdV = nC_V dT + \frac{nRT}{V} dV$$

Nel tratto DC il lavoro è nullo; segue che

$$\Delta U = q = nC_V dT$$

$$dS_{AD} = nC_V \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V} dV$$

$$dS_{DC} = nC_V \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{AD} = \int_{T_A}^{T_D} nC_V \frac{dT}{T} + \int_{V_A}^{V_D} \frac{nR}{V} dV = nC_V \ln \frac{T_D}{T_A} + nR \ln \frac{V_D}{V_A}$$

$$\Delta S_{DC} = \int_{T_D}^{T_C} nC_V \frac{dT}{T} = nC_V \ln \frac{T_C}{T_D}$$

$$\Delta S_{AC} = nC_V \ln \frac{T_C}{T_A} + n(C_P - C_V) \ln \frac{V_D}{V_A}$$

Raccogliendo  $C_V$  e indicando  $C_P/C_V=\gamma$  e ricordando che  $V_D=V_C$

$$\begin{aligned}\Delta S_{AC} &= nC_V \left( \ln \frac{T_C}{T_A} + (\gamma - 1) \ln \frac{V_D}{V_A} \right) = \\ &= nC_V \ln \left[ \frac{T_C}{T_A} \left( \frac{V_C}{V_A} \right)^{\gamma - 1} \right]\end{aligned}$$

Questa espressione è del tutto generale e può essere utilizzata ogni volta che si vuole calcolare la variazione di entropia tra due stati generici per i quali si conoscono le variabili termodinamiche.

(c)

$$\eta = \frac{\textit{lavoro}_{\textit{effettuato}}}{\textit{calore}_{\textit{assorbito}}}$$

Il lavoro è l'area del rettangolo  $(P_B - P_A)(V_C - V_B)$

Nei tratti AB e BC il calore viene assorbito:

$$q_{AB} = nC_V(T_B - T_A) \text{ isocora}$$

$$q_{BC} = nC_P(T_C - T_B) \text{ isobara}$$

$$q_{AB} = nC_V \left( \frac{P_B V_B}{nR} - \frac{P_A V_A}{nR} \right) = nC_V \left( \frac{P_C V_A}{nR} - \frac{P_A V_A}{nR} \right)$$

$$q_{BC} = nC_P \left( \frac{P_C V_C}{nR} - \frac{P_C V_A}{nR} \right)$$

Se  $C_V = 5/2 R$  allora  $C_P = 7/2 R$  (relazione di Mayer)

$$q_{AB} = n \frac{5}{2} R \frac{1}{nR} V_A (P_C - P_A)$$

$$q_{BC} = n \frac{7}{2} R \frac{1}{nR} P_C (V_C - V_A)$$

$$\eta = \frac{(P_B - P_A)(V_C - V_B)}{\frac{5}{2}V_A(P_C - P_A) + \frac{7}{2}P_C(V_C - V_A)}$$

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_A}{T_C}$$

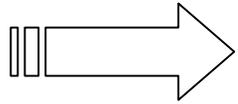
Sostituendo i valori numerici:  $\Delta S_{AC} = 0.515 \text{ cal K}^{-1}$ ,  $\eta = 0.077$ ,

$\eta_{Carnot} = 0.67$ ,  $\eta_{Carnot} > \eta$



Calcolare la variazione di entropia nel sistema, nell'ambiente e la variazione di entropia totale quando 14.0 g di  $N_2$  a 298 K e 1.0 bar raddoppiano il loro volume in:

- (A) un'espansione isoterma reversibile
- (B) un'espansione isoterma irreversibile contro il vuoto
- (C) un'espansione adiabatica reversibile



$$(a) \quad \Delta S_{gas} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = 2.9 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S_{ambiente} = -2.9 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S_{tot} = 0 \text{ JK}^{-1}$$

(b)

$$\Delta S_{gas} = 2.9 \text{ JK}^{-1}$$

L'entropia è funzione di stato e posso calcolarne la variazione lungo un percorso reversibile! (vedi (a) )

$$\Delta S_{ambiente} = 0 \text{ JK}^{-1}$$

L'ambiente non compie lavoro, la sua T è costante (variazione di energia interna nulla) perciò  $q=0$ .

$$\Delta S_{tot} = 2.9 \text{ JK}^{-1}$$

$$(c) \quad \Delta S_{gas}, \Delta S_{ambiente}, \Delta S_{tot} = 0 \text{ JK}^{-1}$$

## Entropia

### Trasformazioni reversibili

Trasformazione isocora

Trasformazione isobara

Trasformazione isoterma

Trasformazione adiabatica

### Trasformazioni irreversibili

Trasformazione isocora

Trasformazione isobara

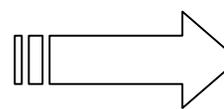
Trasformazione isoterma

Trasformazione adiabatica

Sistema	Ambiente	Totale
$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i}$	$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_i}{T_f}$	0
$\Delta S = nC_P \ln \frac{T_f}{T_i}$	$\Delta S = nC_P \ln \frac{T_i}{T_f}$	0
$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$	$\Delta S = nR \ln \frac{V_i}{V_f}$	0
0	0	0
Sistema	Ambiente	Totale
<b>= rev.</b>	$ \Delta S  = \frac{ Q }{T_{amb}}$	> 0
<b>= rev.</b>	$ \Delta S  = \frac{ Q }{T_{amb}}$	> 0
<b>= rev.</b>	$ \Delta S  = \frac{ Q }{T_{amb}}$	> 0
$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_f V_f^{\gamma-1}}{T_i V_i^{\gamma-1}}$	0	> 0



Un gas perfetto biatomico funziona da fluido in un motore termico e compie un ciclo costituito da due isoterme reversibili, AB e CD, e due isocore, BC e DA. Calcolare il rendimento termodinamico del motore sapendo che valgono le relazioni  $T_A = 2T_C$  e  $V_A = V_B/2$ .  $C_V = 5/2R$


$$w_{tot} = w_{AB} + w_{CD} = -nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A} - nRT_C \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$V_B = V_C \quad V_A = V_D$$

$$w_{tot} = nR (T_C - T_A) \ln \frac{V_B}{V_A}$$

In quali tratti il gas assorbe calore? Nei tratti DA dove la variazione di energia interna è positiva ed il lavoro nullo e AB dove la variazione di energia interna è nulla ed il lavoro negativo.

$$q_{AB} = -w_{AB} = nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$q_{DA} = nC_V (T_A - T_C) = n \frac{5}{2} R (T_A - T_C)$$

Pertanto il rendimento vale:

$$\eta = \frac{w_{tot}}{q_{AB} + q_{DA}} = 0.18$$

N.B.

La soluzione di questo problema non dipende dal carattere irreversibile delle due isocore. Il rendimento trovato è inferiore a quello di un ciclo di Carnot che lavora tra le stesse temperature (0.5).



2.0 mol di gas perfetto monoatomico ( $C_V=3/2 R$ ) sono contenute in un cilindro a pareti adiabatiche, munito di pistone scorrevole. Inizialmente il gas si trova alla pressione di 100 Pa ed alla temperatura di 298 K. Sul sistema si esegue il ciclo *irreversibile*:

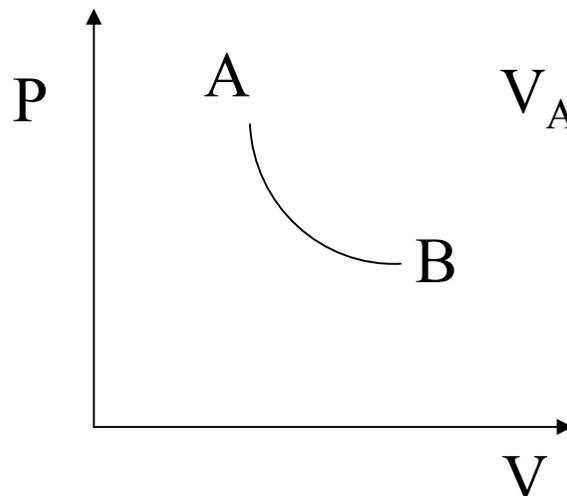
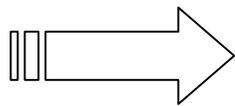
I espansione isoterma reversibile fino al volume  $V_B=2V_A$

II trasformazione isocora irreversibile fino alla pressione  $P_C=1/2P_B$

III compressione adiabatica reversibile

IV trasformazione isobara reversibile.

Disegnare il ciclo nel piano PV e calcolare  $w_{AB}$ ,  $T_C$ ,  $\Delta U_{BC}$ ,  $T_D$ , la variazione di entropia e di energia interna del gas nel processo descritto. Si confronti infine il rendimento con quello di un ciclo di Carnot.



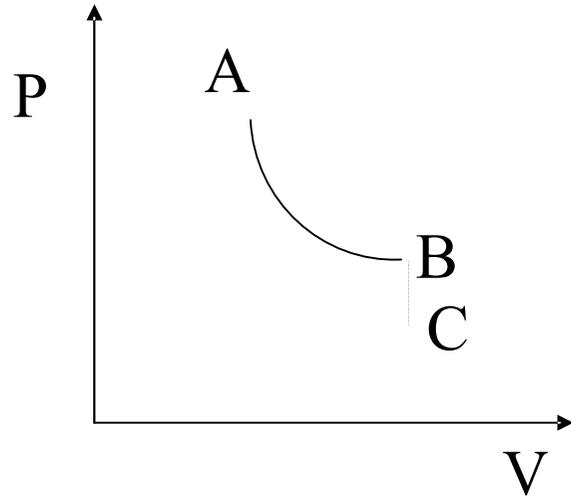
$$V_A = nRT_A / P_A = 2 \times 8.31 \times 298 / 100 = 49.53 \text{ m}^3$$

$$V_B = 2V_A = 49.53 \times 2 = 99.06 \text{ m}^3$$

$$T_B = T_A = 298 \text{ K}$$

$$P_B = nRT_B / V_B = 2 \times 8.31 \times 298 / 99.06 = 50 \text{ Pa}$$

$$w_{AB} = -nRT \ln(V_B/V_A) = -2 \times 8.31 \times 298 \times \ln(2) = -3.43 \text{ KJ} = -q_{AB} \quad \Delta U_{AB} = 0$$



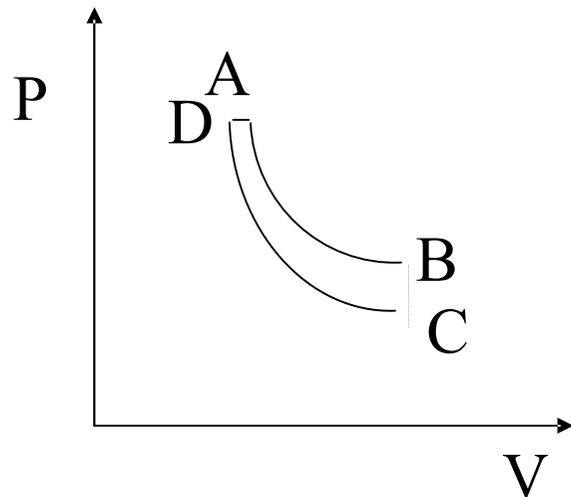
$$P_C = 1/2 P_B = 50/2 = 25 \text{ Pa}$$

$$V_C = V_B = 99.06 \text{ m}^3$$

$$T_C = P_C V_C / nR = 25 \times 99.06 / (2 \times 8.31) = 149 \text{ K}$$

$$w_{BC} = 0$$

$$\Delta U_{BC} = nC_V(T_C - T_B) = 2 \times 3/2 R \times (149 - 298) = -3.71 \text{ KJ} = q_{BC}$$



$$P_D = P_A = 100 \text{ Pa}$$

$$P_D V_D^\gamma = P_C V_C^\gamma$$

$$V_D = 43.19 \text{ m}^3$$

$$T_D = P_D V_D / nR = 100 \times 43.19 / (2 \times 8.31) = 260 \text{ K}$$

$$q_{CD}=0 \quad \Delta U_{CD}=nC_V(T_D-T_C)=2 \times 3/2 R \times (260-149)=2767.23 \text{ J}=w_{BC}$$

Ed infine:

$$\Delta U_{DA}=nC_V(T_A-T_D)=2 \times 3/2 R \times (298-260)=947.34 \text{ J}$$

$$\Delta U_{TOT}=0$$

$$\Delta S_{AB}=nR \ln(V_B/V_A)=2 \times 8.31 \times \ln 2=11.52 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S_{BC}=nC_V \ln(T_C/T_B)=2 \times 3/2 R \times \ln(149/298)=-17.29 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S_{CD}=0 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S_{DA}=nC_P \ln(T_A/T_D)=2 \times 5/2 R \times \ln(298/260)=5.67 \text{ JK}^{-1}$$

La somma dei contributi è circa 0 come deve essere trattandosi di un ciclo chiuso.

# Terzo principio della termodinamica

Tutte le sostanze perfette (cristalline)  
a  $T=0$  hanno entropia nulla.

*la conoscenza dell'entropia a 0 K è, sostanzialmente,  
impossibile, o meglio, l'entropia allo zero assoluto è una  
grandezza non interpretabile in modo chiaro in base a sole  
considerazioni termodinamiche*

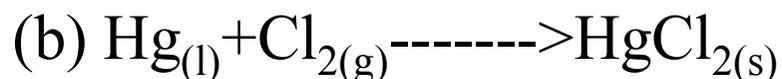
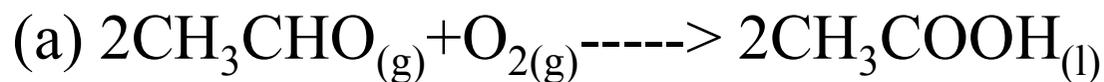
*Allo zero assoluto, che è una temperatura ideale non  
raggiungibile sperimentalmente, possiamo immaginare che  
i costituenti microscopici di un sistema (atomi o molecole)  
siano fermi, cioè e non subiscano variazioni di posizione nel  
tempo*

# Entropia standard

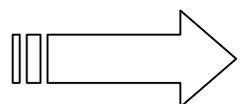
- L'entropia standard di una sostanza è l'entropia dello
- stato standard di una sostanza ad una data temperatura,
- calcolata in base al terzo principio della termodinamica.
- - L'entropia **standard di una reazione chimica** è la
- differenza, pesata stechiometricamente delle entropie
- standard dei prodotti e dei reagenti



Calcolare le entropie standard a 298 K delle seguenti reazioni:



Utilizzare i seguenti dati:  $S^\circ_{\text{CH}_3\text{COOH}_{(l)}} = 159.8 \text{ cal K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  
 $S^\circ_{\text{CH}_3\text{CHO}_{(g)}} = 250.3 \text{ cal K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $S^\circ_{\text{O}_{2(g)}} = 205.14 \text{ cal K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  
 $S^\circ_{\text{Hg}_{(l)}} = 76.02 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  $S^\circ_{\text{Cl}_{2(g)}} = 223.07 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ,  
 $S^\circ_{\text{HgCl}_{2(s)}} = 146.0 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .



$$(a) 2 \times 159.8 - 2 \times 250.3 - 205.14 = -386.1 \text{ J K}^{-1}$$

$$(b) 146.0 - 76.02 - 223.07 = -153.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Si noti che l'entropia standard degli elementi (ad esempio di  $\text{O}_{2(g)}$ ) non è nulla come lo è l'entalpia standard di formazione degli stessi.

Questo consegue dal **III principio della Termodinamica**,

Va ricordato inoltre che per una sostanza che in seguito a riscaldamento cambia anche di stato, di ciò va tenuto conto nel calcolo della sua variazione di entropia. Un formula del tutto generale è:

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_f} \frac{C_{P(solid)}}{T} dT + \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} +$$
$$+ \int_{T_{fus}}^{T_b} \frac{C_{P(liquid)}}{T} dT + \frac{\Delta H_b}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_{P(gas)}}{T} dT$$