



# Universita' degli Studi dell'Insubria

Corsi di Laurea in Scienze Chimiche e  
Chimica Industriale

---

## Termodinamica Chimica



Entropia



dario.bressanini@uninsubria.it

<http://scienze-como.uninsubria.it/bressanini>



# Entropia Macroscopica

---

- Come possiamo esprimere l'entropia in termini macroscopici?
  - ▶ Le molecole di un sistema ad **alta T** sono **molto 'disordinate'**, sia nella loro posizione sia in termini degli stati energetici occupati (traslazionali, vibrazionali, rotazionali)
  - ▶ Le molecole di un corpo a **bassa T** (ad esempio un solido) sono **molto piu' 'ordinate'**, sia nella posizione sia negli stati energetici permessi.
  - ▶ Un sistema a **bassa T** ha meno stati energetici e posizioni permesse di un sistema ad **alta T**



# Entropia Macroscopica

---

- Consideriamo ora l'effetto di un **trasferimento reversibile infinitesimo di calore** ad un corpo.
- Dal punto di vista dell'ordine molecolare e della redistribuzione energetica interna, fornire una quantità  $dq_{rev}$  al sistema ha un effetto maggiore se la temperatura è bassa.
- Se il sistema è già ad alte temperature, avrà già una grande redistribuzione interna dell'energia, e fornire  $dq_{rev}$  al sistema ha meno effetto.



# Entropia Macroscopica

---

- L'effetto sulla distribuzione molecolare, a parità di  $dq_{rev}$ , dipende dalla temperatura.
- Possiamo allora considerare la quantità  $dq_{rev}/T$
- Il calore non è un differenziale esatto, tuttavia è possibile dimostrare che  $dq_{rev}/T$  è un **differenziale esatto**
- Quindi esiste una funzione di stato, che chiamiamo entropia, tale che

$$dS = dq_{rev}/T$$



# $dS$ per un gas Ideale

- Dimostriamo che  $dq_{rev}/T$  per un gas ideale e' un differenziale esatto

$$dq_{rev} = dU - dw_{rev}$$

$$C_V dT$$

$$-pdV = -nRT \frac{dV}{V}$$

- Divido per  $T$

$$\frac{dq_{rev}}{T} = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$



# dS per un gas Ideale

---

$$\frac{dq_{rev}}{T} = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

- Il secondo membro e' un differenziale esatto perche' i due addendi dipendono da variabili di stato diverse. (perche'?)
- Quindi esiste una funzione di stato (si puo' dimostrare in generale), che chiamiamo entropia, il cui differenziale e' pari a

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



# $\Delta S_{\text{tot}}$

---

- Per una variazione finita

$$\Delta S_{\text{tot}} = \int_{\text{iniziale}}^{\text{finale}} \frac{dq_{\text{rev}}}{T} = S_{\text{finale}} - S_{\text{iniziale}}$$

- Per calcolare la **variazione di entropia** di un processo, troviamo un **cammino reversibile** tra lo stato iniziale e quello finale, e calcoliamo l'integrale (**anche se il processo che vogliamo studiare e' irreversibile!**)



# Seconda Legge della Termodinamica

---

L'entropia di un sistema isolato durante un processo spontaneo aumenta

$$\Delta S_{tot} > 0$$



## $\Delta S_{\text{amb}}$

---

- L'entropia totale dell'Universo è la somma dell'entropia del sistema e di quella dell'Ambiente  $S_{\text{tot}} = S_{\text{amb}} + S_{\text{sis}}$
- Quindi  $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{amb}} + \Delta S_{\text{sis}}$
- Consideriamo un trasferimento di calore  $dq_{\text{rev,amb}}$
- Possiamo considerare l'ambiente a volume costante. Quindi  $dq_{\text{rev,amb}} = du_{\text{rev,amb}}$
- $U$  è una funzione di stato:  $du_{\text{rev,amb}} = du_{\text{amb}}$
- Quindi  $dq_{\text{rev,amb}} = dq_{\text{amb}}$



$$\Delta S_{\text{amb}}$$

---

- Possiamo considerare l'ambiente a temperatura costante, quindi

$$\Delta S_{\text{amb}} = q_{\text{amb}} / T_{\text{amb}}$$

Sia che il processo sia reversibile o meno

- Per un processo adiabatico,  $q_{\text{amb}} = 0$ , quindi

$$\Delta S_{\text{amb}} = 0$$



# Processo Isoterma per un gas Ideale

- Calcoliamo il  $\Delta S$  per una espansione isoterma di un gas ideale tra  $V_i$  e  $V_f$
- Per una espansione isoterma,  $dU=0$ , quindi  
 $dq_{rev} = -dw_{rev} = p dV$
- Allora

$$\Delta S = \int_{iniziale}^{finale} \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{1}{T} \int_{iniziale}^{finale} dq_{rev}$$

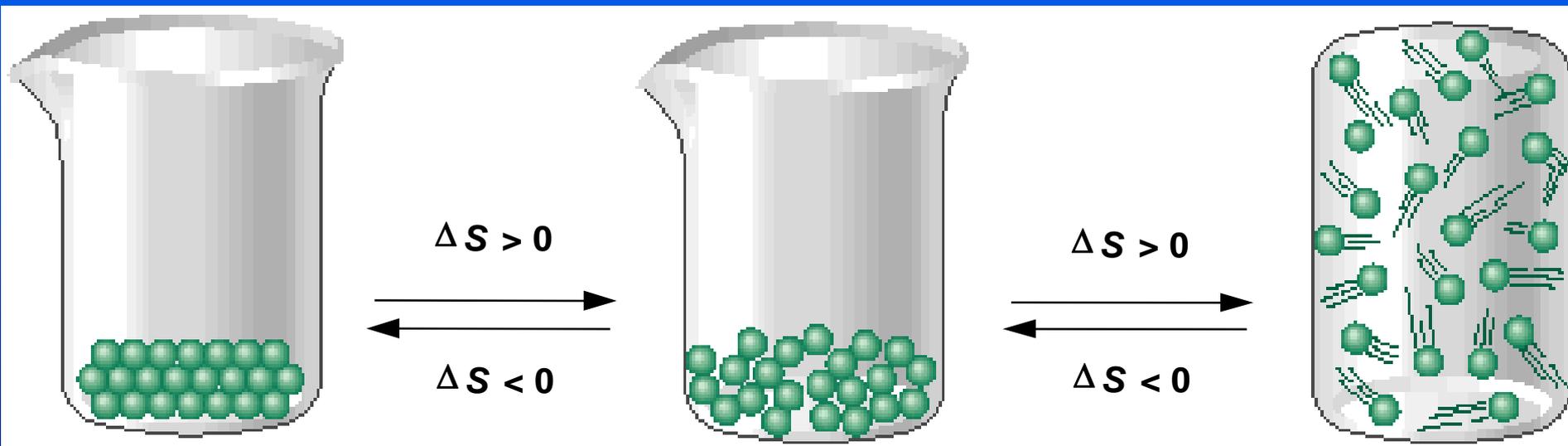
$$= \frac{1}{T} \int_i^f p dV = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

# **Variazioni di Entropia per passaggi di Fase**



# S(T)

Entropia crescente



Solido Cristallino

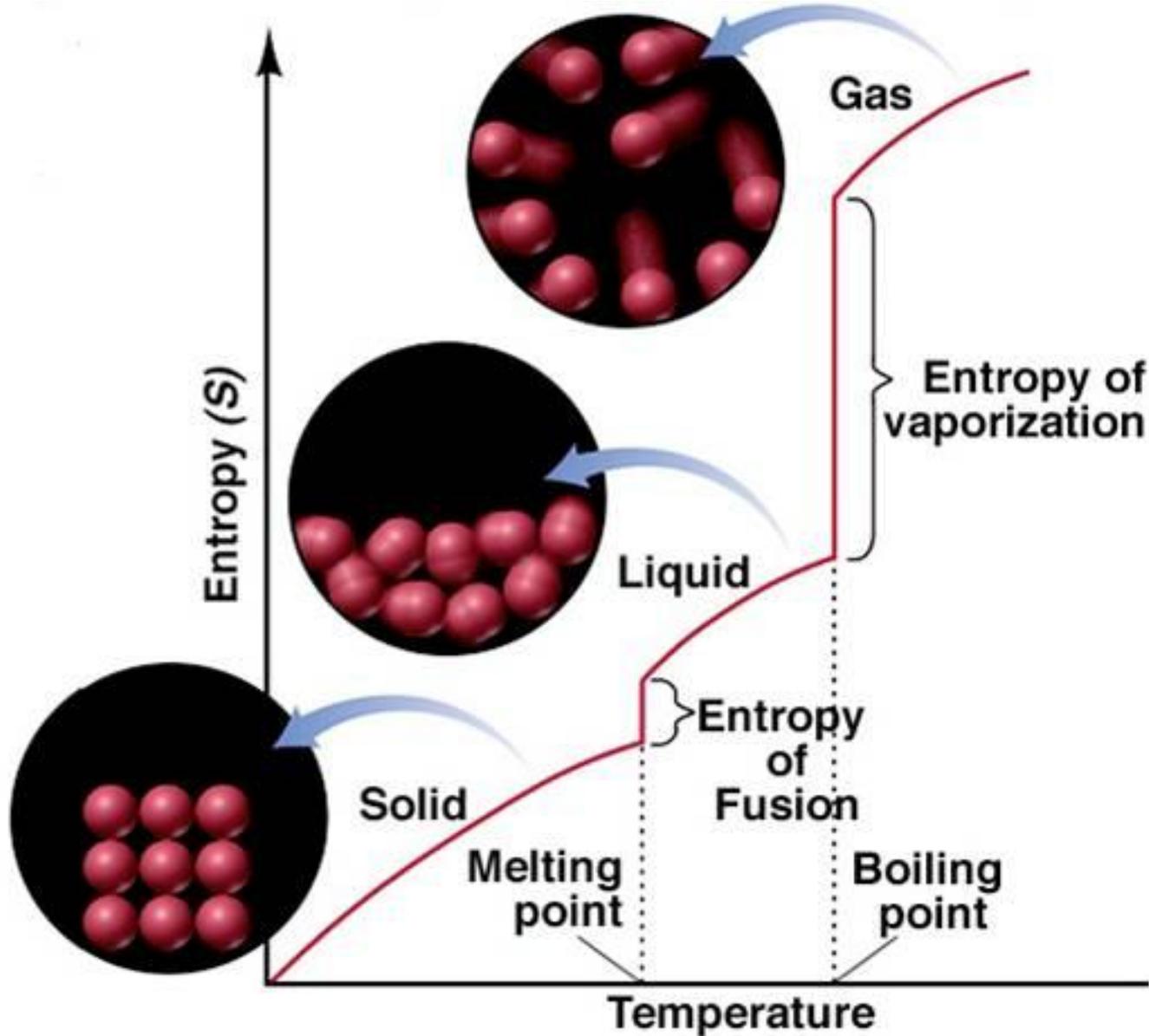
Liquido

Gas

$$S(\text{solido}) < S(\text{liquido}) < S(\text{Gas})$$



# Entropia e Passaggi di Fase





# Passaggi di Fase

---

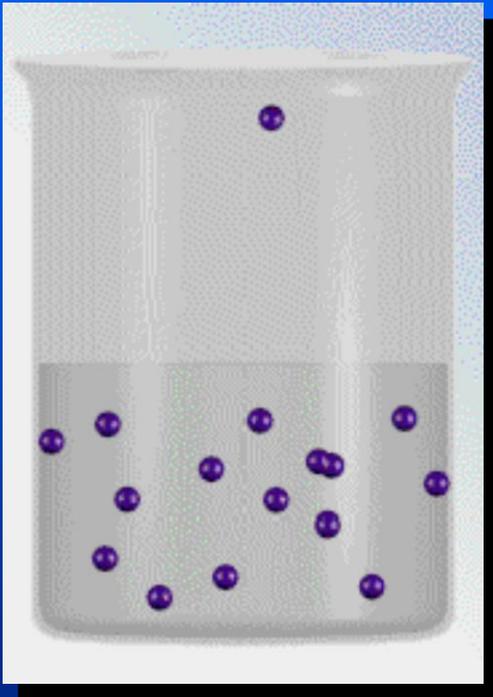
- Per un passaggio di fase, la variazione di entropia può essere facilmente calcolata, ricordando che la temperatura  $T_{trs}$  rimane costante

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T_{trs}} = \frac{1}{T_{trs}} \int_i^f dq_{rev} = \frac{q_{rev}}{T_{trs}}$$

- A pressione costante  $q_{rev} = \Delta_{trs}H$



# Passaggi di Fase



$$\Delta_{\text{vap}}S^\circ = \Delta_{\text{vap}}H^\circ / T$$

$q$  = calore scambiato  
durante il passaggio di fase

$$\Delta_{\text{vap}}S^\circ = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1} / 373.15 \text{ K} = 109 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



# Entropia: Riassunto

- $S$  e' una funzione di stato!
- $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}}$
- Se  $\Delta S_{\text{tot}}$  e' positivo il processo e' spontaneo
- Se  $\Delta S_{\text{tot}}$  e' negativo, il processo e' spontaneo nella direzione opposta.

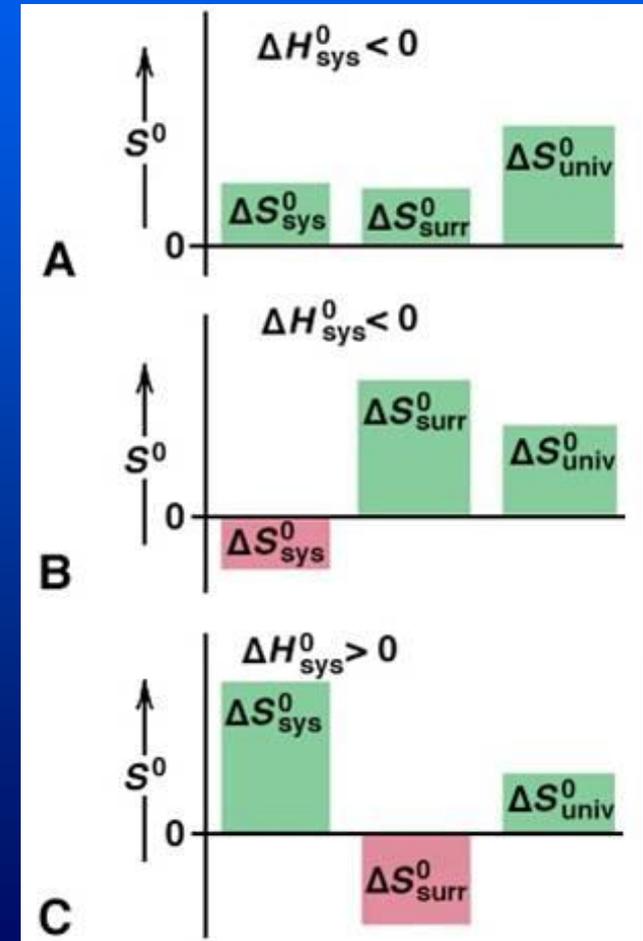
In un processo spontaneo, l'Entropia dell'universo aumenta sempre

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



# Entropia per processi spontanei

- Per processi spontanei  $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}} > 0$
- D'ora in poi, chiamiamo  $\Delta S_{\text{sis}} = \Delta S$
- **Processo Esotermico**
  - $q < 0$ ,  $q_{\text{amb}} > 0$  quindi  $\Delta S_{\text{amb}} > 0$
- **Processo Endotermico**
  - $q > 0$ ,  $q_{\text{amb}} < 0$  quindi  $\Delta S_{\text{amb}} < 0$
- In ogni caso  $\Delta S_{\text{tot}} > 0$





# Processi Reversibili

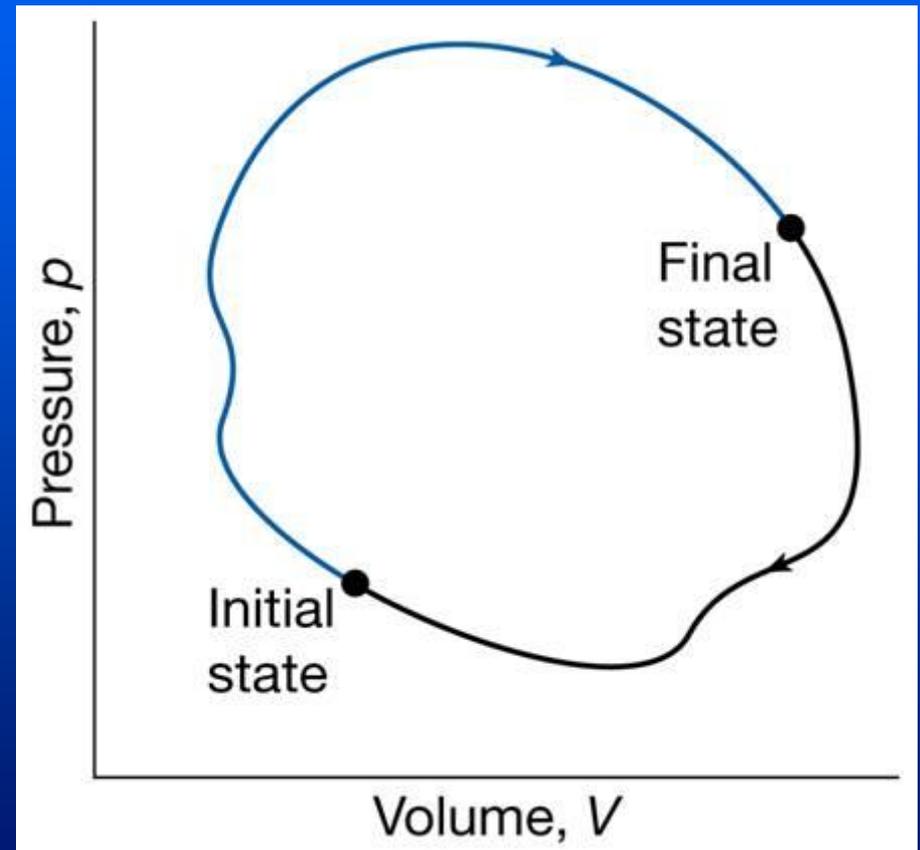
■ Per un processo **reversibile**,  $\Delta S_{\text{tot}} = 0$

■ Eseguendo un ciclo reversibile

$$q_{\text{amb}} = -q_{\text{sis}}$$

e questo implica

$$\Delta S_{\text{amb}} = -\Delta S_{\text{sis}}$$





# Variazioni di Entropia

---

$$\Delta S_{\text{tot}} \geq 0$$

- $\Delta S_{\text{tot}} > 0$       Processo Irreversibile
- $\Delta S_{\text{tot}} = 0$       Processo Reversibile
- In forma differenziale

$$dS_{\text{amb}} + dS \geq 0$$



# Variazione di Temperatura

---

- Come varia  $S$  con la temperatura?

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad S(T_f) = S(T_i) + \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T}$$

- A  $p$  costante  $dq_{rev} = C_p dT$

$$S(T_f) = S(T_i) + \int_i^f \frac{C_p}{T} dT \quad \cong S(T_i) + C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$



# Variazione di Temperatura

---

- A  $V$  costante  $dq_{\text{rev}} = C_V dT$

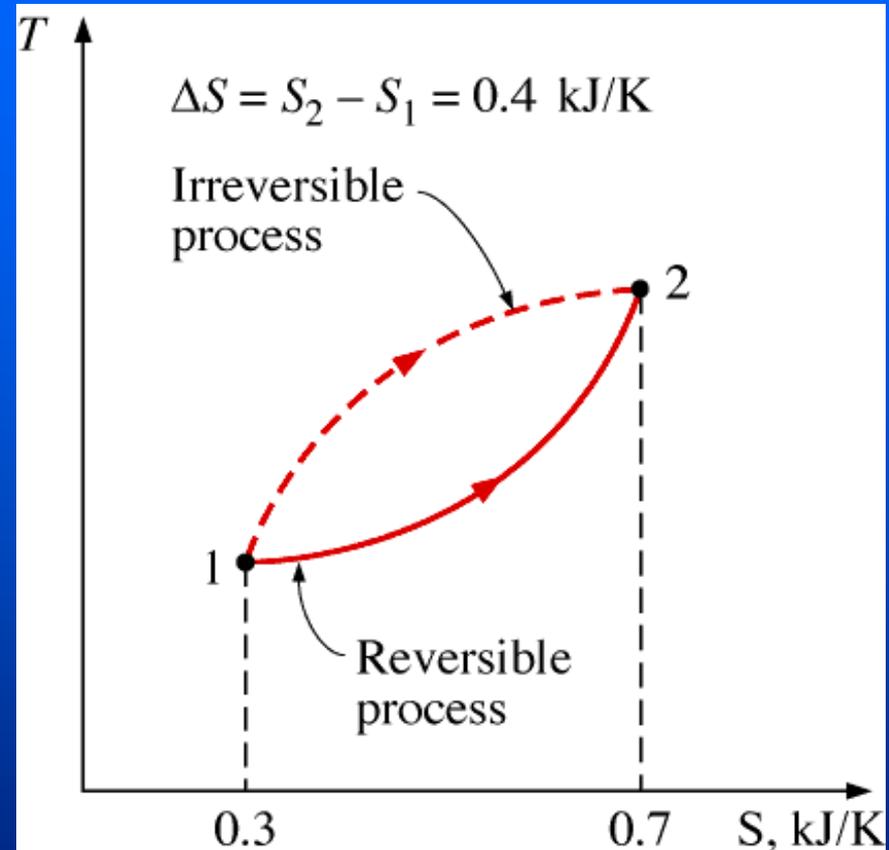
$$S(T_f) = S(T_i) + \int_i^f \frac{C_V}{T} dT \cong S(T_i) + C_V \ln \frac{T_f}{T_i}$$



# Calcolo di $\Delta S_{\text{tot}}$

- Per calcolare  $\Delta S$  di processo **IRREVERSIBILE**, dobbiamo inventarci un cammino reversibile che unisca i due stati, e calcolare

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



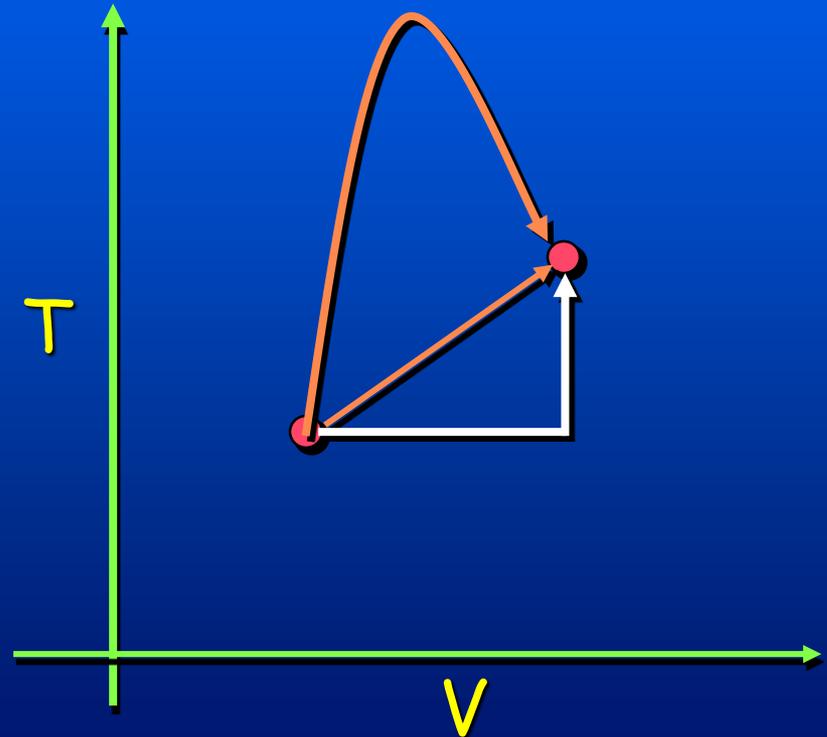


# Esercizio



- Calcolare il  $\Delta S$  quando Argon a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1\text{ atm}$  e  $500\text{ cm}^3$  viene espanso a  $1000\text{ cm}^3$  e  $100\text{ }^\circ\text{C}$

- $S$  è una funzione di stato, quindi posso usare il cammino mi è più comodo.





# Soluzione



- Per il cammino prescelto,

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \text{ (isoterma + isocora)}$$

$$\Delta S_1: (500 \text{ cm}^3, 25 \text{ }^\circ\text{C}), \rightarrow (1000 \text{ cm}^3, 25 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$\Delta S_2: (1000 \text{ cm}^3, 25 \text{ }^\circ\text{C}), \rightarrow (1000 \text{ cm}^3, 100 \text{ }^\circ\text{C})$$

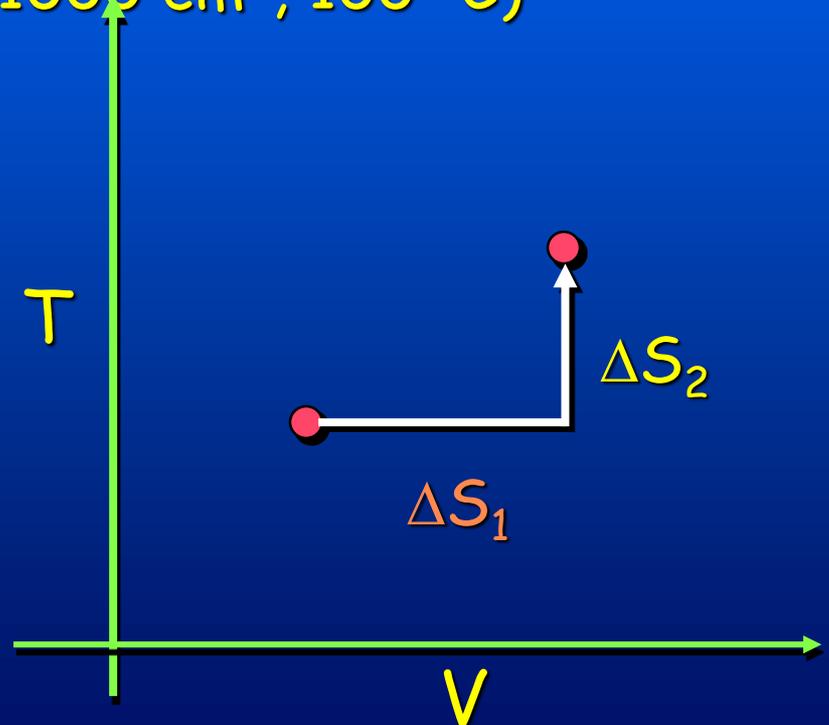
$$\Delta S_1 = nR \ln(V_f/V_i)$$

$$V_f = 1000 \text{ cm}^3$$

$$V_i = 500 \text{ cm}^3$$

$$n = pV/RT = 0.0204 \text{ moli}$$

$$\Delta S_1 = 0.118 \text{ JK}^{-1}$$





# Soluzione



$$\Delta S_2 = n C_{V,m} \ln(T_f/T_i)$$

$$T_f = 373.15 \text{ K}$$

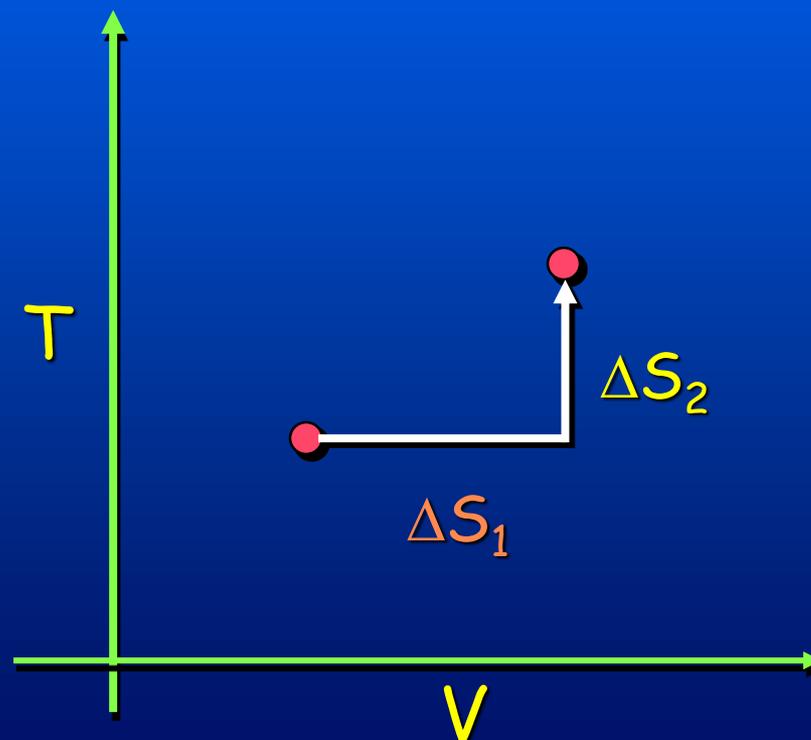
$$T_i = 298.15 \text{ K}$$

$$n = 0.0204 \text{ moli}$$

$$C_{V,m} = 12.48 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = 0.057 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0.175 \text{ JK}^{-1}$$





# Disuguaglianza di Clausius

- Consideriamo sistema e ambiente in equilibrio termico ma non in equilibrio meccanico (ad esempio diversa pressione)
- Consideriamo il  $dS_{\text{tot}}$  per il riequilibrio del sistema

$$dS_{\text{tot}} = dS + dS_{\text{amb}} = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} + \frac{dq_{\text{amb}}}{T} = \frac{1}{T} (dq_{\text{rev}} + dq_{\text{amb}})$$

- Se il processo e' reversibile,  $dq_{\text{rev}} = -dq_{\text{amb}}$  e  $dS_{\text{tot}} = 0$
- Se il processo e' irreversibile, parte del calore scambiato dal sistema viene "perso" in lavoro e  $dq > -dq_{\text{amb}}$

$$dS + dS_{\text{amb}} \geq 0$$



$$dS \geq \frac{dq}{T}$$

Disuguaglianza  
di Clausius



# Disuguaglianza di Clausius

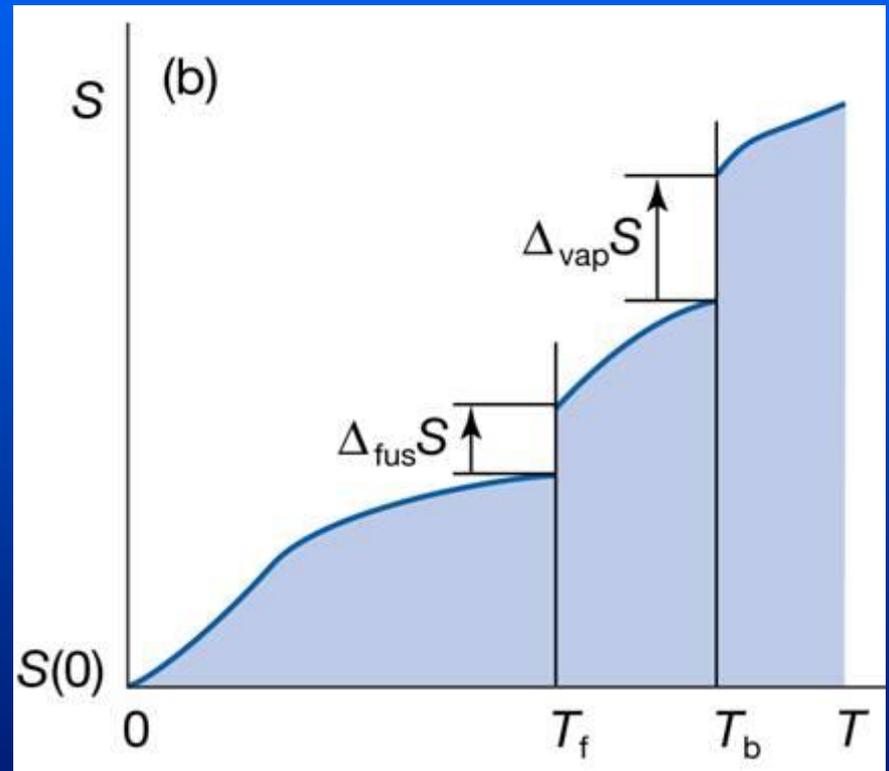
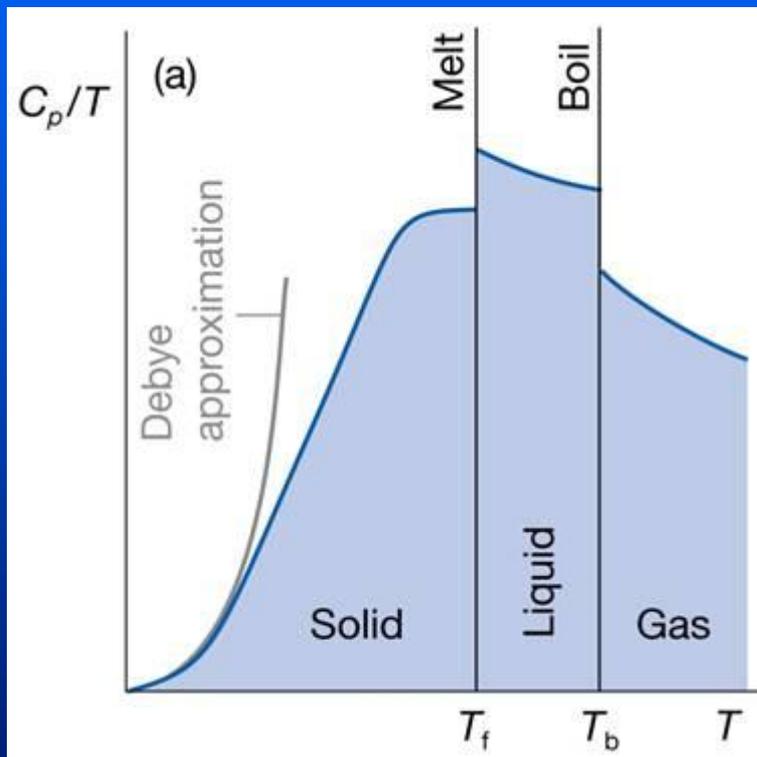
- Un altro modo di vederla è considerare il primo principio  $dU = dq + dw$
- $dU$  è indipendente dal cammino, ma  $dw$  è massimo (in valore assoluto) per un processo reversibile.
- Quindi  $dq$  è massimo per un processo reversibile (perchè  $w < 0$ )
- $dq_{irr} < dq_{rev} \Rightarrow dq_{irr}/T < dq_{rev}/T = dS$
- Combinando  $dS = dq_{rev}/T$  e  $dS > dq_{irr}/T$

$$dS \geq \frac{dq}{T}$$



# Misure di Entropia

- Disponendo della variazione di  $C_p$ , è possibile ricavare l'andamento di  $S$



**TRANNE  $S(0)$ !!**

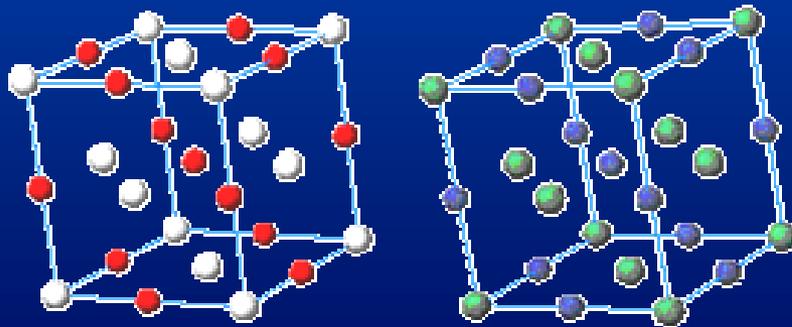
# **III Legge della Termodinamica**



# $S(T=0)$

---

- Per  $T = 0$ , tutto il moto termico si è smorzato, e in cristallo perfetto gli atomi o gli ioni formano un reticolo regolare ed uniforme.
- Vi è un solo modo per ottenere questo arrangiamento
- $S = k \log(W) = k \log(1) = 0$





# III Legge della Termodinamica

---

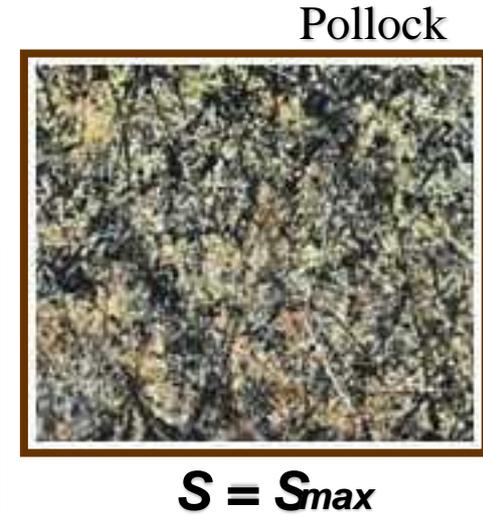
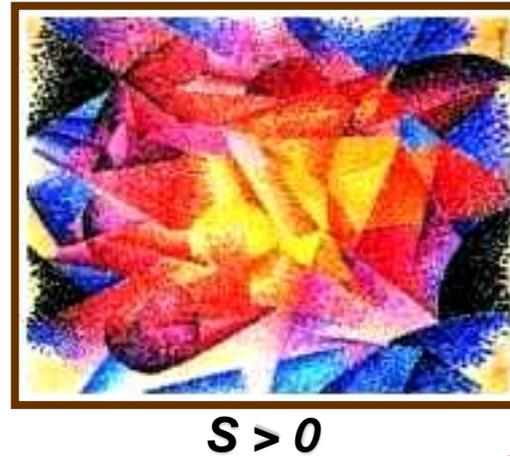
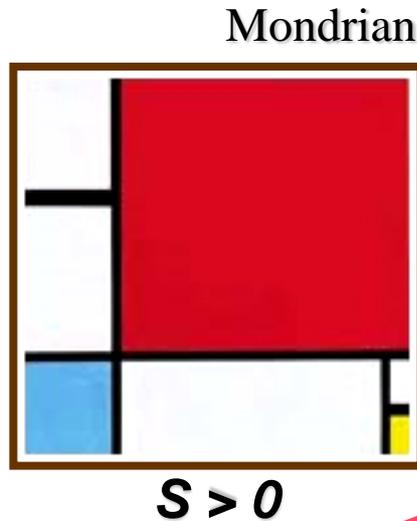
l'Entropia di un cristallo perfetto a 0 K è 0



- A differenza delle Entalpie, le entropie hanno una scala assoluta, grazie alla Terza Legge.

# Terza Legge della Termodinamica

Se  $T = 0$  con ordine massimo,  $S = 0$

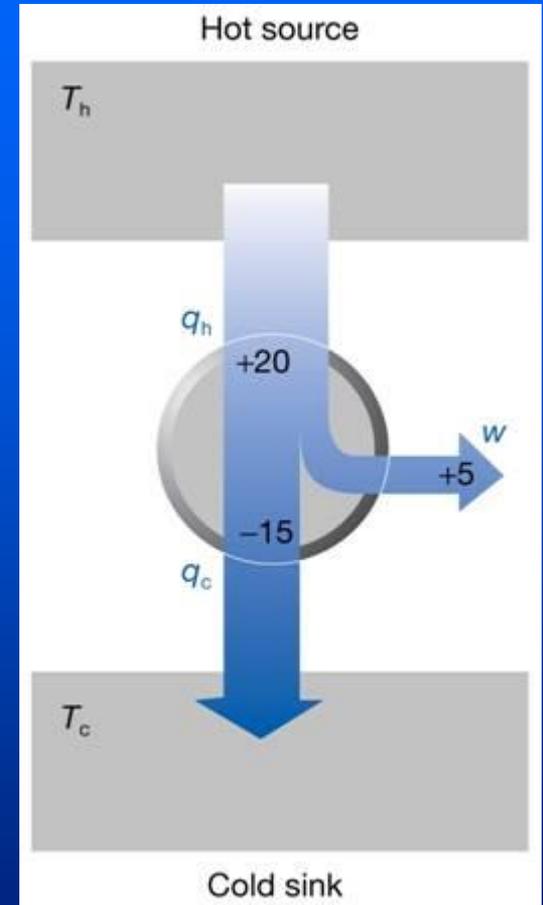
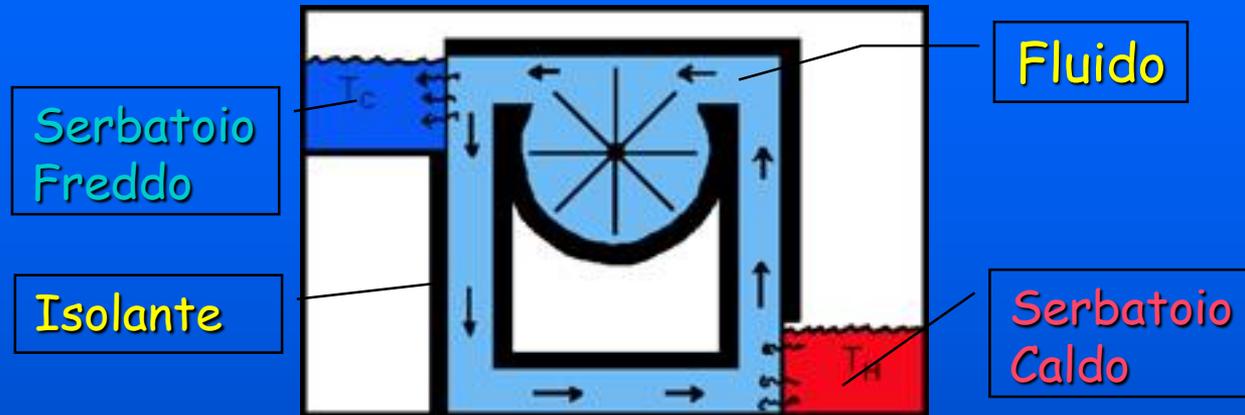


Entropia Crescente

**Macchine  
Termiche e  
Ciclo di Carnot**



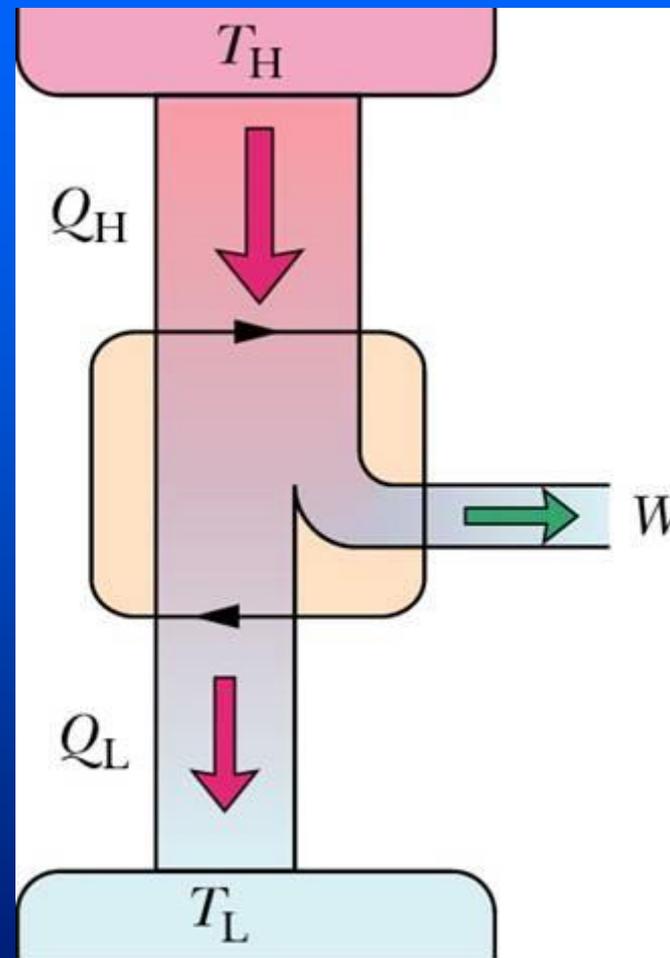
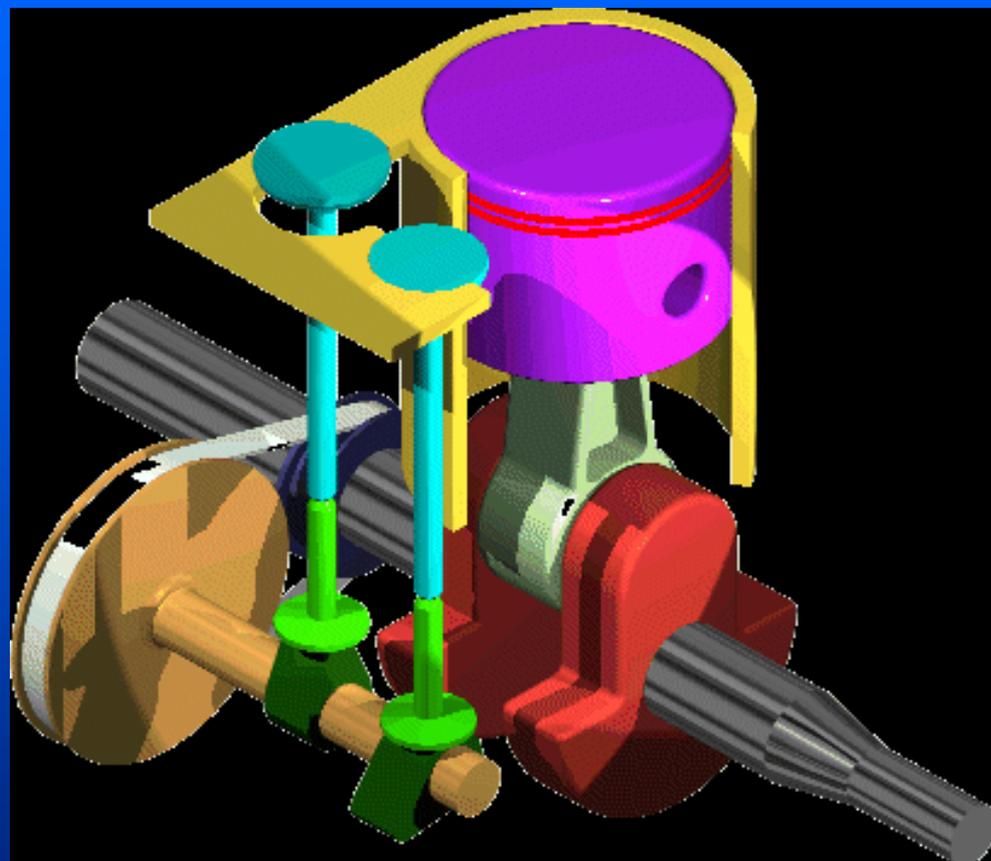
# Macchine Termiche



- Una macchina termica opera tra due **temperature** diverse e trasforma **parte** del calore in lavoro
- Il fluido interno compie un ciclo

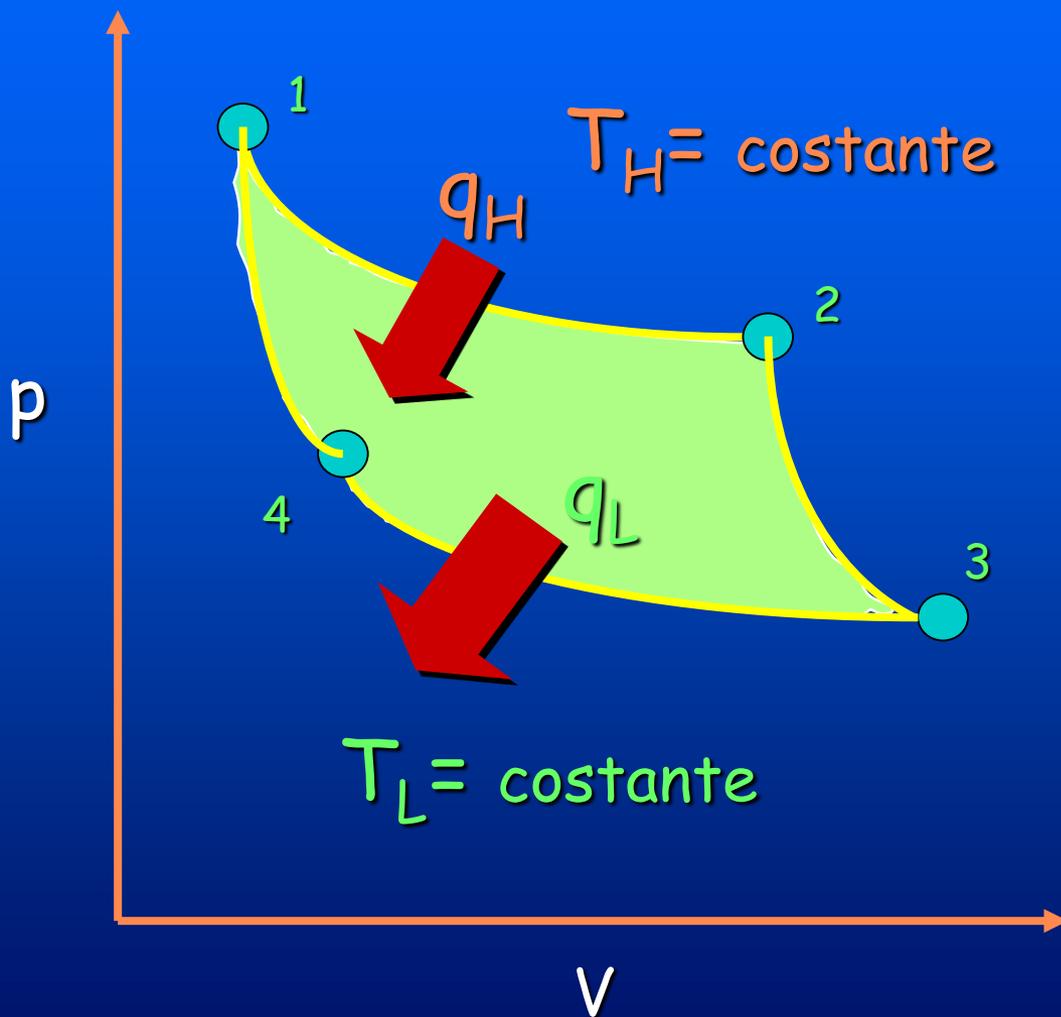


# Motore





# Ciclo di Carnot



1-2 : Isoterma

2-3 : Adiabatica

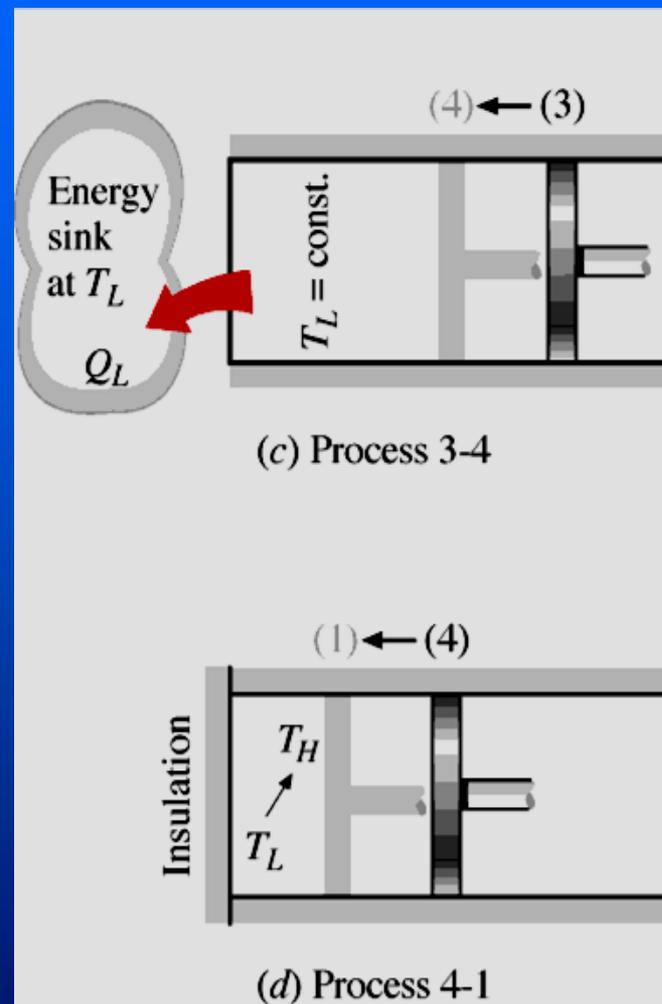
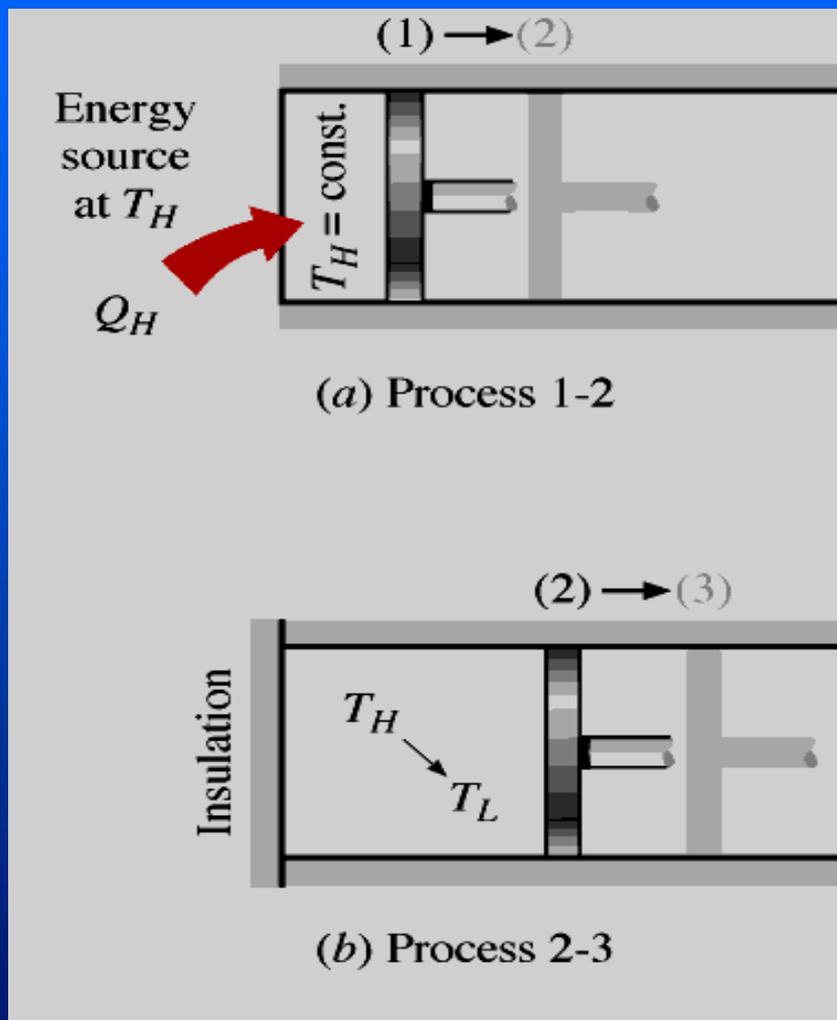
3-4 : Isoterma

4-1 : Adiabatica

Lavoro Estratto

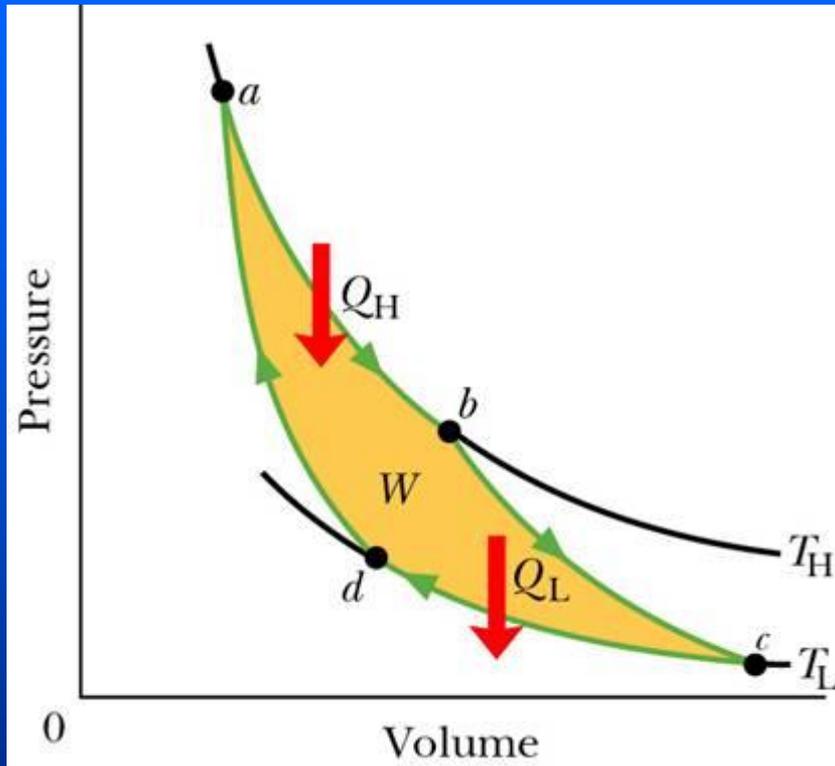


# Ciclo di Carnot

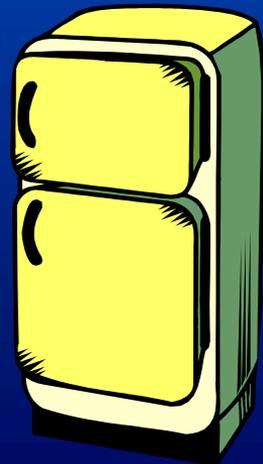




# Ciclo di Carnot



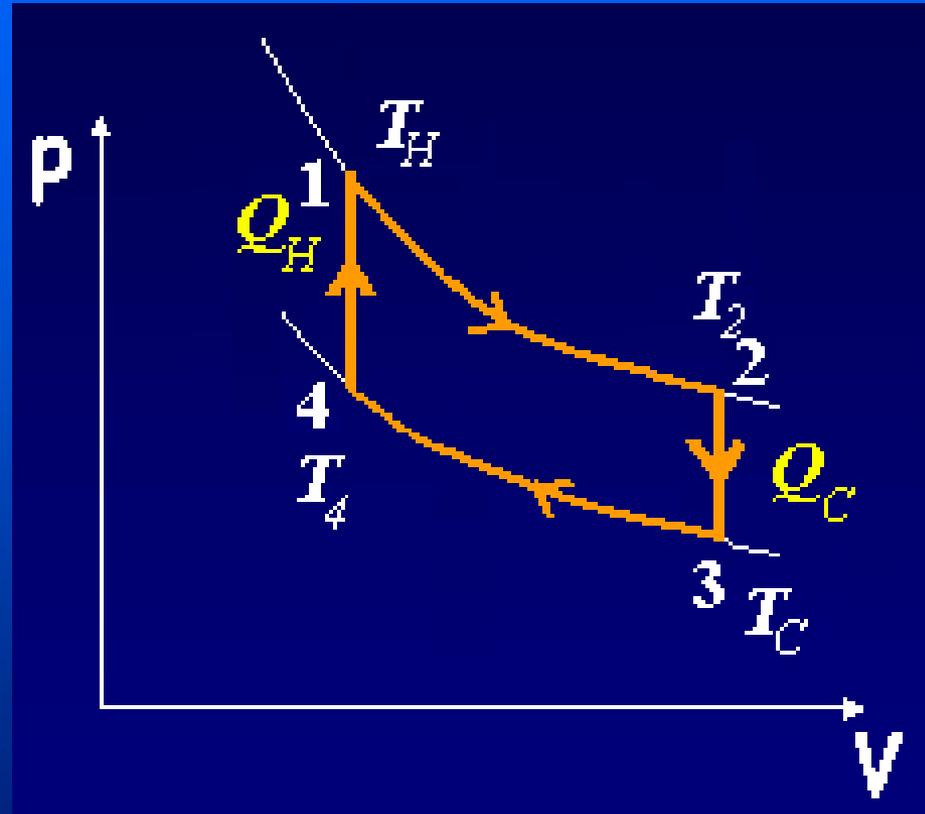
- Efficienza:  
Lavoro Compiuto / Calore Assorbito  
 $= 1 - T_C / T_H$
- Nessun ciclo puo' essere piu' efficiente di un ciclo di Carnot senza violare la Seconda Legge
- Si puo' tendere a **Efficienza  $\rightarrow 1$**  se  $T_C \rightarrow 0$
- Percorrendo un ciclo in senso antiorario otteniamo un frigorifero.





# Il Ciclo di Otto

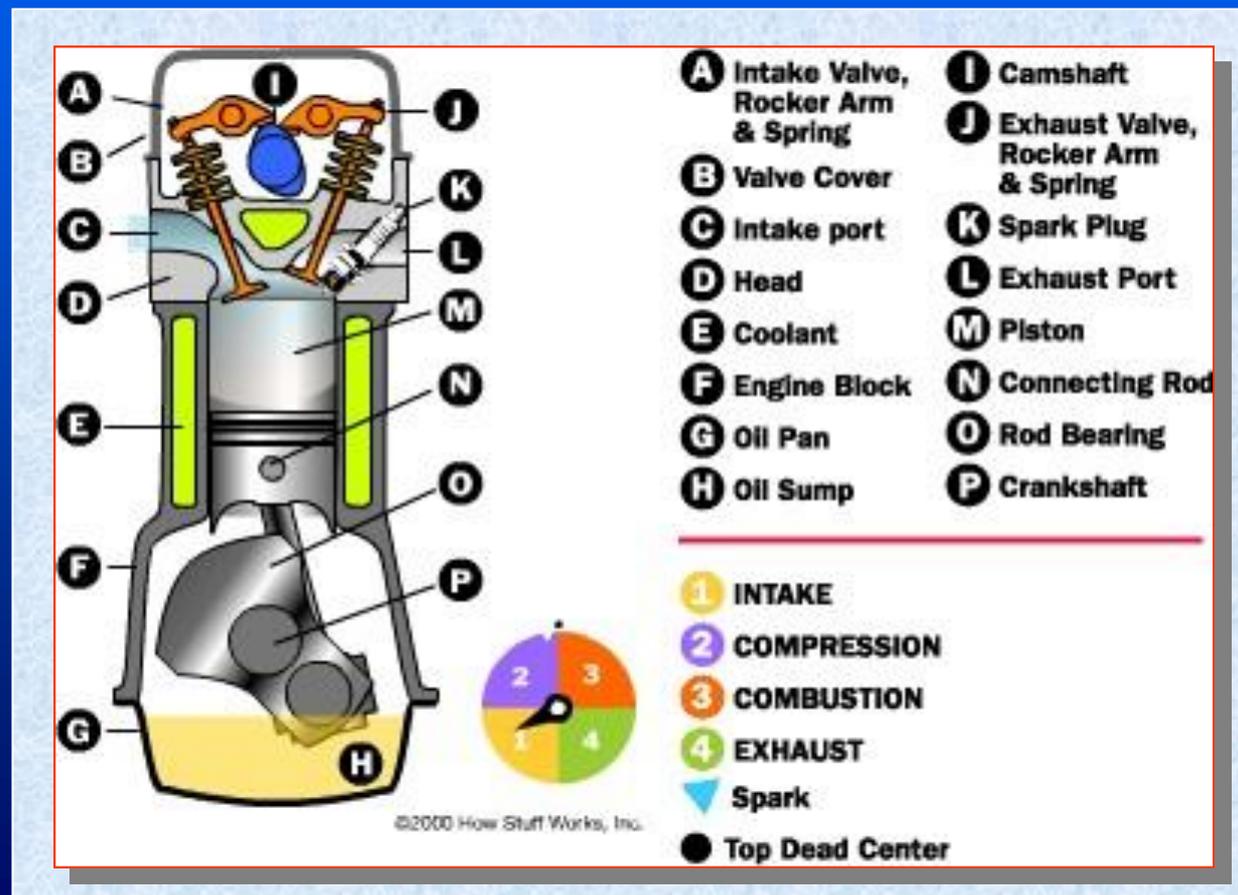
- Quattro Tempi
- 1→2: adiabatica lenta
- 2→3: isocora veloce
- 3→4: adiabatica lenta
- 4→1: isocora veloce





# Motore a ciclo di Otto

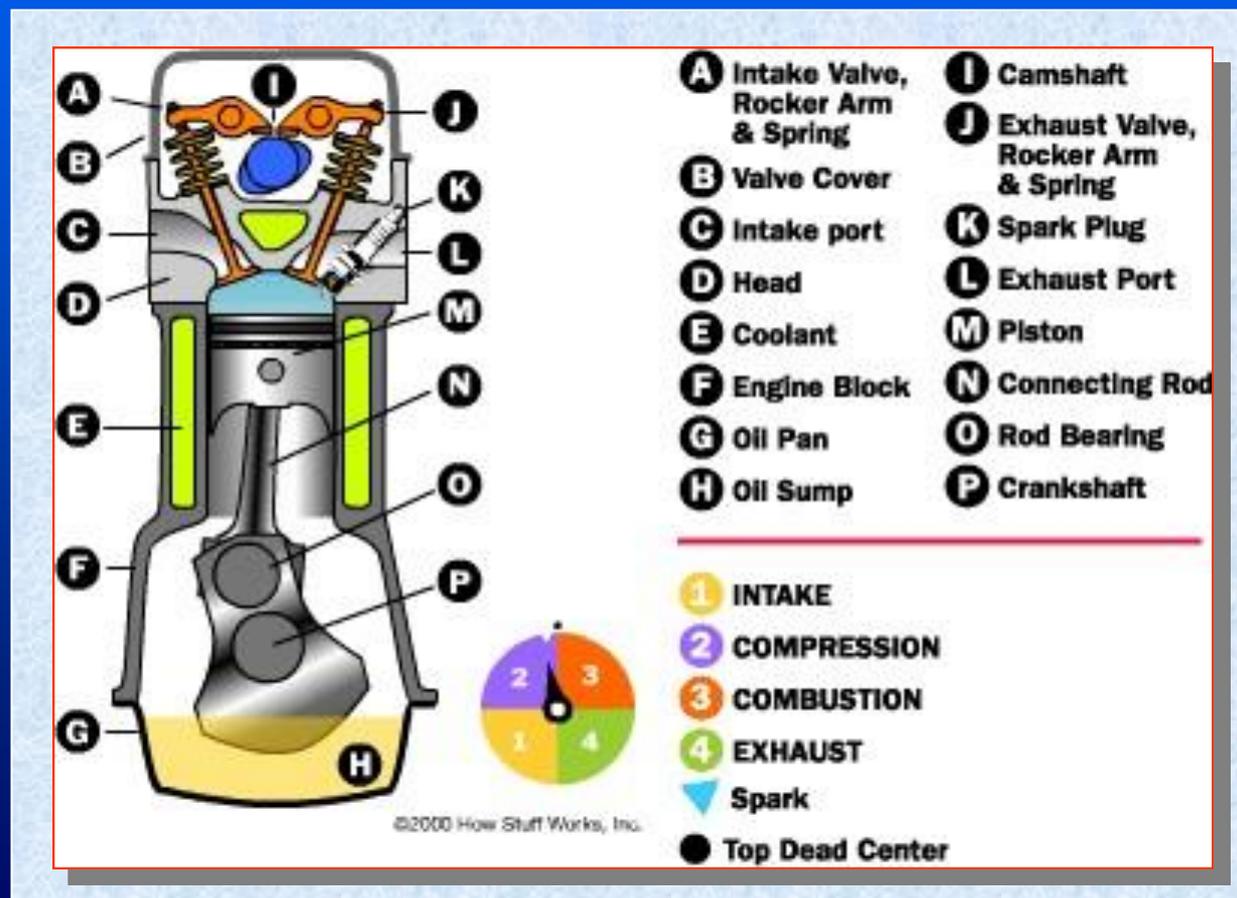
Passo 1: Entra la miscela aria benzina dal carburatore





# Motore a ciclo di Otto

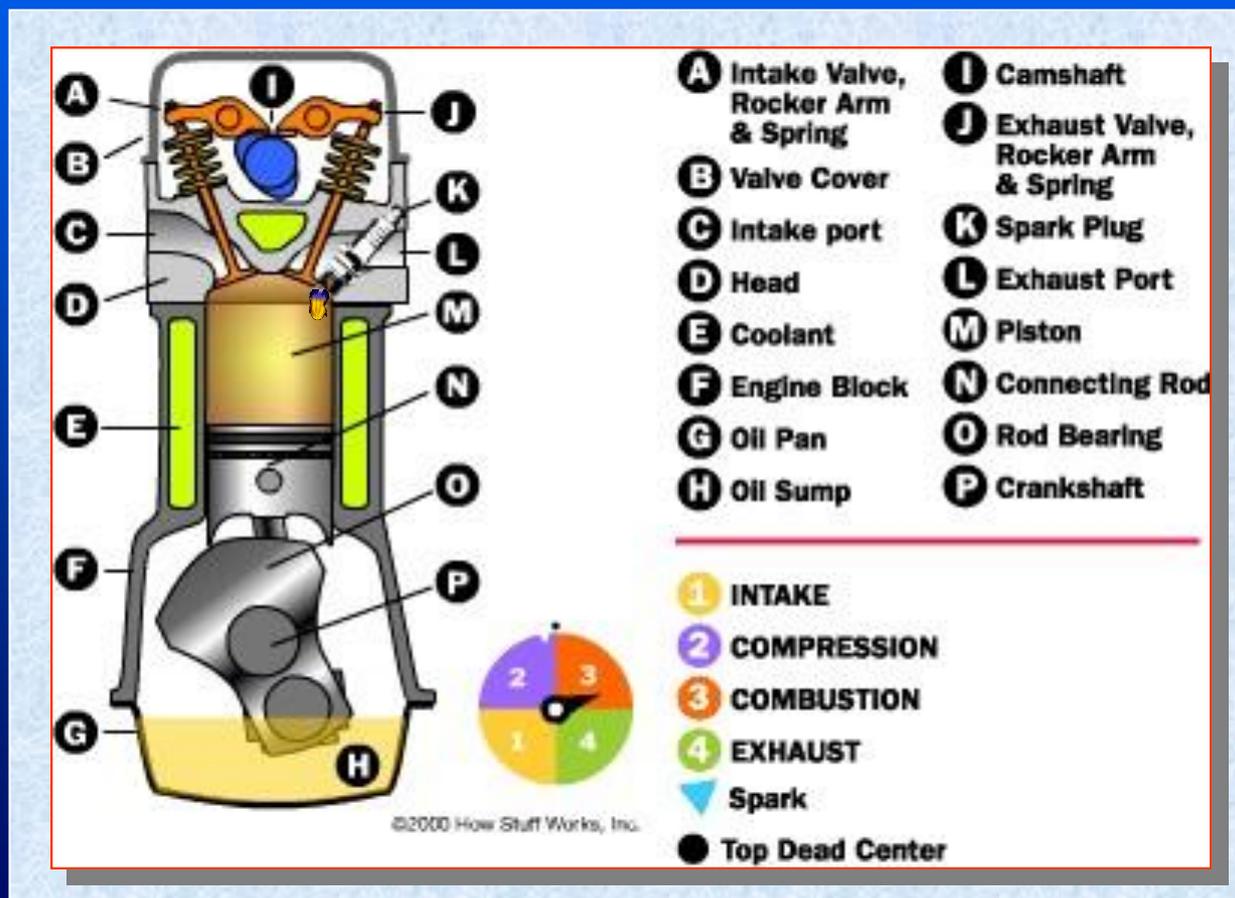
## Passo 2: Compressione della miscela





# Motore a ciclo di Otto

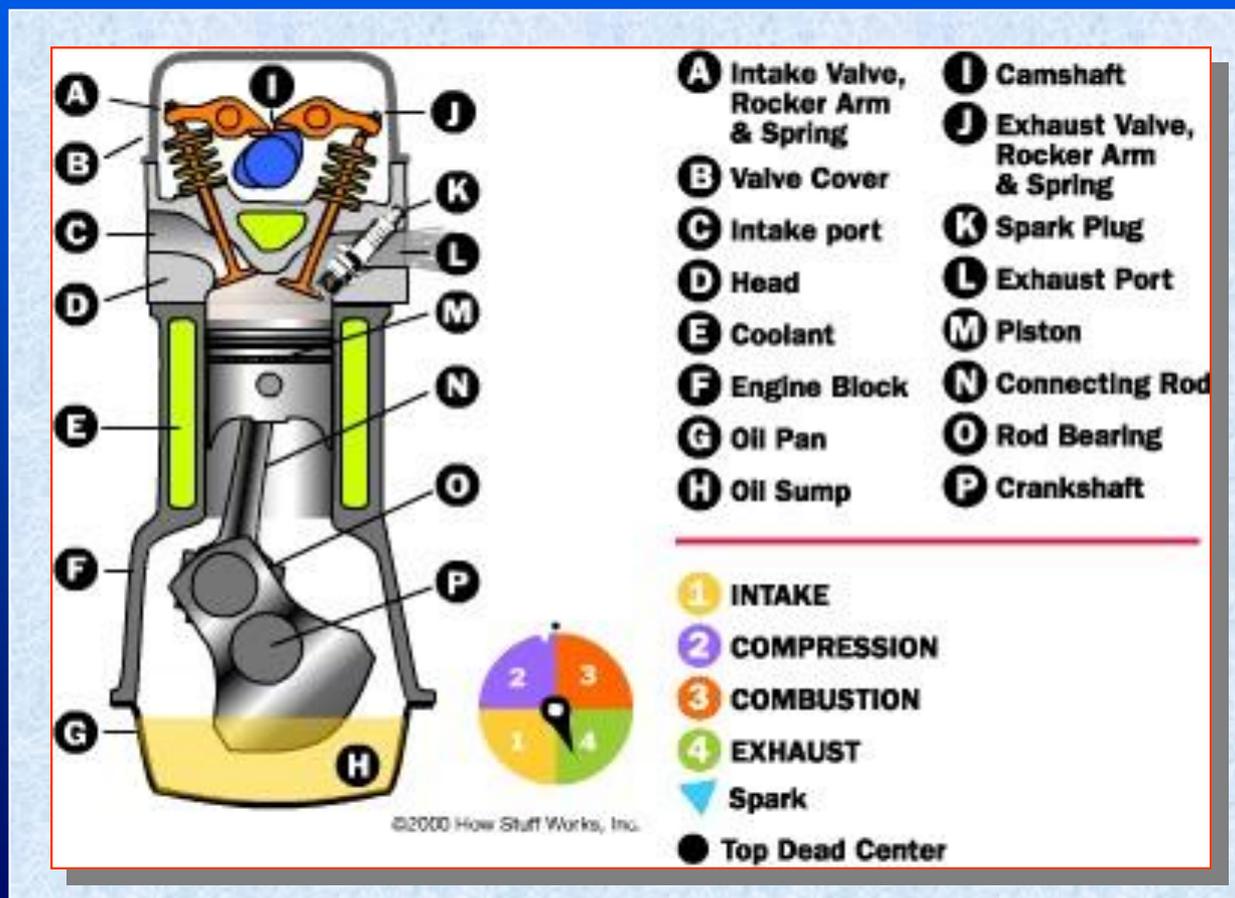
## Passo 3: Accensione ed espansione della miscela





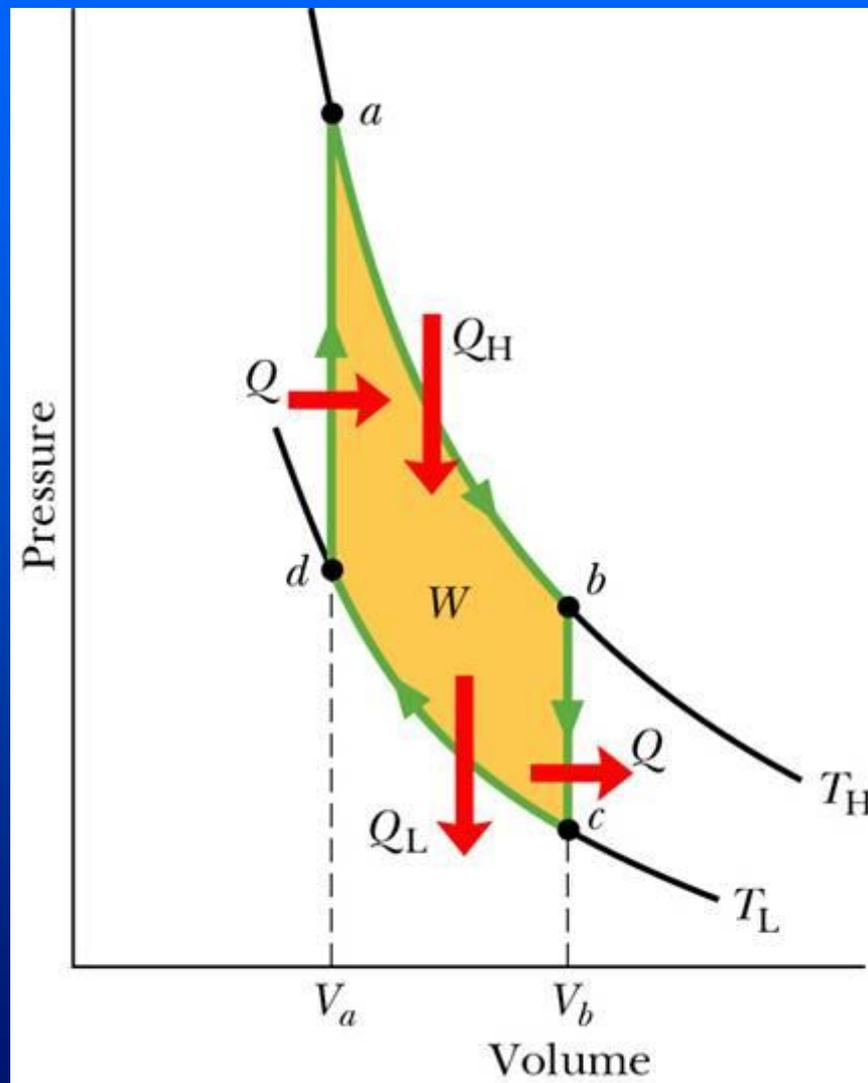
# Motore a ciclo di Otto

## Passo 4: Scarico dei Gas





# Ciclo di Stirling





# Combustione dell'Idrogeno

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ (\text{prodotti}) - \sum S^\circ (\text{reagenti})$$



$$\Delta S^\circ = 2 S^\circ (\text{H}_2\text{O}) - [2 S^\circ (\text{H}_2) + S^\circ (\text{O}_2)]$$

$$\Delta S^\circ = 2 \text{ mol} (69.9 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) -$$
$$[2 \text{ mol} (130.7 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) +$$
$$1 \text{ mol} (205.3 \text{ J/K}\cdot\text{mol})]$$

$$\Delta S^\circ = -326.9 \text{ J K}^{-1}$$

L'entropia diminuisce perche' passiamo da 3 moli di gas a 2 moli di liquido



# Entropia Standard di Reazione

---

- Come calcoliamo il  $\Delta S_{amb}$  ?

$$\Delta S_{amb} = \frac{q_{amb}}{T} = -\frac{\Delta H^{\circ}_{sistema}}{T}$$

- $\Delta H^{\circ} = \Delta_r H^{\circ} = -571.7 \text{ kJ}$
- $\Delta S^{\circ}_{amb} = +1917 \text{ J/K}$



# Entropie Standard di Reazione

---



$$\Delta S^\circ_{\text{sistema}} = -326.9 \text{ J/K}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{ambiente}} = +1917 \text{ J/K}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{totale}} = +1590. \text{ J/K}$$

- L'entropia totale aumenta, quindi il processo e' spontaneo

# **Equazione Fondamentale**



# Equazione Fondamentale

---

- Dalla prima legge abbiamo

$$dU = dq + dw$$

- Considerando una trasformazione reversibile

$$dw_{rev} = -p dV$$

$$dq_{rev} = T dS$$

- Combinando le due equazioni si ottiene

$$dU = TdS - pdV$$

- Poichè  $U$  è una funzione di stato, questa equazione è valida per qualunque processo



# Conseguenze Matematiche

- Il differenziale totale  $dU = TdS - pdV$  'suggerisce' di considerare l'Energia interna come una funzione di  $S$  e  $V$
- $U = U(S, V)$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$
$$dU = TdS - pdV$$



# Conseguenze Matematiche

---

- Da questo possiamo dedurre che

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

- Sono relazioni importanti perchè permettono di definire Temperatura e Pressione in modo indipendente.



# Relazioni di Maxwell

---

- $dU = TdS - pdV$
- Poichè  $dU$  è un differenziale esatto, è valido il teorema di Schwartz

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

- Questo tipo di relazioni si chiamano '**relazioni di Maxwell**'
- Sono relazioni universali che uniscono grandezze a prima vista scollegate.



# Equazione di Stato Termodinamica

---

- $dU = TdS - pdV$
- Divido per  $dV$  a  $T$  costante

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

Equazione di Stato  
Termodinamica



# Relazione tra H e U



- Ricavate la relazione

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$



# Relazioni di Maxwell

---



- Considerata la funzione di stato

$$A = U - TS$$

Ricavare la relazione di maxwell corrispondente.