



# Universita' degli Studi dell'Insubria

Corsi di Laurea in Scienze Chimiche e  
Chimica Industriale

## Termodinamica Chimica



Processi Spontanei  
e Disordine



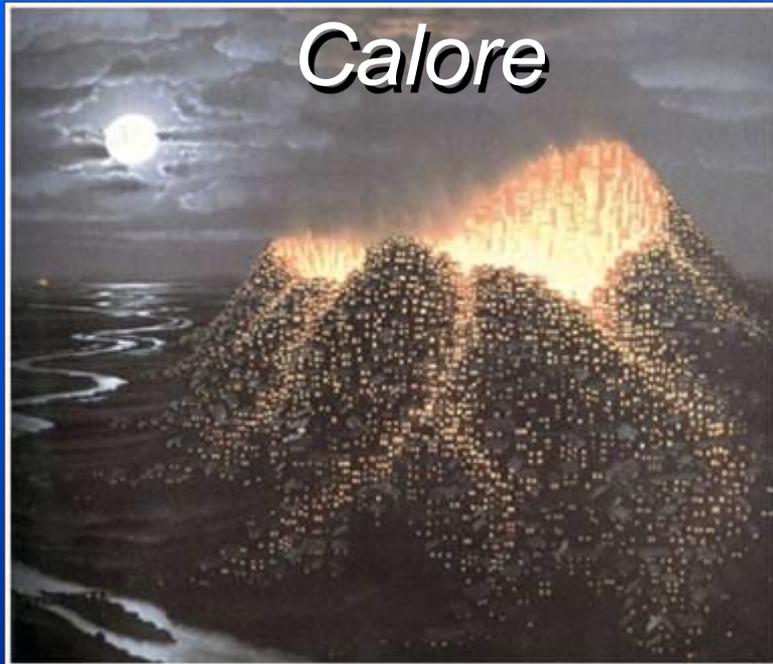
dario.bressanini@uninsubria.it

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



# Termodinamica

Trasformazione di



Yerka

*in*



Van Gogh

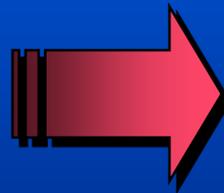


# Processi spontanei

- Perché le cose accadono?



Tempo





# Che cosa è la Spontaneità?

---

- La spontaneità è la capacità di un processo di avvenire senza interventi esterni
  - Accade "naturalmente"
- **Termodinamica:** un processo è spontaneo se avviene senza che venga eseguito del lavoro sul sistema.



# Esempi di Processi Spontanei

---

- Una pallina scende spontaneamente una discesa, ma non sale spontaneamente una salita.
- Il ferro arrugginisce spontaneamente, ma la ruggine non forma spontaneamente ossigeno e ferro
- Un gas si espande fino a riempire il contenitore. Le molecole di un gas non si concentrano mai nell'angolo di un recipiente
- L'acqua solidifica spontaneamente a temperature inferiori a  $0^{\circ}\text{C}$



# Esempi più complessi

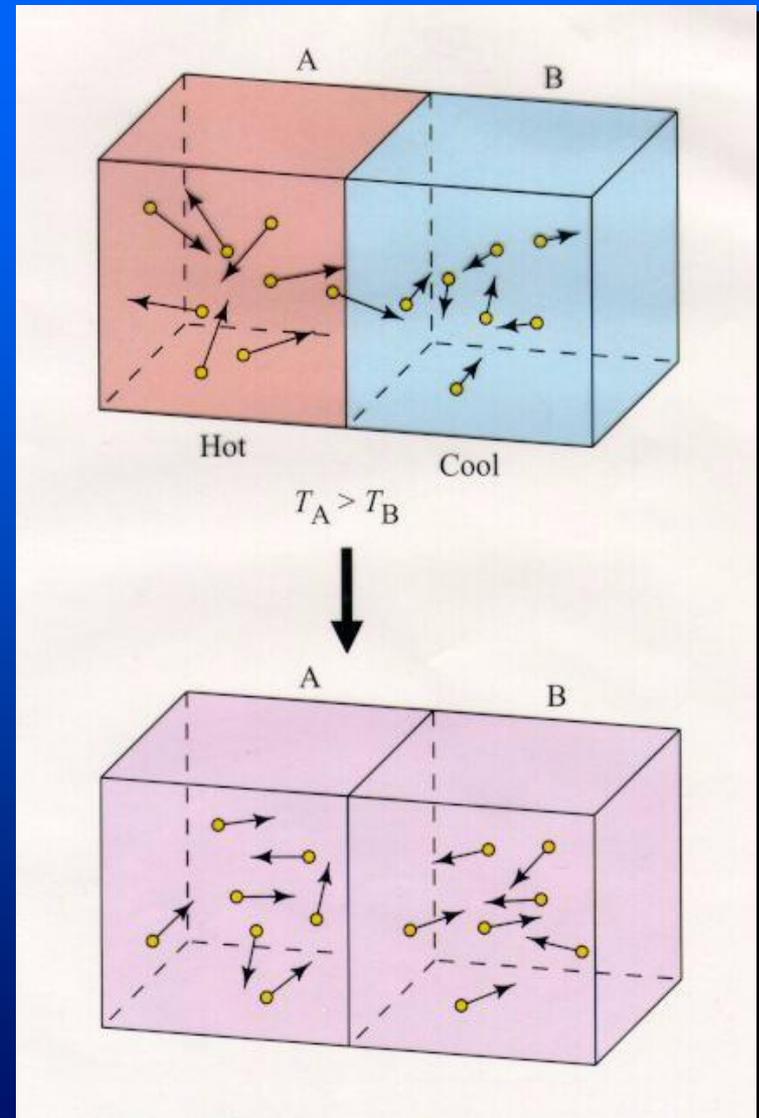
---

- Gli esseri viventi invecchiano
- L'universo 'pare' avere una 'freccia del tempo'
- Se un processo è spontaneo in una direzione, allora **nelle stesse condizioni** il processo opposto non è spontaneo
- I processi **spontanei** sono sempre **irreversibili**



# Equilibrio Termico. Perché?

- L'esperienza ci dice che due oggetti a temperature diverse posti a contatto raggiungono l'equilibrio termico e raggiungono la stessa temperatura.
- **PERCHE'?** La conservazione dell'energia non c'entra!





# Reazioni Spontanee

---



oppure



- Il primo principio non è in grado di prevedere il verso di una reazione



# Spontaneità $\neq$ Velocità

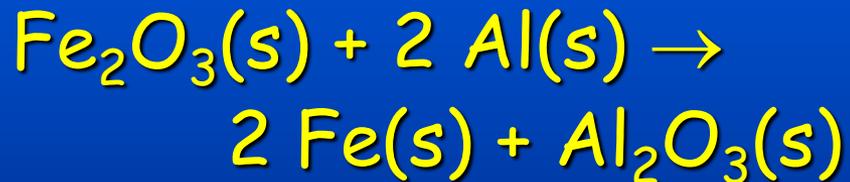
---

- La spontaneità di un processo non ha nulla a che fare con la velocità con cui avviene.
- La spontaneità riguarda l'accadere o meno del processo, non la sua velocità (*lenta o veloce*).
- Non si deve confondere un processo spontaneo con una velocità estremamente piccola, con un processo non spontaneo.
- La conversione del **Diamante** in **Grafite** è spontanea, ma estremamente lenta



# Spontaneità $\neq \Delta H < 0$

- Spesso le reazioni **esotermiche** sono spontanee



$$\Delta H = - 848 \text{ kJ}$$



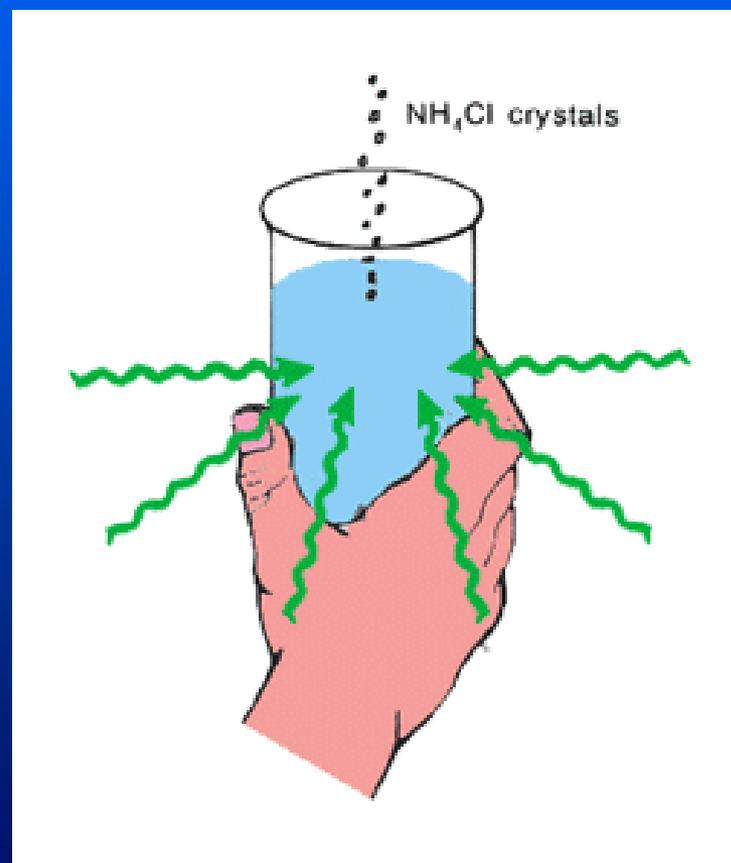


# Spontaneità $\neq \Delta H < 0$

- Molti processi spontanei sono **endotermici**

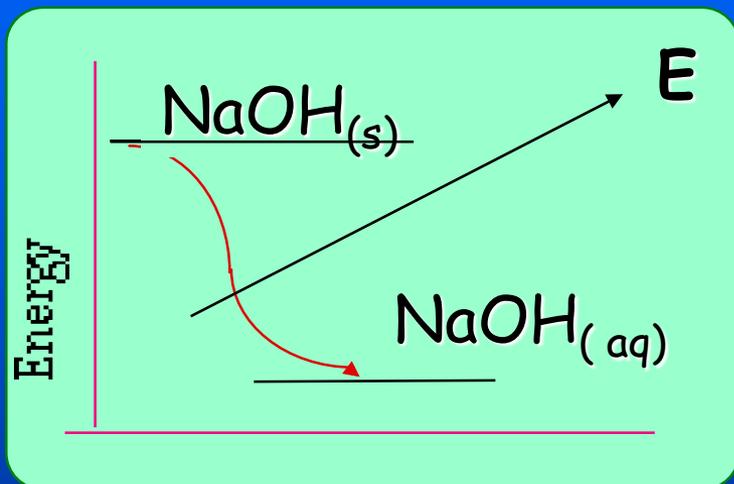


- Esistono anche processi spontanei con  $\Delta H = 0$

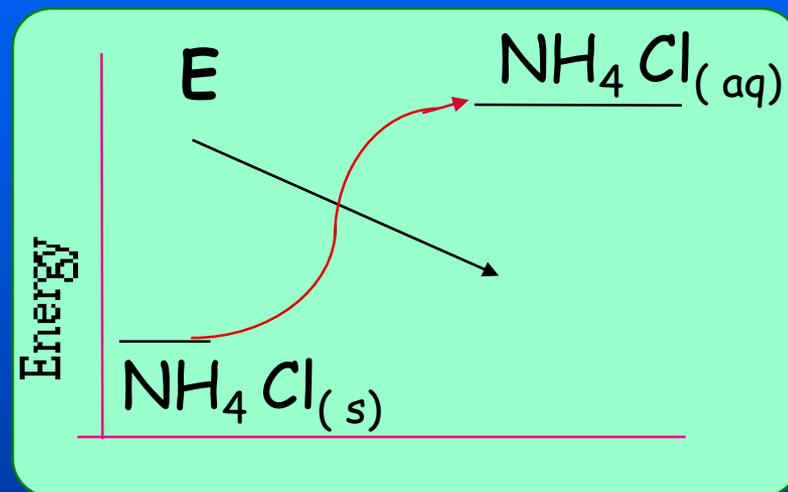




# Spontaneità $\neq \Delta H < 0$



Spontaneo  
L'energia diminuisce

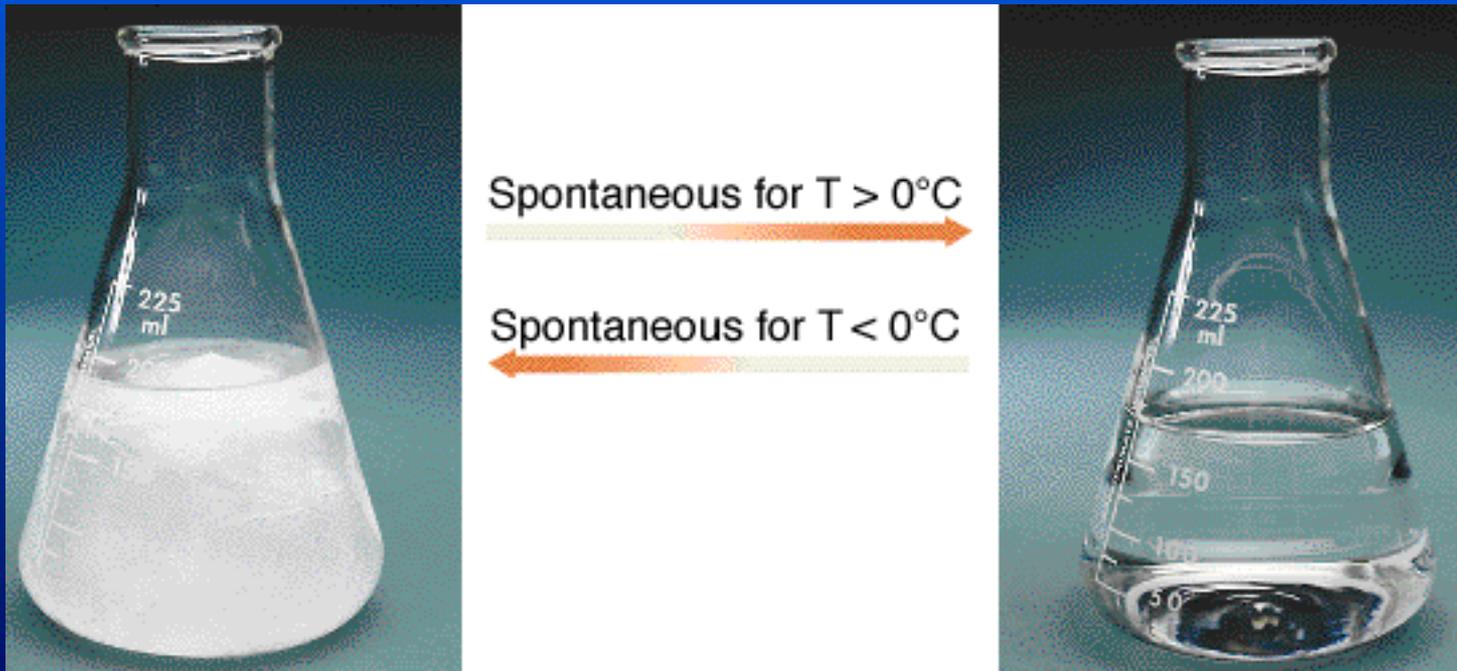


Spontaneo  
L'energia aumenta



# Processi Spontanei e Temperatura

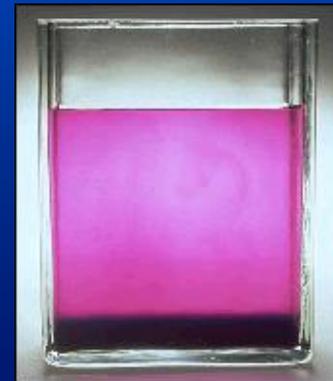
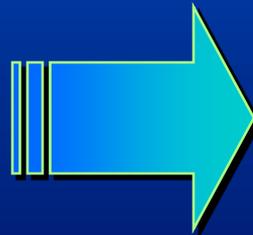
- La direzione di un processo può dipendere dalla temperatura
  - ▶ Il **ghiaccio** si scioglie spontaneamente a  $T > 0^{\circ}\text{C}$ .
  - ▶ L'**acqua** solidifica spontaneamente a  $T < 0^{\circ}\text{C}$ .





# Spontaneità e funzioni di stato

- "Though the course may change sometimes, rivers always reach the sea"  
(Page/Plant 'Ten Years Gone', Led Zeppelin)
- La spontaneità di un processo **NON** dipende dal cammino percorso, ma solo dallo stato **iniziale** e **finale**





# Mistero

---



*Sherlok Holmes:*

*Mmmhh, dagli indizi raccolti mi par di poter concludere che è coinvolta una funzione di stato. Ma quale?*



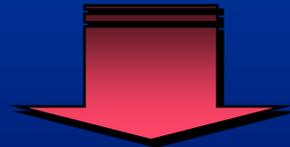
# La Freccia del Tempo

---

- Un uovo che cade si rompe.
- Il processo inverso (tuorlo e albume che saltano nella mano e ricompongono l'uovo) non accade mai.



I processi spontanei hanno una direzione

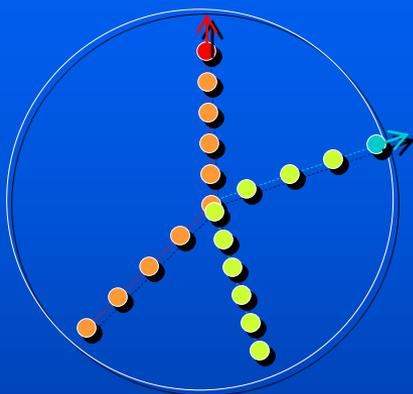


La freccia del tempo

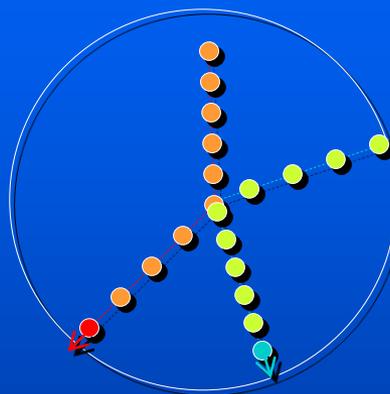


# La Freccia del Tempo

Microscopico

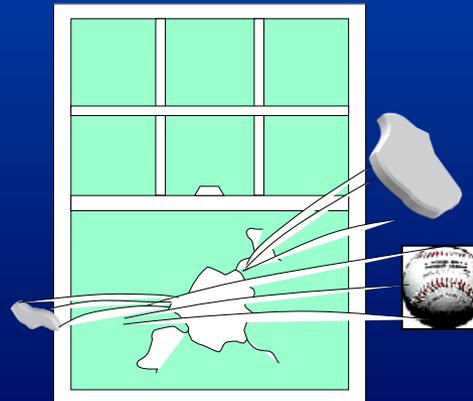
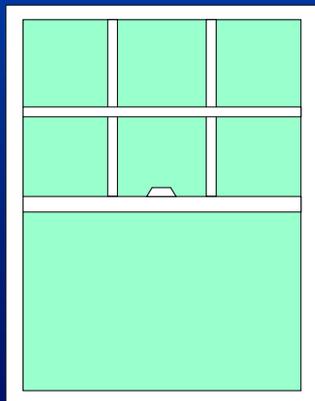


=



- ✓ *Conservazione dell'Energia*
- ✓ *Conservazione del Momento*

Macroscopico



- ✓ *Conservazione dell'Energia*
- ✓ *Conservazione del Momento*



# La Freccia del Tempo



**Stephen Hawking (1942– )**  
Hawking is a British theoretical physicist. He is best known for his theories about black holes, which are invisible bodies in space with strong gravitational

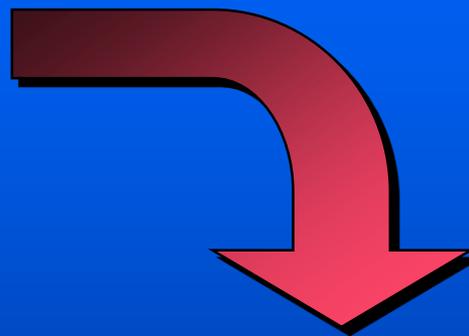
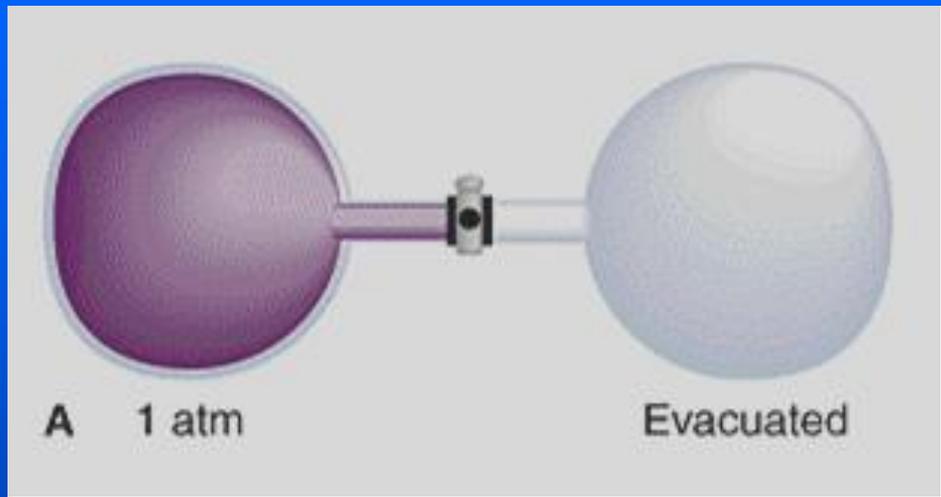
forces. He has shown that they give off particles and radiation until they explode and disappear. Hawking is generally thought to have made some of the most important finds about gravity since Einstein's theory of general relativity. He is currently working on combining gravity and a branch of physics known as quantum mechanics in a single theory that can explain the origin and structure of the universe. He holds the post of Lucasian professor of physics at Cambridge University, a post Sir Isaac Newton once held. Hawking has suffered from an incurable disease of the nervous system since the 1960s.

Lettura  
consigliata:  
*Dal big bang  
ai buchi  
neri. Breve  
storia del  
tempo*

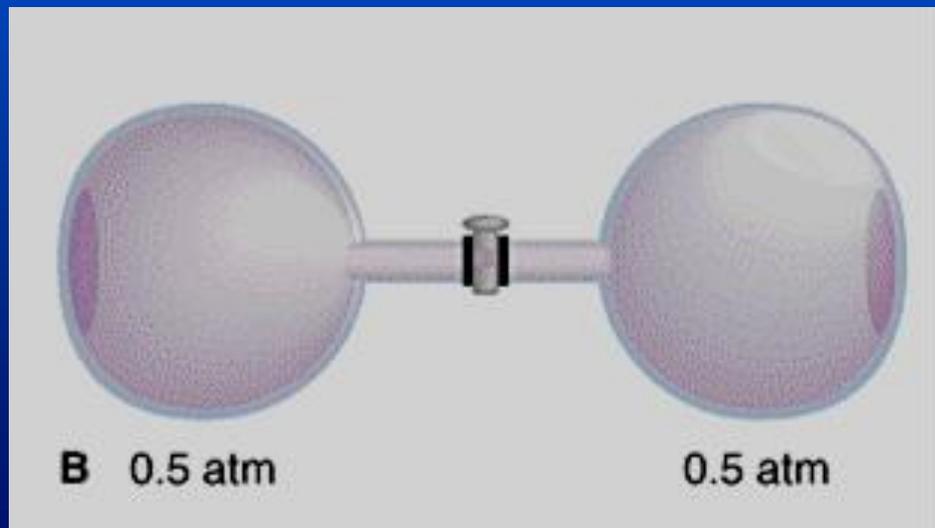
*Rizzoli*



# Espansione libera di un Gas Ideale



Spontanea, ma  $\Delta U = 0$





# Espansione libera di un Gas Ideale

---

- **Stato Iniziale:** Un recipiente contenente gas a 1 atm, e un recipiente dove è stato fatto il vuoto.
- **Stato finale:** due recipienti collegati con gas a 0.5 atm.
- L'espansione è isoterma. Il gas non compie lavoro e non viene scambiato calore (la temperatura rimane costante)
- **Perchè il gas si espande?**



# Espansione libera di un Gas Ideale

---

- Espansione dal punto di vista microscopico

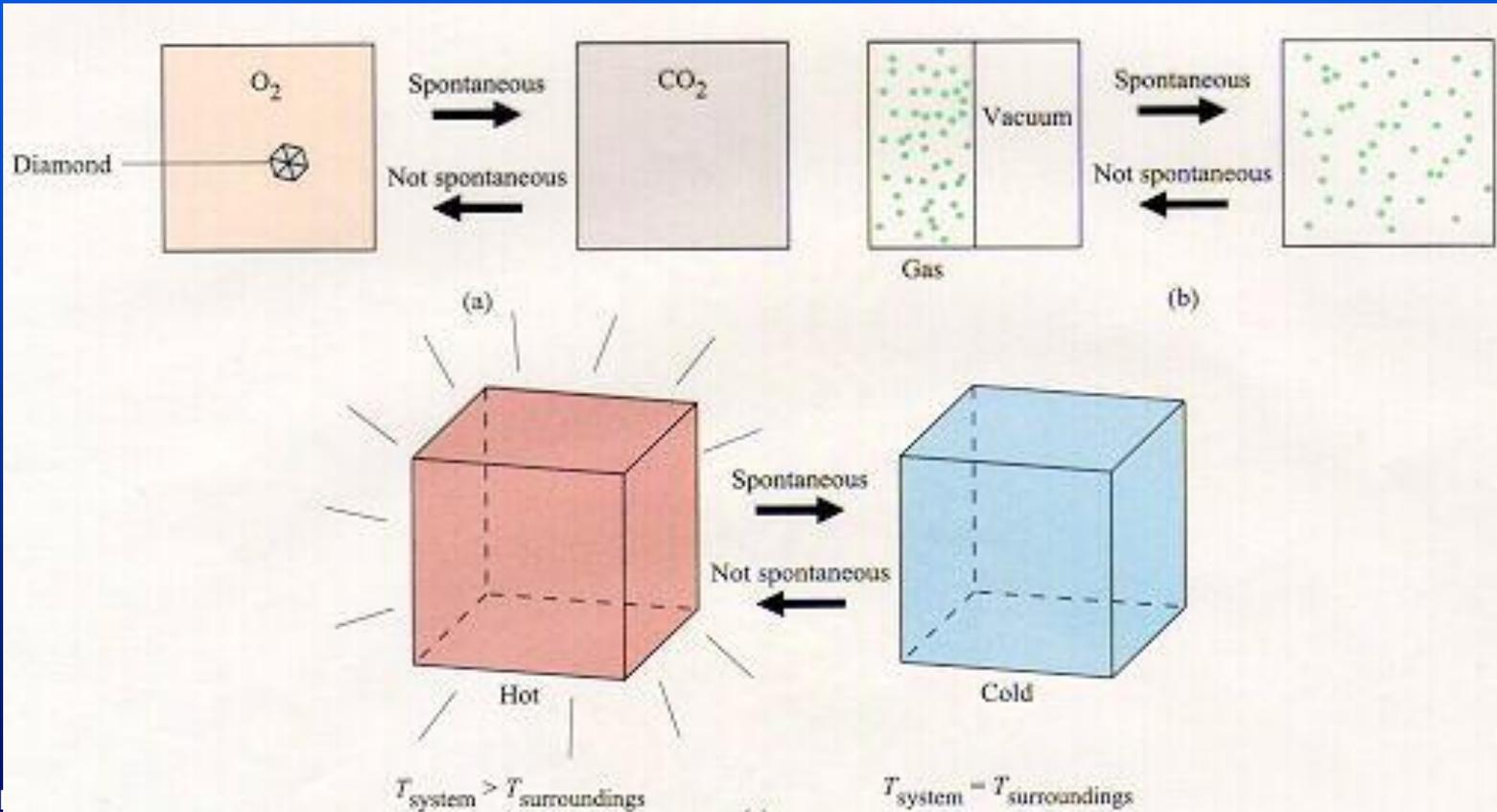


- Mescolamento dal punto di vista microscopico



# Processo non spontanei

- È possibile **'forzare'** la natura: comprimere un gas, riscaldare il caffè o ricomporre un uovo da una frittata (come?), ma **si deve compiere del lavoro**.





---

PERCHE' ??

Perche' le cose accadono ??



# Perchè le cose accadono?

---

- La scienza moderna non può accontentarsi delle risposte tipiche di altri contesti:
  - **Aristotele**: le cose tendono al loro stato naturale. "I sassi cadono perchè vogliono andare verso il basso"
  - **Religione**: le cose accadono perchè così vuole Dio. (libero arbitrio)
- Abbiamo bisogno di un criterio **dimostrabile** e **utilizzabile in pratica**



# Spontaneità ed Energia

---

- L'energia totale non può essere responsabile della **direzione** di un processo
- Neppure la quantità di energia del sistema può essere la responsabile
  - Un Gas si espande, ma  $\Delta U = 0$
  - Se l'energia del sistema diminuisce, quella dell'ambiente aumenta, e viceversa. Ma la divisione tra sistema e ambiente è arbitraria.
  - Quindi un criterio che ponesse l'accento solo sul sistema o solo sull'ambiente non può essere corretto



# Spontaneità ed Energia

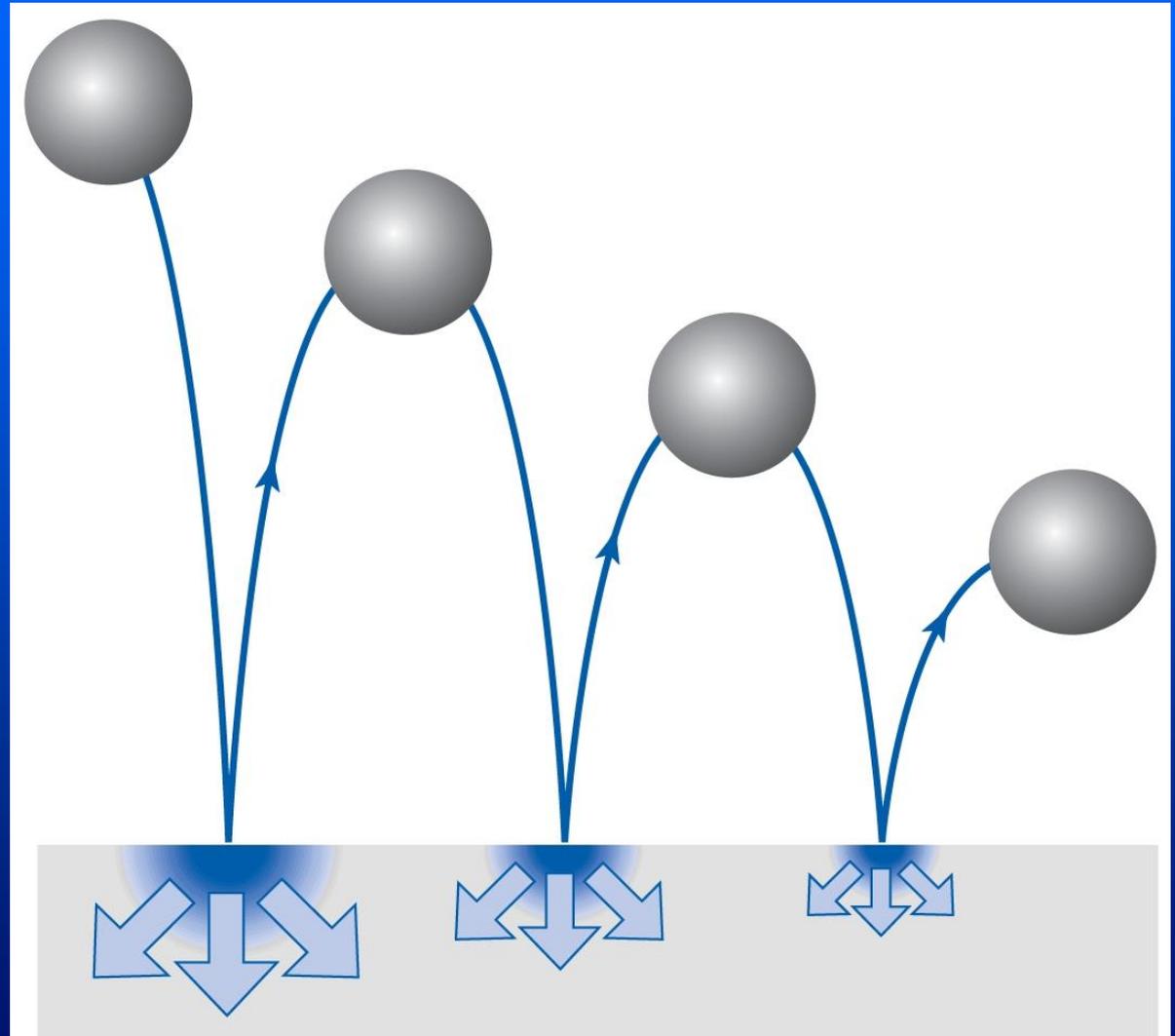
---

- Tuttavia, ad un esame attento, ci accorgiamo che alla fine di un processo spontaneo di un sistema isolato, l'energia è **distribuita** in maniera diversa.
- Alla fine di una espansione, le molecole del gas, sono distribuite in tutto il contenitore.
- L'energia ha molti più modi per essere distribuita



# Dispersione di Energia

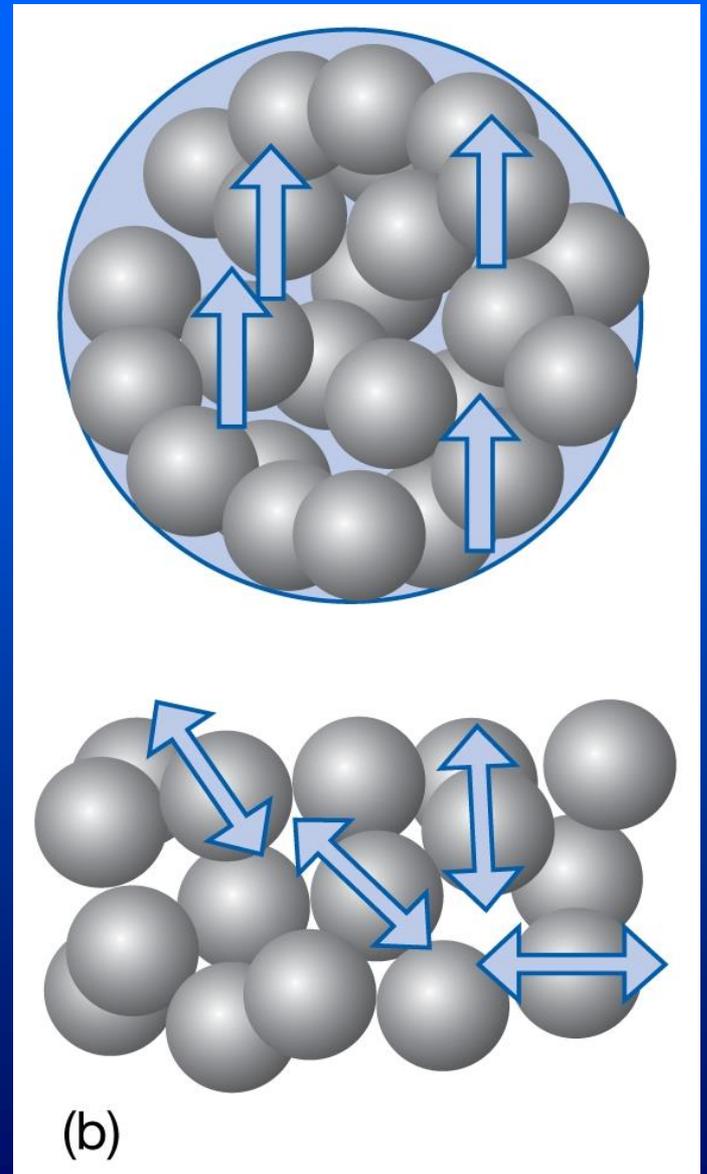
- Saltando, una palla trasferisce energia termica alle molecole del suolo.
- A poco a poco, tutta l'energia potenziale della palla si trasforma in calore.





# Dispersione di Energia

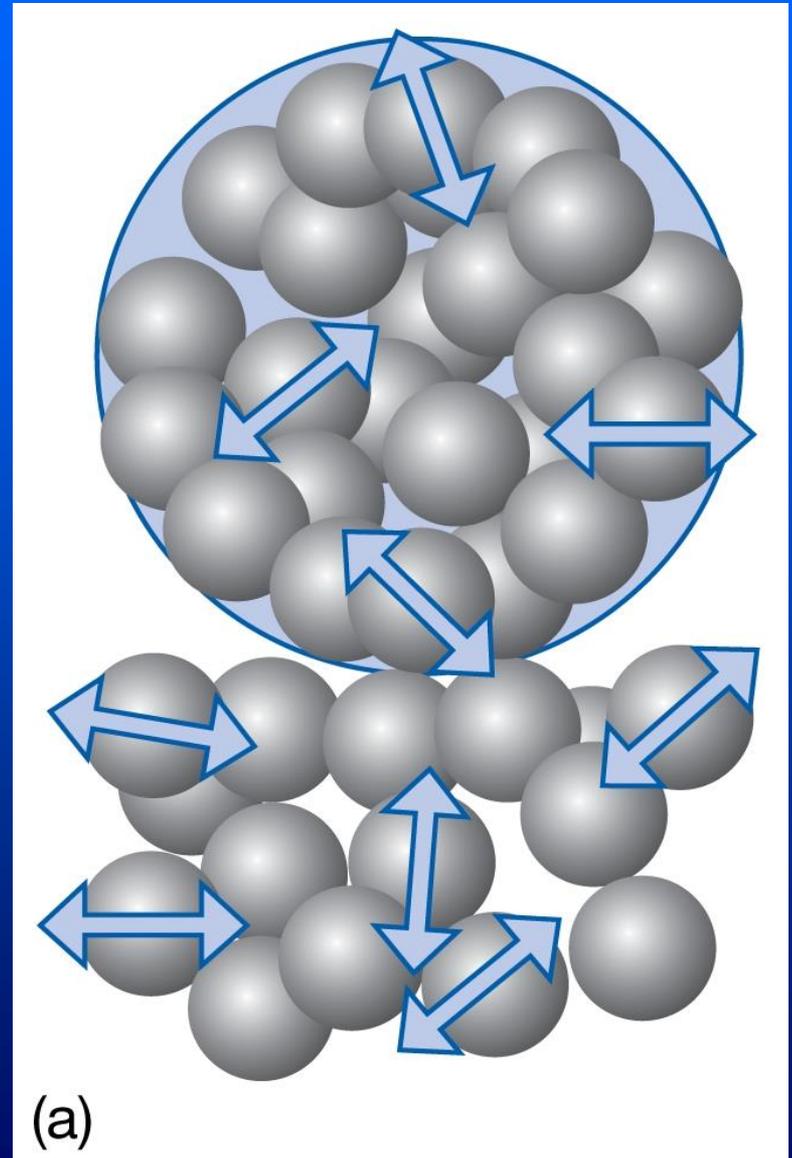
- L'energia **'ordinata'** delle molecole della palla viene convertita in calore, energia termica delle molecole.
- L'energia termica è **'disordinata'**, le molecole si muovono in modo casuale





# Dispersione di Energia

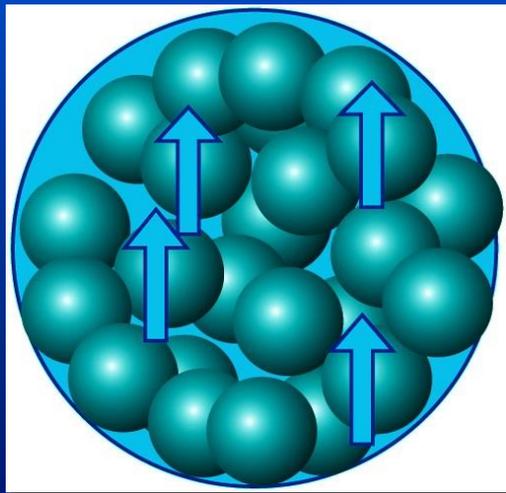
- Dopo aver dissipato tutta l'energia potenziale, le molecole del suolo e della palla si muovono in maniera **'più disordinata'**
- **Il processo inverso non avviene:** scaldando il pavimento la palla appoggiata non inizia a saltellare.



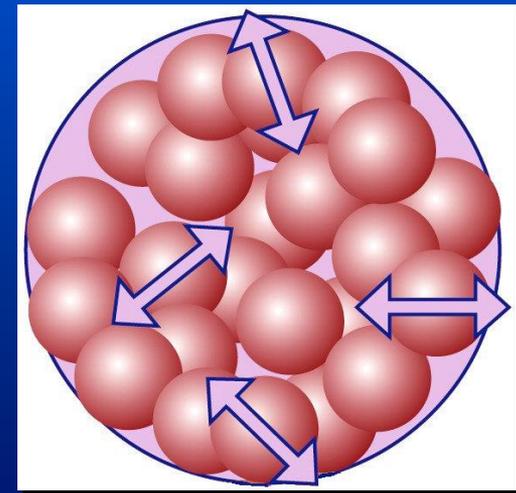
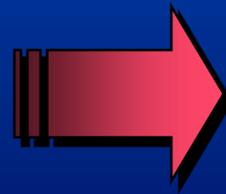


# Dispersione di Energia e Disordine

- Dopo secoli, si e' capito che i cambiamenti spontanei sono accompagnati **NON** da diminuzione di energia (anche se spesso l'energia del sistema diminuisce) ma da una **redistribuzione** dell'energia in una forma piu' **disordinata**

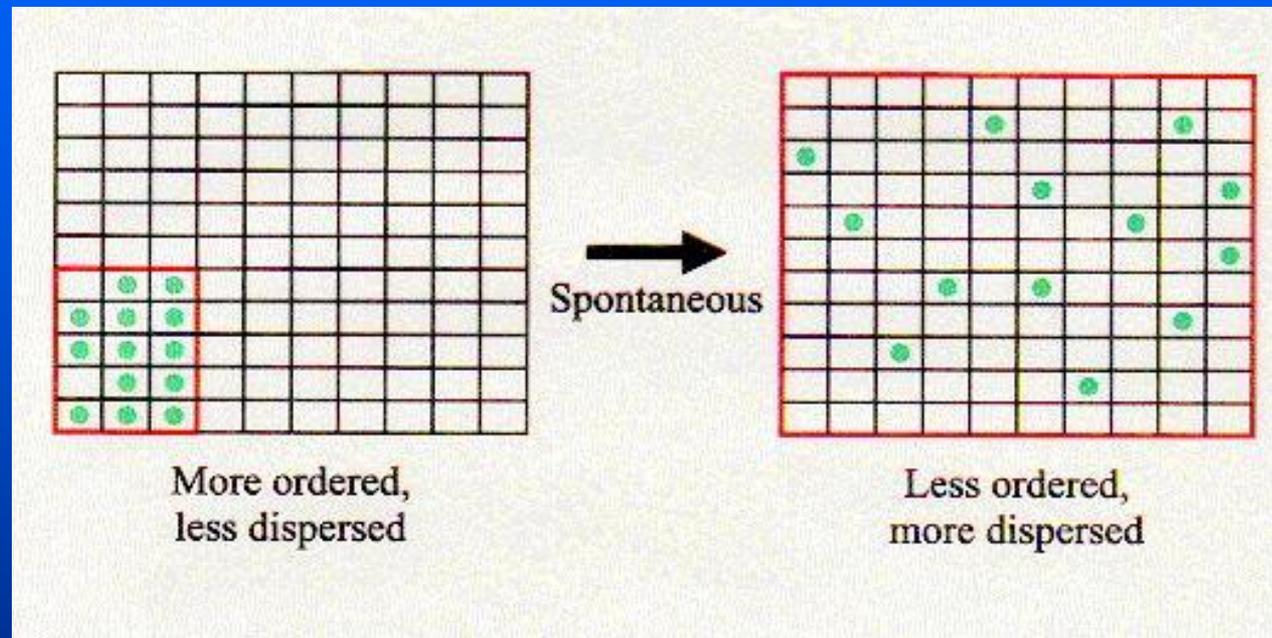
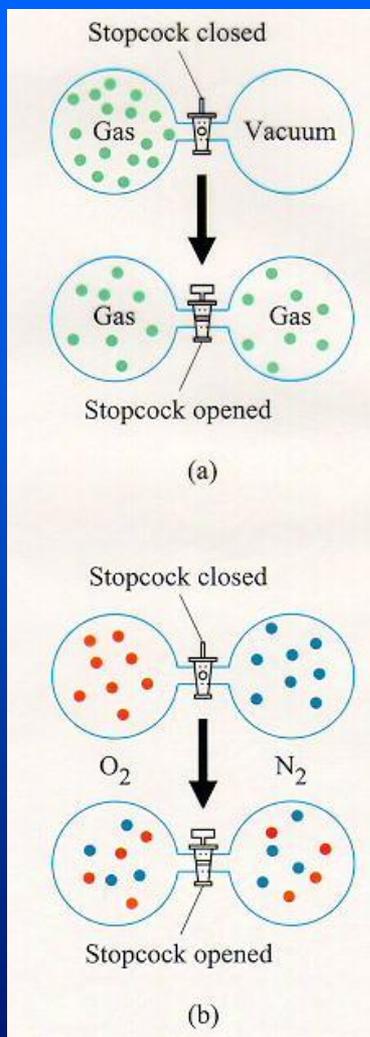


Tempo





# Processi Spontanei





# La Seconda Legge della Termodinamica

---

## ■ Kelvin

- Nessun processo può, come solo risultato, prendere calore da un serbatoio e convertirlo completamente in lavoro

## ■ Clausius

- È impossibile un trasferimento spontaneo di calore da un corpo freddo ad uno caldo

Sono affermazioni di impossibilità



# La Seconda Legge della Termodinamica

---

- E' una legge 'probabilistica'
  - E' molto improbabile che tutte le molecole d'aria vadano nello stesso istante nell'angolo della stanza, e io muoia soffocato
- Richiede un'analisi del concetto di 'probabilità di una distribuzione di materia e energia', e una grandezza per misurarla quantitativamente:

# ENTROPIA