

Entropia

Dall'energia interna in forma differenziale: $dQ - dL = dU$
 sostituendo $dL = PdV$ e $dU = nC_v dT$
 $dQ = PdV + nC_v dT$

Per un sistema costituito da un gas ideale ($P = nRT/V$) e dividendo tutto per T

$$\frac{dQ}{T} = \frac{nRdV}{V} + \frac{nC_v dT}{T}$$

Se si integra tra uno stato iniziale (i) ed uno finale (f), ed assumendo C_v costante

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T} = nR \int_i^f \frac{dV}{V} + nC_v \int_i^f \frac{dT}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + nC_v \ln \frac{T_f}{T_i}$$

Quest'ultima espressione conferma che l'entropia è una funzione di stato estensiva, il cui valore dipende solo dalle variabili di stato T, V (P tramite l'equazione di stato dei gas) e n

ΔS quindi non dipende dal fatto che la trasformazione sia condotta in maniera reversibile o irreversibile ($\Delta S_{rev} = \Delta S_{irrev}$)

Ricordando inoltre la disuguaglianza di Clausius per un sistema chiuso, si ottiene

$$\Delta S_{rev} = \Delta S_{irrev} = \Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} > \frac{Q_{irrev}}{T}$$

Entropia

$$\Delta S_{rev} = \Delta S_{irrev} = \Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} > \frac{Q_{irrev}}{T}$$

IMPORTANTE: il rapporto Q_{irrev}/T fornisce solo un *limite inferiore* alla variazione di entropia, la cui entità non può essere misurata direttamente; per calcolarla, è necessario individuare un percorso che realizzi la stessa trasformazione in modo reversibile.

Vale inoltre la pena sottolineare che il valore sempre positivo della temperatura assoluta fa sì che la variazione di entropia in una trasformazione assuma sempre il segno del calore: negativa per flussi di calore in uscita dal sistema, positiva per flussi di calore in entrata.

Entropia nei processi reversibili ed irreversibili

Nelle trasformazioni *reversibili*, sistema e ambiente sono sempre in *equilibrio* tra di loro, quindi ΔS_{sist} sarà uguale, ma di segno opposto, a ΔS_{amb} .
 Infatti, per sistemi *isolati* (l'Universo) il calore "ceduto" dal sistema sarà "acquistato" dall'ambiente, per cui $(Q_{rev}/T)_{amb} = -(Q_{rev}/T)_{sist}$ quindi $\Delta S_{univ} = 0$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{amb} + \Delta S_{sist} = 0$$

In altre parole, le trasformazioni *reversibili* (cioè all'equilibrio) non generano entropia nell'Universo, ma solo un trasferimento fra sistema e ambiente.

La disuguaglianza di Clausius in termini differenziali: $dS = \frac{dQ_{rev}}{T} > \frac{dQ_{irrev}}{T}$

oppure, in forma più generale: $dS \geq \frac{dQ}{T}$ dove = vale per trasformazioni reversibili.

Per un sistema *isolato*, $dQ = 0$, quindi le relazioni di Clausius diventano:

per processi reversibili $dS = \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$ ed irreversibili $dS > \frac{dQ_{irrev}}{T} > 0$

cioè $dS_{isolato} \geq 0$ e poiché l'Universo è un sistema isolato $\Delta S_{univ} \geq 0$

Entropia nei processi reversibili ed irreversibili

$$\Delta S_{univ} \geq 0$$

Questa disuguaglianza rende chiaro il ruolo giocato dall'entropia nei processi reversibili ed irreversibili che avvengono in sistemi isolati come l'Universo

- i processi *spontanei*, cioè *irreversibili* in quanto monodirezionali, sono sempre accompagnati da un aumento dell'entropia

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

- i processi *reversibili* non comportano invece una variazione di entropia ($\Delta S_{univ} = 0$), ma solo una sua diversa distribuzione (*ripartizione*) tra sistema ed ambiente tale che

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

Il secondo principio della termodinamica

Tutto ciò che avviene spontaneamente nell'Universo implica una degradazione (dispersione) dell'energia.

L'energia dispersa non può più essere utilizzata per compiere lavoro.

Il primo principio stabilisce che l'energia dell'Universo, in quanto sistema isolato, è costante, ma può essere trasformata in calore e/o lavoro durante una trasformazione.

Il primo principio non tiene conto della *direzionalità* dei flussi di energia che accompagnano le trasformazioni *spontanee*, la cui valutazione è una prerogativa del secondo principio.

Connessione tra primo e secondo principio (Clausius):
L'energia dell'Universo è costante; l'entropia dell'Universo è in aumento

Formulazioni del secondo principio:

a) l'entropia di un sistema isolato lontano dall'equilibrio termico tende ad aumentare nel tempo, finché l'equilibrio non è raggiunto; **b)** È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di trasferire calore da un corpo più freddo a uno più caldo senza l'apporto di lavoro esterno; **c)** È impossibile realizzare una macchina termica ciclica il cui unico risultato sia la conversione in lavoro di tutto il calore assorbito da una sorgente omogenea; **d)** È impossibile realizzare una macchina termica il cui rendimento sia pari al 100%; **e)** In un sistema isolato l'entropia è una funzione non decrescente nel tempo: $dS \geq 0$

Entropia: la visione statistica

- Si è accennato al fatto che l'entropia può essere anche interpretata come una misura della dispersione dell'energia.

- Gli argomenti che seguono, basati su un approccio di tipo statistico, dimostrano che tra tutti i possibili stati di un sistema caratterizzato da una certa energia interna, quello cui corrisponde la massima dispersione dell'energia ha anche la maggiore probabilità di formazione.

- In altri termini, gli stati ad alta distribuzione di energia sono formati spontaneamente; cioè sono *entropicamente favoriti*.

Due definizioni sono necessarie per comprendere il significato del termine "dispersione" nel contesto della termodinamica statistica:

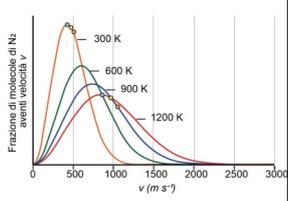
- si definisce macrostato uno stato del sistema descritto da tipici parametri quali la temperatura, la pressione etc.

- Ogni macrostato è composto da un certo numero di microstati; ciascun microstato è caratterizzato da una sua energia ed è costituito da un numero N di molecole.

- L'energia dello stato è data dalla sommatoria dell'energia delle N molecole nei vari microstati permessi nelle condizioni del sistema.

Entropia: la visione statistica

Ciò è connesso alla legge di distribuzione di Maxwell-Boltzman delle velocità (e dell'energia cinetica): in un sistema molecolare gassoso l'energia cinetica media delle molecole è costante a temperatura costante e risulta dai contributi di tutte le molecole; queste ultime, tuttavia, **non hanno tutte la stessa energia**, ma nel tempo (*in maniera dinamica*) possono "esplorare" tutti i livelli di energia cinetica permessi dalla temperatura effettiva del sistema:



$$(N_1, v_1); (N_2, v_2); \dots; (N_i, v_i)$$

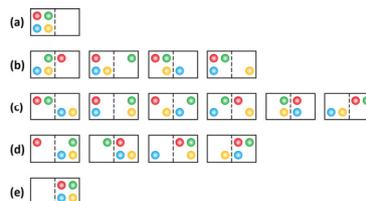
In particolare, all'aumentare della temperatura, aumenta l'intervallo di velocità (ed il numero di livelli energetici) che una molecola può "esplorare": aumenta cioè il numero di microstati accessibili alle molecole.

L'approccio statistico mette in relazione l'entropia ed il numero di microstati accessibili al sistema: maggiore è il numero di microstati maggiore è il disordine e quindi l'entropia.

La relazione tra microstati e disordine non è intuitiva ma si può cogliere con l'aiusilio di un esempio.

Entropia: la visione statistica

Consideriamo 4 molecole di gas ideale (quindi identiche tra loro) contenute in un recipiente diviso in due comparti eguali.



Istante per istante, le quattro molecole si possono ripartire tra i due comparti in cinque configurazioni diverse (a-e):

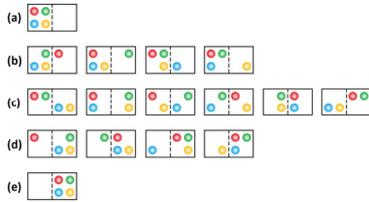
- A ciascuna configurazione corrisponde un numero diverso di microstati (definito anche come molteplicità della configurazione, W).

- Il numero di microstati totale considerando tutte le configurazioni possibili è 16.

- In maniera più generale si può dimostrare che il numero di microstati pertinente a tutte le possibili configurazioni è uguale 2^N (dove N è il numero di molecole).

Entropia: la visione statistica

- Per un sistema termodinamico macroscopico, il numero di molecole da considerare è di molti ordini di grandezza maggiore rispetto all'esempio che abbiamo fatto.



- Il numero di microstati può essere comunemente calcolato mediante il calcolo combinatorio.

- In particolare, la molteplicità di configurazione, W , dipende dal numero totale N di molecole del campione e dal numero di molecole N_i che si dispongono in ciascuno degli m compartimenti (livelli di energia) secondo la formula:

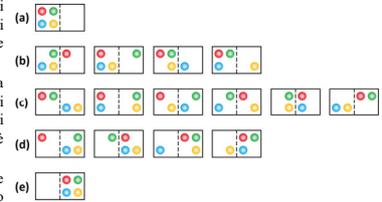
$$W = N! / N_1! N_2! \dots N_m!$$

Ad esempio, nel caso semplice delle quattro molecole distribuite in due compartimenti, la relazione diventa:

$$W = N! / N_1! N_2!$$

Entropia: la visione statistica

- Ricordando che $0! = 1$, si potrà calcolare il numero di microstati per le varie configurazioni.



- I risultati mostrano che la configurazione (c), (sei possibili microstati, aventi tutti la stessa probabilità), è quella più probabile.

- Le altre sono rappresentate da quattro o da un solo microstato.

In pratica, W è una misura della probabilità di distribuzione delle particelle negli m microstati, da cui la sua definizione di *probabilità termodinamica*.

Configurazione	N_1	N_2	W
(a)	4	0	1
(b)	3	1	4
(c)	2	2	6
(d)	1	3	4
(e)	0	4	1

Entropia: la visione statistica

Se si applica lo stesso criterio a campioni macroscopici reali (numero di molecole dell'ordine del numero di Avogadro), il rapporto fra il numero di microstati della configurazione più probabile e quello di tutte le altre possibili configurazioni è talmente grande da poter considerare nullo il loro contributo.

Gli stati termodinamici più dispersi hanno quindi probabilità maggiore di quelli meno dispersi; ne consegue che *una trasformazione spontanea evolve nella direzione che porta da uno stato meno probabile ad uno più probabile*, cioè disperso in un numero maggiore di microstati.

Probabilità ed entropia sono quindi correlate in modo da includere due loro importanti proprietà: mentre la probabilità ha carattere moltiplicativo (es. $W = N! / N_1! N_2!$), l'entropia ha carattere additivo ($\Delta S_{amb} = \Delta S_{amb} + \Delta S_{dis} = 0$).

La loro relazione deve quindi necessariamente essere di natura logaritmica, essendo l'operatore logaritmo l'unico in grado di soddisfare la relazione $\ln a + \ln b = \ln (a \times b)$.

Entropia: la visione statistica

- La relazione tra W ed entropia è in particolare dovuta a **Ludwig Boltzmann**:

$$S = k_B \ln W$$

dove k_B è la costante di Boltzmann ($1.38067 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$).

- La relazione $S = k_B \ln W$ ha un'importante implicazione: per un sistema perfettamente ordinato, dove tutte le molecole occupano un solo microstato ($T = 0 \text{ K}$), il valore dell'entropia S è pari a zero (*entropia assoluta*).

- Esprimendo la variazione di entropia tra lo stato iniziale (S_i) e lo stato finale (S_f), si ha:

$$\Delta S = S_f - S_i = k_B \ln \left(\frac{W_f}{W_i} \right)$$

Quindi, se $W_f > W_i$, allora $\Delta S > 0$ e quindi la trasformazione sarà spontanea.

Il terzo principio della termodinamica

Quindi per una transizione tra 0 e T (K): $\Delta S = \int_0^T \frac{dQ_{rev}}{T} = S_T$

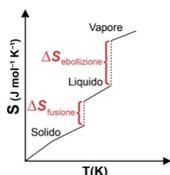
I valori di entropia possono essere ricavati da misure dirette.

Infatti, per variazioni di calore finite, la relazione $dS = dQ_{rev}/T$ diventa $\Delta S = Q_{rev}/T$

Inoltre, se si opera a pressione costante: $Q_{rev} = Q_p = \Delta H$, cosicchè: $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$

N.B. Questa relazione è utilizzata, ad esempio, per calcolare la variazione di entropia che accompagna le transizioni di fase (che possono essere eseguite in condizioni di reversibilità) mediante misure di ΔH .

N.B. La temperatura di zero kelvin (zero assoluto) non è accessibile in pratica; comunque, partendo dalle più basse temperature raggiungibili sono stati ricavati i valori di entropia (molare standard) per molti elementi e composti chimici.



Energia libera

Per un sistema chiuso, il primo principio, in forma differenziale: $dU = dQ - dL$

Se si considera solo lavoro di tipo PV in condizioni di reversibilità e a pressione costante, $dL_{rev} = PdV$ e $dQ_{rev} = TdS$ da cui $dU = TdS - PdV$

Questa relazione lega il primo ed il secondo principio e fornisce una descrizione sia dei processi reversibili che di quelli irreversibili.

U è, infatti, una funzione di stato, pertanto la sua variazione non dipende dal tipo di trasformazione.

Ricordando la disuguaglianza di Clausius per i sistemi non isolati: $dS \geq \frac{dQ}{T}$

Se il processo avviene a pressione costante: $Q = Q_p = \Delta H$

per cui $dS \geq \frac{dH}{T}$ ovvero $TdS \geq dH$ e quindi $dH - TdS \leq 0$

Energia libera

Altre, per processi che avvengono a volume costante, $Q = Q_V = \Delta U$ analogamente si può definire: $dU - TdS \leq 0$

•La (6.30) e la (6.31) suggeriscono la definizione di due nuove funzioni termodinamiche:

Le relazioni $dH - TdS \leq 0$ e $dU - TdS \leq 0$ definiscono due nuove funzioni di stato termodinamiche:

- l'energia libera di Gibbs, a temperatura e pressione costanti: $G = H - TS$

- l'energia libera di Helmholtz, a temperatura e volume costanti: $F = U - TS$

Per una trasformazione finita a temperatura costante: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ e $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$

Per una trasformazione infinitesima sarà: $dG = dH - TdS$ e $dF = dU - TdS$

Energia libera

Per una trasformazione finita a temperatura costante: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ e $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$

Per una trasformazione infinitesima sarà: $dG = dH - TdS$ e $dF = dU - TdS$

Sia l'energia libera di Gibbs che quella di Helmholtz sono funzioni di stato estensive in quanto H ed S sono funzioni di stato estensive e T è una variabile di stato intensiva.

Poiché la variazione di entalpia è direttamente correlata al calore scambiato a pressione costante ed è quindi misurabile mediante misure calorimetriche, noi tratteremo solamente l'energia libera di Gibbs.

Si noti in ogni caso che, a pressione e volume costante, $\Delta H = \Delta U$, cosicchè $\Delta G = \Delta F$

Dalla $G = H - TS$, l'energia libera di Gibbs include un termine entalpico (H) e un contributo entropico (TS).

Si consideri una trasformazione che avvenga nelle usuali condizioni in cui si conducono le reazioni chimiche, cioè a temperatura e pressione costanti.

In questo caso $dH = dQ_p$ cosicchè $dG = dQ_p - TdS$

Inoltre, poiché per definizione $TdS = dQ_{rev}$, si ottiene $dG = dQ_p - dQ_{rev}$

Energia libera

$$dG = dQ_p - dQ_{rev}$$

Per un processo reversibile $dQ_p = dQ_{rev}$ quindi $dG = 0$

D'altra parte, per un processo irreversibile $dQ_p < dQ_{rev}$ quindi $dG < 0$

che possono essere scritte in forma compatta come $dG \leq 0$

Questa relazione è di notevole importanza dal punto di vista chimico, in quanto dice che per un processo o una trasformazione (reazione chimica):

- *irreversibile* (lo stato finale del processo ovvero i prodotti della reazione sono termodinamicamente favoriti) la variazione di energia libera è *minore* di zero ($dG < 0$);
- *reversibile* (lo stato iniziale e quello finale del processo, ovvero reagenti e prodotti di reazione, sono in **equilibrio** e non c'è tendenza a passare da uno all'altro), la variazione di energia libera è eguale a zero ($dG = 0$);
- se la variazione di energia libera è *maggiore* di zero ($dG > 0$) significa che è *spontaneo* (*irreversibile*) il processo opposto; la termodinamica favorisce lo stato iniziale (nel caso di reazioni chimiche, quello dei reagenti).

Energia libera

L'energia libera è dunque una *funzione di stato* che consente di valutare la *spontaneità* di una trasformazione in maniera semplice e diretta.

Del resto, la disuguaglianza $dG \leq 0$ richiama evidentemente la disuguaglianza di Clausius per sistemi isolati ($dS \geq 0$) di cui ricalca le conclusioni.

La funzione di stato energia libera è correlata al *lavoro utile* che si può ottenere da una trasformazione, inteso come il lavoro massimo (*reversibile*) meno il lavoro di espansione ($L_{espansione} = P\Delta V$).

Il lavoro massimo è pertanto uguale alla somma del lavoro utile e di quello di espansione:

$$L_{rev} = L_{utile} + P\Delta V$$

Energia libera

Per esplicitare la correlazione tra energia libera e lavoro utile si consideri una trasformazione *reversibile a temperatura e pressione costanti*.

Sostituendo nella $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ $\Delta H = \Delta(U + PV)$ e $T\Delta S = Q_{rev}$

si ottiene $\Delta G = \Delta(U + PV) - Q_{rev}$ ovvero $\Delta G = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P - Q_{rev}$

ma a pressione costante $V\Delta P = 0$ quindi $\Delta G = \Delta U + P\Delta V - Q_{rev}$

Se si considera che $\Delta U = Q_{rev} - L_{rev}$ si ha $\Delta G = Q_{rev} - L_{rev} + P\Delta V - Q_{rev}$

quindi $\Delta G = -L_{rev} + P\Delta V$

dove $P\Delta V$ è un lavoro di espansione e L_{rev} è il lavoro massimo che un sistema può compiere.

Energia libera

Dalla $L_{rev} = L_{utile} + P\Delta V$ si ricava $\Delta G = -L_{utile} - P\Delta V + P\Delta V$

Infine $\Delta G = -L_{utile}$

La variazione di energia libera fornisce, quindi, a meno del segno, il *lavoro utile* che un sistema può produrre.

In effetti, l'aggettivo "*libera*" si riferisce proprio al fatto che la funzione di stato G rappresenta l'energia non impegnata nel processo, e quindi prelevabile dal sistema ed utilizzabile.

E' importante sottolineare che una trasformazione spontanea, caratterizzata da una diminuzione di energia libera, sarà accompagnata da un lavoro positivo (cioè compiuto dal sistema): questa relazione è, ad esempio, di notevole importanza nei processi elettrochimici, dove si può sfruttare una variazione negativa di energia libera a seguito di una reazione di ossido-riduzione per produrre lavoro utile di tipo elettrico.