

# 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:

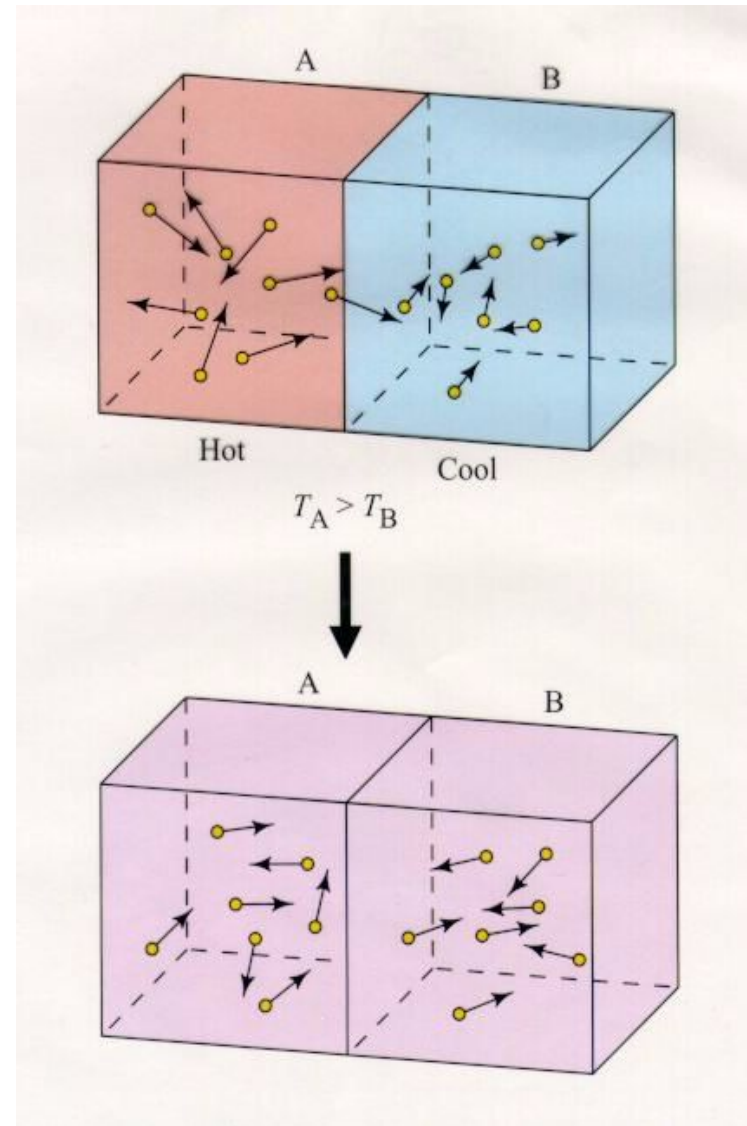
- Una pallina scende spontaneamente una discesa, ma non sale spontaneamente una salita.
- Il ferro arrugginisce spontaneamente, ma la ruggine non forma spontaneamente ossigeno e ferro.
- Un gas si espande fino a riempire il contenitore. Le molecole di un gas non si concentrano mai nell'angolo di un recipiente.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

# Esempi più complessi:

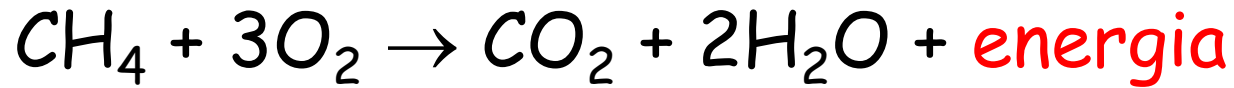
- Gli esseri viventi **invecchiano**.
- L'universo "**pare**" avere una "**freccia del tempo**"
- Se un processo è spontaneo in una direzione, allora nelle stesse condizioni il processo opposto non è spontaneo.
- I processi **spontanei** sono sempre **irreversibili**.

# 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.
- **PERCHÈ?** La conservazione dell'energia **non c'entra!**



# Reazioni Spontanee



oppure



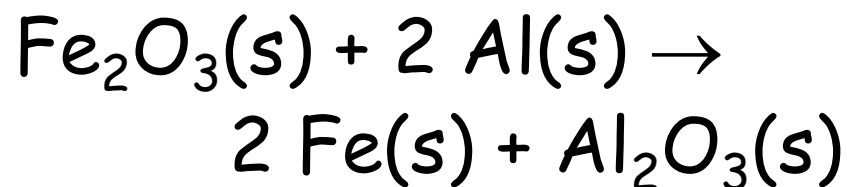
- Il primo principio non è in grado di prevedere il verso di una reazione

# 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).

# Spontaneità $\neq \Delta H < 0$

- Spesso le reazioni **esotermiche** sono spontanee



$\Delta H = -848 \text{ kJ/mole}$ , cioè ogni mole di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  che reagisce con due moli di Al liberano 848 KJ di calore (a pressione costante)



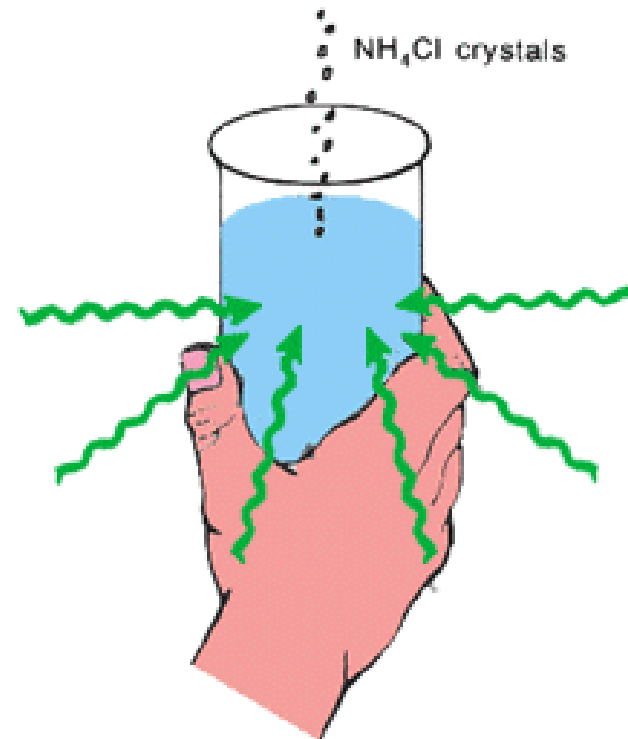
Tuttavia .....

# Spontaneità $\neq \Delta H > 0$

- Molti processi spontanei sono **endotermici**



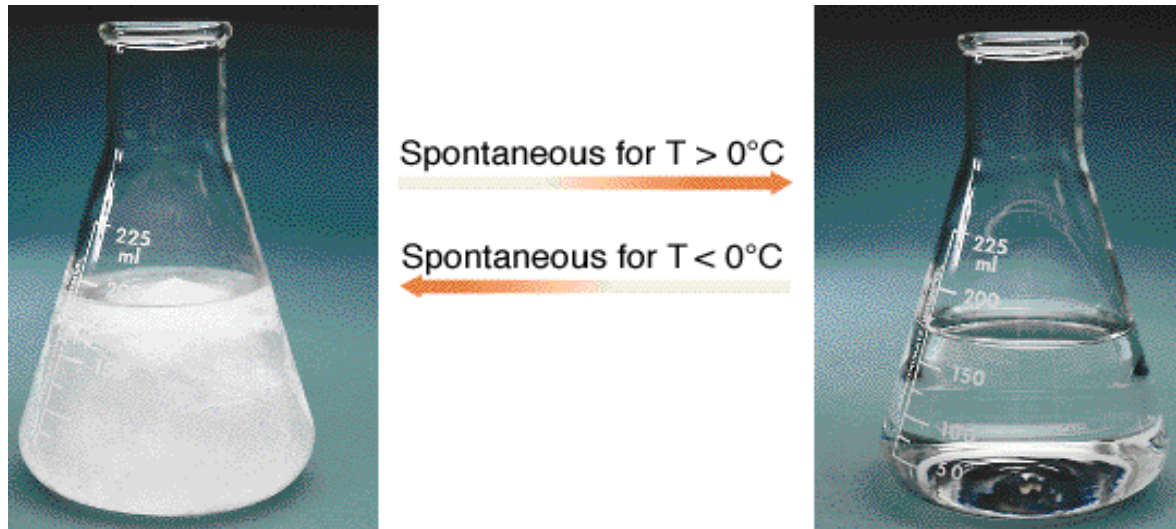
- Esistono anche processi spontanei con  $\Delta H = 0$





# 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  $T < 0^{\circ}\text{C}$ .



- La spontaneità di un processo **NON** dipende dal **cammino percorso**, ma solo dallo **stato iniziale e finale** (sarà una funzioni di stato?).

# 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.



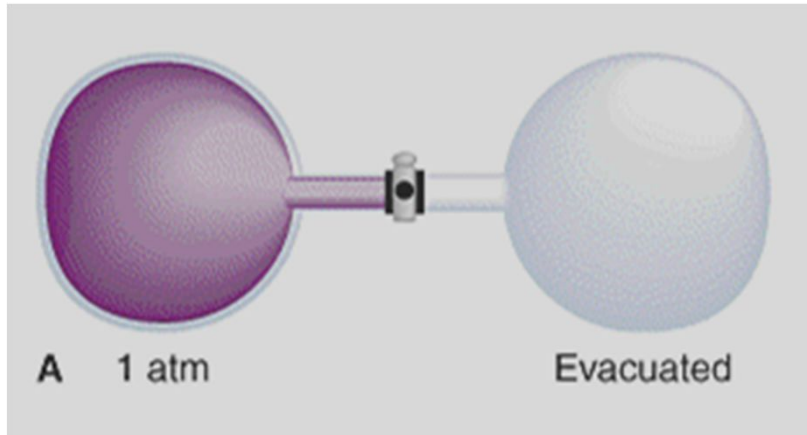
I processi spontanei hanno una direzione



La freccia del tempo

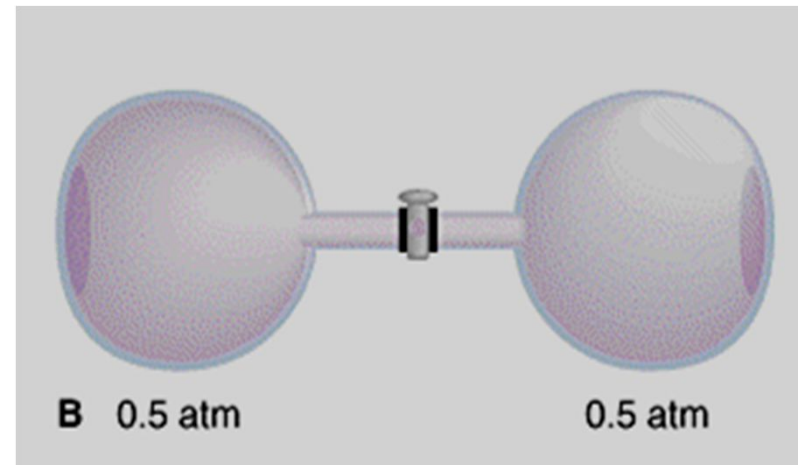
# Espansione libera di un Gas Ideale

Spontanea, ma  $\Delta U = 0$



I processi spontanei sono irreversibili e possono accadere; i processi non spontanei non possono accadere.

I processi spontanei sono quelli che sono accompagnati da un **aumento del disordine** della **materia** oppure dell'**energia** o, come di solito, dall'**aumento del disordine** di entrambe.

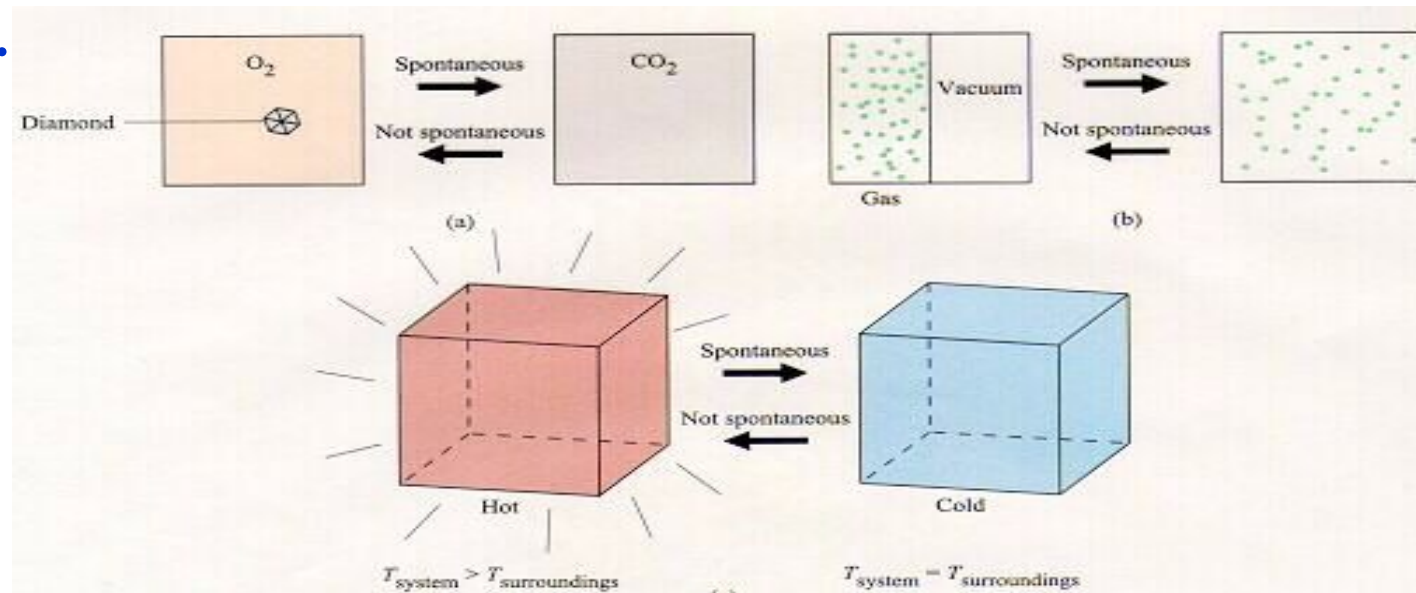


# Espansione libera di un Gas Ideale

- **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:  $\Delta U = 0$ )
- Perché il gas si espande?

# 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.



Perché le cose accadono ??

# Perchè le cose accadono?

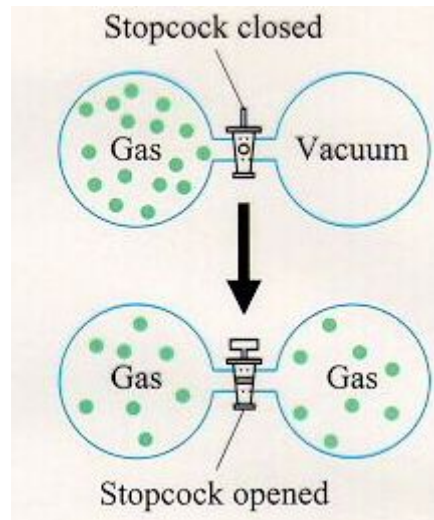
- La scienza moderna non può accontentarsi delle risposte tipiche di altri contesti:
  - **Aristotele**: le cose tendono al loro stato naturale. "I sassi cadono perchè vogliono andare verso il basso"
  - **Religione**: le cose accadono perchè così vuole Dio. (libero arbitrio)
- Abbiamo bisogno di un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





# La Seconda Legge della Termodinamica

- È una legge 'probabilistica'
  - È 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

# Formalizzazione (contesto storico) del II principio della termodinamica

- Fu lo stesso Clausius a riformulare il **II principio della Termodinamica** introducendo una nuova grandezza fisica, l'**entropia**, che permette di trattare matematicamente l'evoluzione dei sistemi verso l'equilibrio.
- L'entropia venne poi **calcolata a livello microscopico** da Boltzmann nell'ambito della nascente **Meccanica Statistica** (sviluppata a partire dalla semplice teoria cinetica dei gas), mediante il suo famoso "teorema H".
- Le **idee di Boltzmann** incontrarono una **forte resistenza** (da parte di Mach: filosofo della scienza, Ostwald: chimico, **Lord Kelvin: termodinamico classico**) e furono **pienamente accettate solo nel ventesimo secolo**.

L'espressione analitica del secondo principio è l'

# ENTROPIA

(simboleggiata con la lettera **S**)

Una funzione di stato tale che, per un sistema chiuso,

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$$\int_{iniziale}^{finale} dS = S_{finale} - S_{iniziale} \quad e \quad \oint dS = 0$$

funzione di stato

• Per una variazione finita:

$$\Delta S = \int_{iniziale}^{finale} \frac{\delta q_{rev}}{T} = S_{finale} - S_{iniziale}$$

- 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 è irreversibile!):

# Seconda Legge della Termodinamica

Bisogna considerare un sistema isolato, cioè vedere quello che succede all'entropia dell'ambiente:

$$\Delta S_{totale} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente}$$

**Clausius:** "L'entropia di un sistema isolato ( $\Delta S_{tot} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb}$ ) durante un processo spontaneo aumenta"

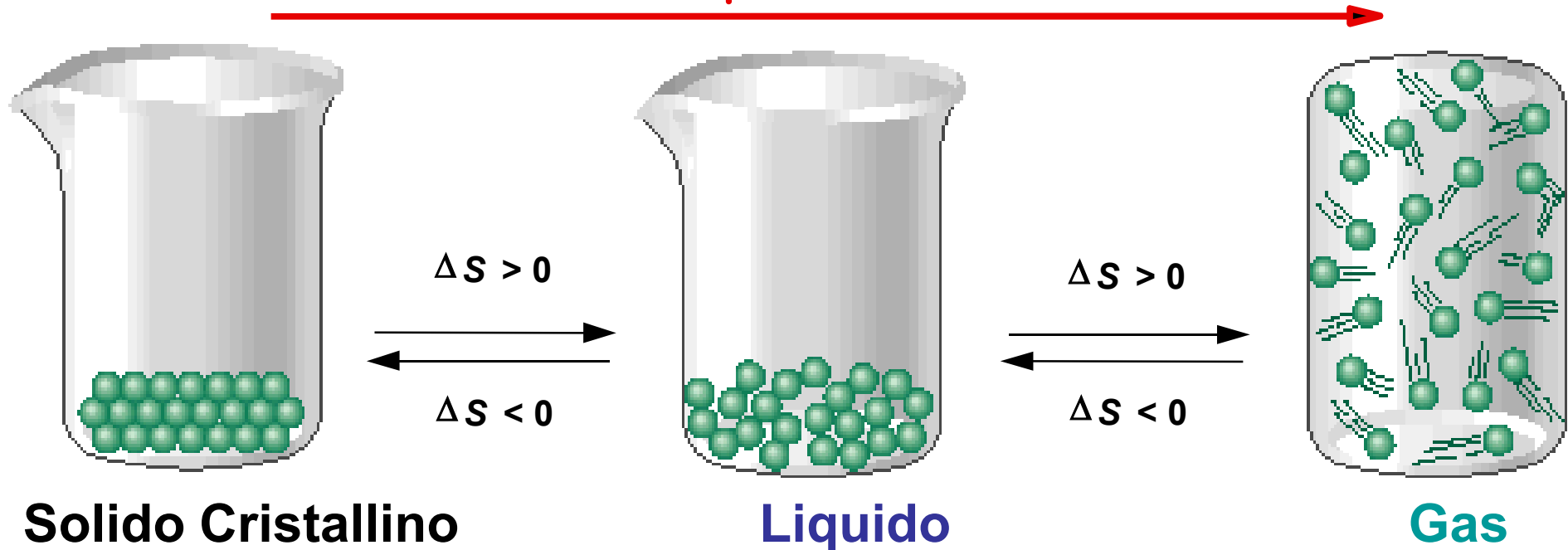
$$\Delta S_{tot} > 0$$

Per un processo all'equilibrio (reversibile)

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

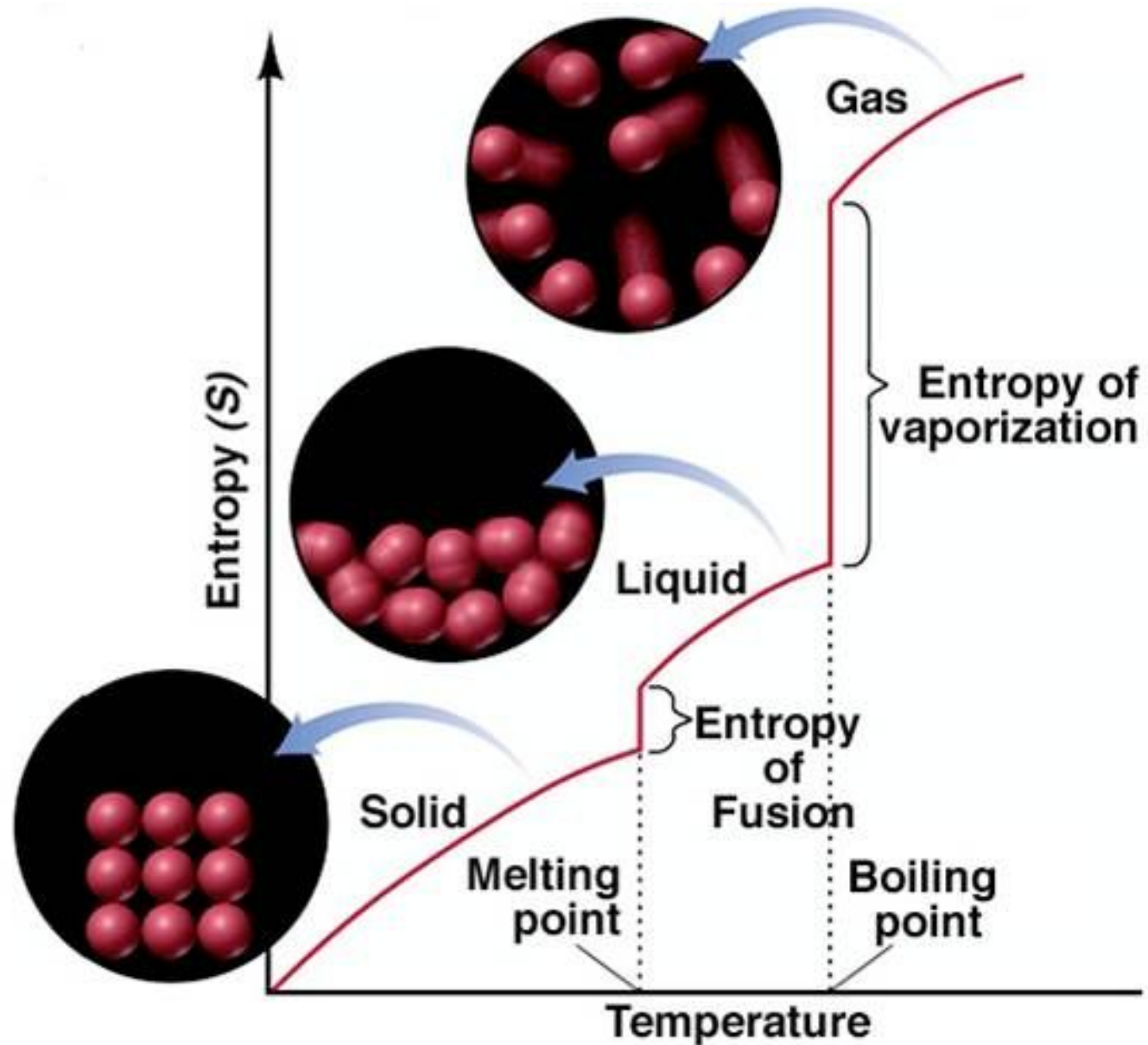
# Entropia e Passaggi di Fase $S(T)$

Entropia crescente



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

# Entropia e Passaggi di Fase



# Entropia: “il riassunto”

- **S** è una funzione di stato:  $\Delta S = S_2 - S_1$
- $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}}$
- Se  $\Delta S_{\text{tot}}$  è **positivo** ( $>0$ ) il processo è **spontaneo** (irreversibile)
- Se  $\Delta S_{\text{tot}}$  è **uguale a zero** ( $=0$ ) il processo è in uno stato di **equilibrio** (reversibile)
- Se  $\Delta S_{\text{tot}}$  è **negativo** ( $<0$ ), il processo è spontaneo nella **direzione opposta**.

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

# Processi Spontanei e reazioni chimiche

- Un processo è spontaneo se l'entropia dell'Universo aumenta:
- $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}} \geq 0$
- É scomodo dover esplicitamente tener conto di quello che succede nell'Universo. Preferiremmo concentrarci solo sul sistema.
- Se lavoriamo a pressione costante (caso più comune nelle reazioni chimiche), è facile tener conto dei contributi entropici dell'ambiente:





# La funzione energia (**libera**) di Gibbs

La funzione  $G$  è una funzione di stato ed è chiamata energia di Gibbs (**un tempo “energia libera”**):

$$G = H - TS$$

La relazione in termini finiti diventa:

$$\Delta G \leq 0$$

Esprime il criterio di spontaneità e reversibilità solo in base a funzioni di stato del sistema.

# Energia di Gibbs: “riassunto”

- Se un sistema (**una reazione chimica**) cambia a  $T$  e  $P$  costanti,  $G = H - TS$  differenziando

$$dG = dH - T dS \leq 0$$

- All'equilibrio  $dG = 0$
- **Per una variazione finita, a  $T$  e  $P$  costanti**

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

- **Se il processo (la reazione) è spontaneo**

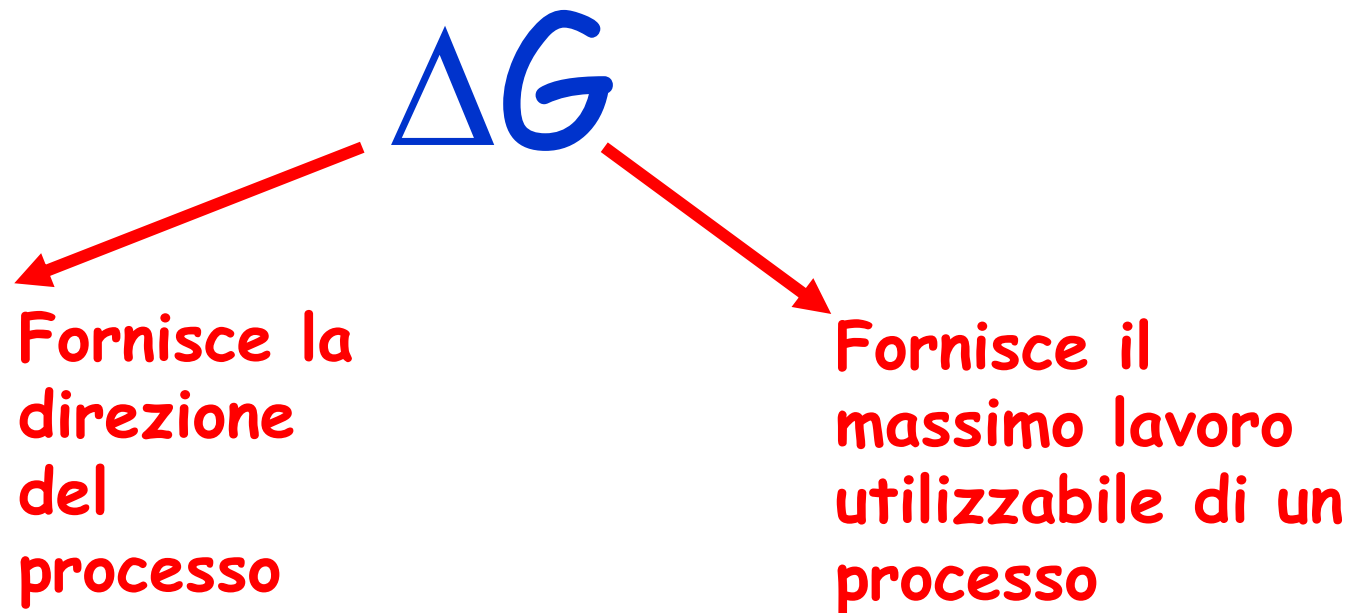
$$\Delta G < 0$$

- **All'equilibrio**

$$\Delta G = 0$$

- **Se  $\Delta G > 0$  il processo non è spontaneo (ma è spontaneo il processo opposto)**

# Importanza di $\Delta G$



# Osservazioni su $\Delta G^\circ$

$\Delta G^\circ$  si riferisce a condizioni standard (1 atm e 298,15 K).

**$\Delta G$  condizioni non standard**

$\Delta G$  (e  $\Delta G^\circ$ ) non si può misurare direttamente.

**Solo  $\Delta H$  viene misurato (ricorda la calorimetria).**

**Come per l'Entalpia, non esiste una scala assoluta di G.**

# Energia di Gibbs standard di reazione e formazione

Per la generica reazione chimica:



e siamo in condizioni standard:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{reazione}} = (cG^{\circ}_C + dG^{\circ}_D) - (aG^{\circ}_A + bG^{\circ}_B)$$

dove  $G_A^{\circ}$ ,  $G_B^{\circ}$ ,  $G_C^{\circ}$ ,  $G_D^{\circ}$  sono rispettivamente le energie di Gibbs molarie di formazione rispettivamente di A, B, C e D

In generale se non siamo in condizioni standard:

$$\Delta G_{\text{reazione}} = \sum G(\text{prodotti}) - \sum G(\text{reagenti})$$