

Giuseppe Buzzanca

TERMODINAMICA

QUADERNI DI CHIMICA

TERMODINAMICA

I processi chimici e fisici sono accompagnati, nella stragrande maggioranza dei casi, da variazioni energetiche o da trasformazioni dell'energia da una forma in un'altra, il cui studio quantitativo costituisce il compito della termodinamica.

Questa scienza si vale di due principi fondamentali: *il primo ed il secondo principio della termodinamica*, che, traendo origine dall'esperienza plurimillennaria dell'uomo, hanno natura squisitamente empirica; ciò non di meno sono del tutto rigorosi ed universali. La termodinamica si vale, inoltre, di un teorema addizionale, detto *Teorema di Nernst*, che molto spesso è anche indicato come *il terzo principio della termodinamica*.

Caratteristica peculiare della scienza termodinamica è quella di consentire lo studio delle leggi relative alle trasformazioni energetiche senza che si renda necessario l'aiuto di alcuna ipotesi circa l'intima struttura molecolare dei corpi che intervengono nella trasformazione stessa.

Per questa ragione la termodinamica costituisce altresì una scienza dai basamenti molto solidi; essa porta a conclusioni del tutto generali, che non sono affatto destinate a risentire dell'eventuale evoluzione di altre teorie, ad esempio di quelle *cinetico-molecolari*.

La termodinamica soffre d'altronde di limitazioni che in un certo senso, sono la conseguenza di quanto fin qui si è esposto. Così, per esempio, mentre è in grado di dare la definizione di talune quantità e di prevedere le relazioni che le legano con altre, la termodinamica non può fornire per molte di esse i metodi atti a calcolarne i valori assoluti, ma solo le rispettive variazioni. Laddove venissero richieste informazioni su tali valori assoluti, occorrerebbe rivolgersi a teorie differenti da quella termodinamica, ad esempio alle *Teorie cinetico-statistiche*, o alle *Teorie quantistiche*. Una seconda importante limitazione deriva alla termodinamica dal fatto che questa scienza non ha i mezzi per prendere in considerazione gli effetti della variabile tempo su processi fisici e chimici. Cosicché, mentre essa è in grado ad esempio di dire a priori se un determinato processo chimico può verificarsi o meno, oppure sotto quali condizioni di temperatura e pressione un certo processo raggiunge l'equilibrio, non è invece possibile con i metodi termodinamici sviluppare una teoria sulla *velocità di reazione*.

Per lo studio della termodinamica chimica si rende necessaria la conoscenza di taluni concetti fondamentali della fisica, senza entrare in merito ad una discussione più profonda, per la quale si rimanda ai testi originali di fisica.

CONCETTO DI TEMPERATURA

La sensazione fisiologica del caldo o del freddo sta alla base del concetto di temperatura. Cosicché se ai nostri sensi risulta che un corpo è più caldo di un altro, siamo portati a dire che la temperatura del primo corpo è più alta di quella del secondo.

Mentre è facile trovare un metodo di misura relativa della temperatura, è viceversa molto difficoltosa la sua misura assoluta. Alla base di queste misure è il principio secondo il quale se due corpi sono in equilibrio termico con un terzo, essi sono in equilibrio termico tra loro. Tale principio è conosciuto come *Principio zero della termodinamica*, e rende possibile l'uso dei termometri. In questi apparecchi vengono sfruttate talune proprietà dei corpi che variano con la temperatura, quali ad esempio il volume e la resistenza elettrica. Gli ordinari termometri a mercurio, alcool, etc. sfruttano appunto le variazioni di volume, che vengono osservate attraverso la variazione corrispondente di lunghezza della colonna di mercurio o di alcool contenuta ad esempio in un capillare di vetro. Due sono le scale termometriche impiegate nell'uso pratico: la scala centigrada e quella assoluta. Nella scala centigrada, come è noto, si sceglie come punto di zero la temperatura del ghiaccio fondente alla pressione di una atmosfera, mentre si fissa a 100°C la temperatura di ebollizione dell'acqua pura alla stessa pressione. Il grado centigrado è quindi la centesima parte del dislivello di temperatura esistente fra il punto di congelamento e il punto di ebollizione dell'acqua pura alla pressione atmosferica.

Molto spesso sono usate come sostanze termometriche i gas, il cui volume, a pressione costante, varia sensibilmente al variare della temperatura. Se i gas fossero perfetti, giuste le leggi fondamentali dello stato gassoso, le variazioni di volume con la temperatura non dovrebbero dipendere dal tipo di gas. Viceversa per i gas attuali queste variazioni di volume con la temperatura sono differenti da gas a gas. Tuttavia per l'idrogeno e per l'elio, il cui comportamento è molto prossimo a quello del gas ideale, non si verificano differenze molto sensibili. Anzi queste differenze sono tanto meno rilevanti quanto più è bassa la pressione, perché in tali condizioni i due gas si avvicinano ancora di più al comportamento ideale. Ciò equivale a dire che a bassa pressione le misure di temperatura ottenute dalle variazioni di volume di un gas, il cui comportamento sia prossimo a quello ideale, sono indipendenti dal gas che si adopera come sostanza termometrica.

Si può definire così una scala delle temperature basata sul comportamento del gas ideale, nella quale la temperatura viene considerata come direttamente proporzionale al volume di una certa quantità di gas ideale a pressione costante. Tale scala viene denominata *assoluta*.

In pratica conviene scegliere la grandezza del grado assoluto uguale a quella del *grado centigrado*.

Si è trovato così che la temperatura del ghiaccio fondente, equivalente allo zero della scala centigrada, nella scala assoluta è $273,16^\circ$. Ne segue ancora che lo zero assoluto nella scala centigrada è rappresentato dal valore di $-273,16^\circ\text{C}$.

È possibile poi sulla base di concetti termodinamici, definire, come ha fatto *William Thomson* (Lord Kelvin), una scala indipendente dalla natura della sostanza termometrica che, come si può dimostrare, coincide con la scala assoluta del gas ideale. Per questa ragione la scala assoluta viene indicata col simbolo K. Così ad esempio la temperatura del ghiaccio fondente nella scala assoluta è usualmente indicata con $273,16^\circ\text{K}$.

PRINCIPIO ZERO DELLA TERMODINAMICA.

Il principio zero della termodinamica postula che: se i corpi A e B sono entrambi in equilibrio termico con un terzo corpo C, allora lo sono anche fra loro. Questo principio, in sostanza, dichiara che due sistemi in equilibrio termico sono detti avere la stessa temperatura. Tale principio può essere espresso in termini matematici nel seguente modo:

$$\text{se } A \text{ Ret } C \text{ e } B \text{ Ret } C \text{ allora } T(A) = T(B) = T(C)$$

dove con *Ret* si indica la Relazione di Equilibrio Termico e con *T* la temperatura dei corpi A, B e C. Sebbene sembri evidente, tale principio consente di definire la temperatura come grandezza in grado di indicare se due corpi sono in equilibrio termico, senza la necessità di rifarsi alla definizione di equilibrio termico, che prevedrebbe la messa in contatto termico diretto dei due corpi e la verifica che non ci sia alcun passaggio di energia (tramite l'interazione calore) tra loro. Infatti la relazione d'equilibrio termico sussiste quando le temperature dei corpi considerati sono in relazione d'uguaglianza tra loro. È importante sottolineare l'equivalenza logica tra la relazione d'equilibrio termico e l'uguaglianza delle temperature, imposta dal principio stesso. Per cui si potrebbe scrivere in modo più completo:

$$\text{se } A \text{ Ret } C \text{ e } B \text{ Ret } C \text{ se e solo se } T(A) = T(B) = T(C)$$

ammesso che tali corpi siano in contatto termico fra loro.

Questo principio viene utilizzato per effettuare una misura della temperatura, se viene intesa come proprietà che determina se un corpo è in equilibrio termico con altri corpi oppure no. Due corpi in equilibrio termico fra loro sono alla stessa temperatura. Sebbene sia concettualmente un'assunzione basilare, la sua funzione è stata riconosciuta dopo la formulazione del *Primo e Secondo principio della termodinamica*, ed è stato pertanto deciso di attribuirgli il nome di *Principio zero*. Per comprendere il significato di contatto termico, si immagina di avere due corpi posti in un contenitore isolato, in modo che essi possano interagire fra loro ma non con il resto del mondo. Se i corpi si trovano a temperature diverse, si scambiano energia tra loro, finché non viene raggiunto l'equilibrio. L'energia scambiata tra gli oggetti a causa della differenza di temperatura è detta

calore. Si assume che i due oggetti sono in *contatto termico* se tra essi può essere scambiato calore. L'equilibrio termico è la situazione nella quale due corpi in contatto termico tra di loro cessano di avere scambio di calore. In base al *Secondo principio della termodinamica*, il calore fluisce dal corpo più caldo a quello a temperatura più bassa, ossia due corpi tendono all'equilibrio termico all'interno di un sistema isolato.

CONCETTO DI LAVORO

Si dice che si produce lavoro L quando si sposta il punto di applicazione di una forza F in direzione della forza stessa. Cosicché il lavoro meccanico è definito dal prodotto della forza F per lo spostamento s del suo punto di applicazione.

$$L = F \cdot s$$

In forma differenziale, ricordando anche che $d\vec{s} = \vec{v}dt$:

$$dL = \vec{F} d\vec{s} = \vec{F} \vec{v}dt$$

che in termini di coordinate cartesiane, si può esprimere come:

$$dL = F_x dx + F_y dy + F_z dz$$

Il lavoro lungo una curva γ è definito come l'*integrale di linea di seconda specie* della forma differenziale; poi è ridefinito per spostamento in una sola direzione da x_1 a x_2 con $F(x)$:

$$L = \int_{\gamma} dL \Rightarrow \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx$$

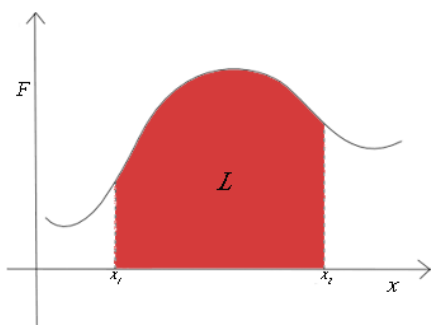


Fig. 1. Rappresentazione del lavoro lungo l'asse x per uno spostamento da x_1 a x_2 . L'area in rosso è il lavoro L .

Sono note diverse forme di lavoro, quale quello *meccanico*, quello *elettrico*, quello *magnetico*, etc.: la termodinamica chimica si interessa usualmente del solo *lavoro meccanico*. Tuttavia esiste un capitolo della termodinamica, l'*elettrochimica*, che prende in considerazione il *lavoro elettrico*, ma ciò costituisce un caso eccezionale e ristretto.

Qualunque sia la forma di lavoro, esso è sempre uguale al prodotto di due termini, il primo chiamato *fattore intensità* ed il secondo *fattore capacità*. Così ad esempio nel caso del lavoro meccanico di espansione il fattore intensità è costituito, come vedremo, dalla *pressione*, mentre il fattore capacità è costituito dalla *variazione di volume*. Nel caso del lavoro elettrico il fattore intensità è la *forza elettromotrice*, mentre il fattore capacità è la *quantità di elettricità*. Nel caso infine del *calore*, il fattore intensità è rappresentato dal *salto di temperatura*, mentre il fattore capacità dal *calore specifico*.

CONCETTO DI ENERGIA

Si definisce energia l'attitudine di un corpo a produrre lavoro. Essa è quindi quella proprietà del corpo che può essere convertita in lavoro, e può d'altronde essere accumulata nel corpo a mezzo di lavoro. Come avviene per il lavoro, si possono classificare diverse forme di energia, in relazione ai processi, alle sostanze, o comunque agli avvenimenti interessati. Si parla così di *energia potenziale*

(o di posizione), *cinetica* (o di movimento), *termica*, *meccanica*, *elettrica*, *chimica*, *di superficie* (energia superficiale), *radiante*, *atomica*. Tuttavia queste distinzioni e classificazioni non riguardano direttamente la termodinamica, che è interessata ai valori acquisiti dall'energia nei diversi stati, più che alle modalità e ai meccanismi di conversione di una forma di energia in un'altra. L'energia ha pertanto le stesse dimensioni del lavoro. Nel *sistema c.g.s.* l'unità di energia è data dall'*erg*, equivalente al lavoro messo in gioco quando la forza di una *dina* sposta il punto di applicazione di un centimetro nella direzione della forza stessa. L'unità pratica è un multiplo dell'*erg*, e si chiama *joule*, che è equivalente a 10^7 ergs. Il joule così definito è chiamato *joule assoluto*, per distinguerlo dal *joule internazionale* a sua volta rappresentato dal lavoro che si ottiene quando la quantità di elettricità di un coulomb internazionale viene fatta defluire sotto la differenza di potenziale di un volt internazionale.

Il joule internazionale è dunque dato dal prodotto di un coulomb per un volt. Ricordiamo qui che il coulomb internazionale è la quantità di elettricità capace di depositare al catodo, nella elettrolisi di una soluzione di nitrato d'argento, milligrammi 1,11800 di argento. Il rapporto fra joule internazionale e joule assoluto è di 1,0002.

CALORE

Il calore è una forma di energia poiché esso può essere ottenuto dal lavoro meccanico e può a sua volta, sebbene non integralmente, essere trasformato in lavoro. Così ad esempio possiamo ottenere calore dal lavoro meccanico a mezzo di attrito e viceversa possiamo produrre lavoro meccanico dal calore, ad esempio a mezzo di una macchina termica.

Nel caso del calore il fattore intensità è dato dalla differenza di temperatura, che si registra nel corpo a seguito della cessione o del guadagno di calore; mentre il fattore capacità prende il nome di capacità termica, che fra poco definiremo.

Il calore può essere dunque espresso in ergs; ma spesso, se non è necessario ricorrere al sistema *c.g.s.*, si adopera quale unità pratica la caloria a 15°C , che è la quantità di calore necessaria per aumentare di un grado la temperatura di un grammo d'acqua, nei dintorni di 15°C . A causa di talune lievi incertezze, oggi si preferisce l'uso di una caloria definita, fissata convenzionalmente uguale a 4,1833 joules internazionali. L'unità pratica prende anche il nome di piccola caloria per distinguerla dalla grande caloria che è un multiplo mille volte maggiore. La piccola caloria viene indicata col simbolo *cal*; mentre per la grande caloria, detta anche *kilocaloria*, si usa il simbolo *Kcal*.

CAPACITÀ TERMICA

Poiché la *capacità termica* C di un corpo è stata da noi intesa come il fattore capacità dell'energia termica o calore, se si indica con Q la quantità di calore e con $(T_2 - T_1)$ il salto di temperatura corrispondente, deve sussistere l'uguaglianza

$$Q = C(T_2 - T_1) \Rightarrow C(\Delta T) \Rightarrow C = \frac{Q}{\Delta T} \quad (1)$$

Si definisce *capacità termica* di un corpo (o più in generale di un qualunque sistema) il rapporto fra il calore scambiato tra il corpo e l'ambiente e la variazione di temperatura che ne consegue.

Nel Sistema Internazionale l'unità di misura della capacità termica è J/K , ed esprime la quantità di calore in joule che un sistema può immagazzinare aumentando la sua temperatura di un kelvin. Se la capacità termica viene riferita ad un grammo di sostanza prende il nome di *calore specifico medio* nell'intervallo di temperatura fra T_1 e T_2 ; mentre se è riferita ad una mole di sostanza prende il nome di *calore molecolare medio* nello stesso intervallo di temperatura.

Ciò sta ad indicare che il calore specifico, nella generalità dei casi almeno, è una funzione della temperatura; cosicché, se si vuole definire un calore specifico effettivo oppure il corrispondente calore molecolare ad una certa temperatura T , occorre riferirsi ad un salto di temperatura molto piccolo negli immediati dintorni della temperatura che interessa.

In altri termini, si definisce *calore specifico effettivo* il limite a cui tende il rapporto ⁽¹⁾ col tendere di T_2 a T_1 , ed è quindi equivalente a

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T}$$

SISTEMI OMOGENEI ED ETEROGENEI

Chiameremo sistema termodinamico quella regione dell'universo delimitata da un confine reale o immaginario (*superficie di separazione*) attraverso il quale il sistema scambia con l'esterno energia in una qualunque delle sue forme.

Il *sistema termodinamico* è costituito da un insieme materiale, cui possono partecipare una o più sostanze chimicamente individuate.

Diremo che il sistema è *omogeneo* se esso non presenta carattere di discontinuità e se le sue proprietà sono uguali in qualsiasi punto; cosicché costituiscono sistemi omogenei un solido cristallino puro, una sostanza chimica semplice gassosa, una miscela di più gas, una soluzione non satura, i cristalli misti di sostanze miscibili allo stato solido, etc.

Diremo viceversa che il sistema è *eterogeneo* se esso non presenta questi caratteri e se è costituito da più parti in loro stesse omogenee. Le diverse parti omogenee di un sistema eterogeneo sono divise da superficie di separazione a volte evidenti, a volte solo immaginarie. Queste parti omogenee del sistema eterogeneo vengono dette *fasi del sistema*. Così ad esempio costituiscono sistemi eterogenei una soluzione salina satura in presenza dello stesso sale allo stato cristallino (*sistema eterogeneo bifasico*); uno stesso componente chimico in equilibrio nei tre stati solido, liquido, gassoso (*sistema eterogeneo trifasico*); due liquidi non miscibili (*sistema eterogeneo bifasico*); e così via.

Diremo che lo stato termodinamico di un sistema eterogeneo è definito, se sono conosciute le sue proprietà termodinamiche e la sua composizione chimica.

Diremo che un sistema è isolato quando esso non può comunque scambiare energia con l'ambiente che lo circonda. L'ambiente circostante o soltanto ambiente si individua con la restante porzione dell'universo non impegnata dal sistema chimico. Spesso l'insieme del sistema chimico e dell'ambiente si assume come un sistema isolato.

È implicito in queste ammissioni il fatto che l'ambiente non è sede di alcuna trasformazione; cosicché ogni eventuale variazione di energia che lo riguardi trae origine dalla trasformazione chimico-fisica che avviene nel sistema, a mezzo di uno scambio attraverso la superficie di separazione fra sistema e ambiente.

PROCESSO TERMODINAMICO

In un sistema termodinamico possono avvenire variazioni in una qualsiasi delle variabili fisiche T , P , V o in una qualsiasi delle proprietà termodinamiche, quali l'energia interna, l'energia libera, l'entropia etc. che impareremo a conoscere in seguito. Inoltre possono verificarsi delle trasformazioni che considerano ad esempio il passaggio di un componente da una fase all'altra dello stesso sistema ed altre ancora che costituiranno oggetto del nostro studio. L'insieme delle trasformazioni che interessano il sistema chimico prende il nome di *processo termodinamico*. In un processo termodinamico si distinguono uno *stato iniziale*, definito dalle proprietà termodinamiche relative al sistema chimico considerato prima che il processo si verifichi, e uno *stato finale* caratterizzato dal valore che quelle proprietà termodinamiche acquistano a processo ultimato.

PROPRIETÀ TERMODINAMICHE

Le proprietà termodinamiche dipendono solo dallo stato del sistema e sono indipendenti dalla storia del sistema tra lo stato iniziale e quello finale della trasformazione; cosicché la variazione totale di una proprietà termodinamica in un certo processo è esattamente misurata dalla differenza tra il valore che la proprietà termodinamica acquista allo stato finale e quello che aveva allo stato iniziale

della trasformazione. Una quantità che non goda di questa proprietà è priva di significato definito. Dal punto di vista matematico, sia Z una proprietà del sistema, funzione di un certo numero di variabili fisiche x, y, z, \dots cosicché:

$$Z = f(x, y, z, \dots)$$

Z è detta proprietà termodinamica se, mentre il sistema subisce una trasformazione da uno stato iniziale, caratterizzato dai valori x_1, y_1, z_1, \dots delle variabili, ad uno finale caratterizzato dai valori x_2, y_2, z_2, \dots delle stesse variabili, la sua variazione totale è misurata da:

$$Z_2 - Z_1 = \Delta Z = f(x_2, y_2, z_2, \dots) - f(x_1, y_1, z_1, \dots) \quad (2)$$

che per una variazione infinitesima delle variabili può essere scritta:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_{y, z \dots} dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_{x, z \dots} dy + \left(\frac{\partial Z}{\partial z}\right)_{x, y \dots} dz + \dots$$

Se Z è una proprietà termodinamica, dZ deve quindi risultare un *differenziale esatto*.

In particolare, se una proprietà termodinamica è definibile in funzione di due delle tre variabili fisiche T, P, V (due soltanto di queste variabili essendo indipendenti) per le proprietà di Z deve essere:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T dP \quad (3a)$$

ed anche:

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 Z}{\partial P \partial T} \quad (3b)$$

Quando la trasformazione venga fatta avvenire fra uno stato iniziale 1 (caratterizzato dai valori T_1 e P_1 dei parametri) ed uno finale 2 (caratterizzato dai valori T_2 e P_2), le (3a) e (3b) consentono di scrivere, come è facile dimostrare:

$$\int_1^2 dZ = Z_2(T_2, P_2) - Z_1(T_1, P_1) = \Delta Z$$

che traduce, nel caso particolare scelto, il risultato scritto nella (2).

È evidente che in questo caso la scelta delle due variabili è arbitraria, cosicché si possono scrivere altre due equazioni analoghe alle (3a) e (3b), la prima in funzione di T e V e l'altra in funzione di P e V . La scelta delle variabili è consigliata dal tipo di trasformazione subita dal sistema.

Le proprietà termodinamiche di un sistema si distinguono in *proprietà estensive* e *proprietà intensive* a seconda che dipendano, oppure non dipendano dalla massa del sistema considerato. Sono proprietà estensive del sistema: il volume, la massa, l'energia totale, l'energia libera, l'entalpia, l'entropia e numerose altre funzioni che verranno definite in seguito. È evidente che il valore di una proprietà estensiva del sistema è pari ai la somma dei valori delle stesse proprietà relative alle parti nelle quali, per convenienza, il sistema può essere considerato suddiviso. Sono proprietà intensive invece la pressione, la temperatura, la densità, l'indice di rifrazione, etc...

IL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

EQUIVALENTE MECCANICO DEL CALORE

La prima legge della termodinamica trae origine dalle osservazioni sperimentali di *Benjamin Thompson* conte di Rumford (1798) e di *Humphry Davy* (1799), i quali riconobbero che le quantità di calore prodotte nei processi termodinamici derivano da trasformazioni del lavoro meccanico.

A questi Autori si può quindi attribuire il merito di aver gettato le prime basi della *Teoria meccanica del calore*. Spetta però a *James Prescott Joule* (1840) quello di aver determinato per il primo la quantità di calore che viene prodotta per trasformazione di una certa quantità di lavoro meccanico. Egli constatò che la quantità di calore prodotta da una stessa quantità di lavoro meccanico è sempre la medesima, indipendentemente dalle condizioni sperimentali, e poté così fissare per la prima volta l'equivalente meccanico del calore, e cioè la quantità di lavoro meccanico necessaria a produrre l'unità di calore (*caloria*). I risultati di Joule furono confermati dai lavori quasi contemporanei di *Viktor Meyer* (1842).

LEGGE DELLA CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA

La riconosciuta possibilità di trasformare altri tipi di energia in calore consentì a *Clausius*, *Helmholtz* ed altri Autori l'enunciazione di una legge generale, che va sotto il nome di *Legge della conservazione dell'energia*. Secondo tale legge “quando una certa quantità di energia di una determinata specie scompare in un processo termodinamico, deve comparire una equivalente quantità di energia di altra specie”.

Tale proposizione ne trascina di conseguenza alcune altre. Così essa vale l'altra “l'energia può essere trasformata da un tipo in un altro, ma non può essere né creata dal nulla, né distrutta”.

Pertanto “non è possibile il moto perpetuo di prima specie” che consisterebbe appunto nel creare lavoro dal nulla (senza cioè la spesa di una equivalente quantità di energia) giacché il verificarsi di un tale avvenimento contraddice la precedente proposizione.

Questo insieme di proposizioni, unitamente alla conclusione di *Joule* sull'esistenza di un equivalente meccanico della caloria, da cui esse proposizioni discendono, va sotto il nome di *Primo principio della termodinamica*.

È necessario mettere bene in chiaro che tale principio è di natura squisitamente empirica; molta della sua forza sta quindi anche nella nostra esperienza plurimillennaria, dalla quale ad esempio possiamo dedurre, con piena tranquillità, l'impossibilità del *moto perpetuo di prima specie*.

Laddove si potesse provare che almeno in un sol caso il *Principio della conservazione dell'energia* fosse rimasto insoddisfatto, cadrebbe al completo il primo principio, e tutte le leggi termodinamiche non avrebbero più valore.

Il primo principio è dunque legato a noi stessi ed al nostro mondo, tanto che non si può affermare in senso assoluto che in altre circostanze, diverse da quelle che governano il nostro universo, non sia possibile verificare proposizioni differenti da quelle affermate dal primo principio, ad es. *la creazione di energia dal nulla*. Una tale eventualità, almeno per quanto ci riguarda, è tuttavia da escludere.

IL PRIMO PRINCIPIO ED I SISTEMI MATERIALI

Se un sistema omogeneo oppure eterogeneo è isolato, esso non può scambiare energia con l'esterno. Per il *Primo principio*, la sua energia totale deve dunque rimanere costante; tutt'al più si potranno verificare trasformazioni equivalenti di una forma di energia in un'altra.

Se dunque il sistema chimico viene sottoposto ad una trasformazione da uno stato termodinamico *A* ad uno *B*, esso può guadagnare o perdere energia, ed il guadagno o la perdita devono essere

compensati rispettivamente da una perdita o guadagno di energia della stessa forma, o di altra, da parte dell'ambiente circostante.

Si chiama "contenuto energetico" del sistema chimico la somma dell'energia di traslazione (cinetica), di rotazione e di vibrazione delle molecole più l'energia degli elettroni e del nucleo. Il contenuto energetico del sistema chimico spesso viene anche detto *Energia interna* o più semplicemente *Energia del sistema*, benché tale terminologia andrebbe più propriamente riservata alla forma di energia di movimento interno della molecola (rotazione e vibrazione), quello di traslazione escluso.

Dell'energia di posizione del sistema (*Energia potenziale*), che pure ovviamente è parte della energia totale, di solito in termodinamica non si parla in modo esplicito.

Il contenuto energetico caratterizza il sistema e dipende dal suo stato. Variando la temperatura e la pressione varia ad esempio lo stato del sistema e di conseguenza il suo contenuto energetico.

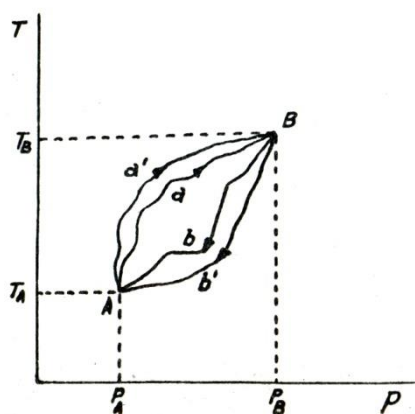


Fig. 1

Sottoponiamo dunque il nostro sistema chimico a una trasformazione che lo porti lungo il cammino (a) da uno stato termodinamico A (caratterizzato dai valori T_A e P_A rispettivamente della temperatura e della pressione) ad uno B (caratterizzato dai valori T_B e P_B), mediante delle variazioni di temperatura e pressione (Fig. 1). Il sistema viene poi fatto tornare in A con una seconda successione di trasformazioni indicate in figura dal cammino (b). Per il primo principio l'energia totale del sistema non è variata; e ciò porta alla conclusione che l'energia messa in gioco nel cammino (a) deve essere uguale e di segno opposto a quella messa in gioco in (b). Cosicché se il sistema chimico nel passare da A a B lungo il cammino (a) ha guadagnato una certa quantità di

energia, deve perderne una quantità esattamente uguale quando da B ritorna in A lungo il cammino (b) e viceversa. E ciò avviene indipendentemente dal cammino (a) o (b) percorso, in quanto se si varia il cammino (a) in quello (a') o il cammino (b) in quello (b') o ambedue i cammini, le conclusioni precedenti trovano ugualmente valore. Se ne conclude che "la variazione di energia che in un sistema chimico accompagna una trasformazione termodinamica non dipende dal cammino percorso, ma esclusivamente dallo stato iniziale e da quello finale della trasformazione". Questa proposizione costituisce uno dei più importanti modi di esprimere il *Primo principio della termodinamica*.

Il primo principio della termodinamica postula, dunque, che l'energia può essere convertita da una forma in un'altra, ma che non può essere né creata né distrutta (impossibilità del moto perpetuo di prima specie): ciò ha portato R. Clausius (1865) ad affermare che il contenuto di energia dell'Universo (considerato come sistema isolato) è costante.

Ogni sistema ha un suo contenuto di energia, *energia interna* (U), nella quale si sommano tutte le forme di energia legate al suo stato (energia dovuta ai legami fra nucleo ed elettroni, fra atomi, energia cinetica, energia nucleare, etc.). Il valore dell'energia interna U di un determinato sistema in un determinato stato, non è noto; ma l'ignoranza di tale dato non rappresenta una difficoltà per la termodinamica, perché essa non si interessa ai valori assoluti del contenuto di energia di un sistema ma solo alle differenze, determinabili sperimentalmente, fra i valori dell'energia del sistema stesso prima e dopo una trasformazione. Ne segue che il contenuto energetico di un sistema costituisce una proprietà termodinamica, e come tale la sua variazione totale è:

$$\Delta U = U_B - U_A$$

In base al primo principio, perché si abbia una variazione dell'energia interna di un sistema è necessario che questo possa scambiare energia e/o materia con l'esterno, cioè che non sia un sistema isolato. Ogni scambio di energia fra un sistema e l'esterno avviene o con un *intermedio meccanico*, ed allora si parla di *lavoro*, o per passaggio di *calore*, subordinatamente all'esistenza di una

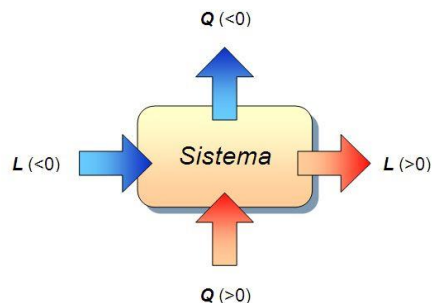
differenza di temperatura fra il sistema e l'esterno; lavoro e calore non sono entità materiali, ma modi di trasferimento, equivalenti (U), della energia: essi rappresentano, per così dire, energia *in transito*.

Per tali scambi di energia occorre adottare una convenzione riguardante i segni da attribuire ai valori delle quantità di calore e di lavoro che un sistema scambia con l'esterno:

- a) *calore scambiato dal sistema con l'esterno: è considerata positiva la quantità di calore acquistata dal sistema e negativa quella perduta dal sistema;* così se un sistema acquista dall'esterno la quantità di calore Q_1 (ad es. $60J$) e cede successivamente all'esterno la quantità di calore Q_2 (ad es. $40J$) è $Q_1 = 60J$ e $Q_2 = -40J$; il bilancio termico del processo, per quanto riguarda il sistema considerato, è dato dalla somma algebrica delle quantità di calore in giuoco: $Q = Q_1 + Q_2 = 60 - 40 = 20J$. In totale il sistema ha acquistato (segno +) $20J$;
- b) *lavoro scambiato dal sistema con l'esterno: è considerato positivo il lavoro che il sistema compie sull'esterno e negativo quello compiuto dall'esterno sul sistema;* così se un sistema compie un lavoro L_1 sull'esterno (ad es. $10J$), e successivamente l'esterno compie sul sistema un lavoro L_2 (ad es. $15J$), il bilancio energetico del processo è $L = L_1 + L_2 = 10 - 15 = -5J$. In totale il sistema ha acquistato (segno -) $5J$.

Come si sarà osservato, le convenzioni a) e b) non sono fra loro coerenti: un acquisto di calore da parte del sistema è considerato positivo, mentre un acquisto di lavoro è considerato negativo; una cessione di calore è negativa, una cessione di lavoro positiva.

Benché tali convenzioni, che risalgono alle origini della termodinamica, lascino a desiderare dal punto di vista logico, pure esse sono ancora oggi quelle più frequentemente usate, ed è questa la ragione per la quale vengono qui adottate.



Se un sistema non isolato passa da uno stato a (con energia interna U_a) ad uno stato b (con energia interna U_b) esso, come si è detto, scambia energia con l'esterno; indicando con Q ed L le quantità di calore e di lavoro scambiate e con ΔU la differenza $U_b - U_a$, il primo principio della termodinamica, in base alle convenzioni a) e b), è espresso dalla relazione

$$\Delta U = Q - L \quad (1)$$

La (1) significa che la variazione dell'energia interna di un sistema è pari alla differenza fra le quantità di calore e di lavoro scambiate con l'ambiente esterno (tenendo presenti le convenzioni a) e b) circa i segni del lavoro e del calore).

Il passaggio del sistema dallo stato a allo stato b può realizzarsi in infiniti modi; l'esperienza dimostra che il valore $U = U_b - U_a$ è indipendente dal cammino percorso per passare dallo stato a allo stato b (Fig. 1).

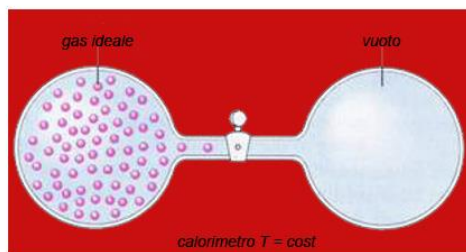
Considerando che una grandezza viene indicata come *funzione di stato* se il valore di essa dipende unicamente dallo stato in cui il sistema si trova, e non dal come a tale stato sia pervenuto, il primo principio della termodinamica può anche enunciarsi affermando che *l'energia interna di un sistema è una funzione di stato*.

A questo punto va fatta un'osservazione assai importante: nella (1) è il valore di ΔU che non dipende dal cammino percorso, ma non i valori di Q e di L singolarmente; ciascuno di questi infatti varia a seconda del cammino percorso, ed è solo il valore della differenza $Q - L$ che resta costante.

Concludiamo questi cenni sul primo principio della termodinamica con una considerazione circa

l'applicazione di esso ai gas ideali. Si immagini di porre in un calorimetro due recipienti rigidi, che possono essere messi in comunicazione mediante un rubinetto, l'uno contenente gas ideale e l'altro vuoto (pressione zero): aprendo il rubinetto il gas si espande nel recipiente vuoto, e durante questa espansione esso non assorbe né produce calore e la temperatura si mantiene costante (esperienza di J. Joule, 1843); inoltre poiché durante la descritta espansione non c'è variazione del volume dei recipienti (rigidi) che contengono il gas, questo, come si dirà nel paragrafo successivo, non compie lavoro. Pertanto il gas durante la descritta espansione *isoterma* nel vuoto non scambia né calore ($Q = 0$) né lavoro ($L = 0$) con l'esterno, e per la (1) è quindi $\Delta U = 0$.

Ciò significa che l'energia interna di un gas ideale non dipende né dal volume occupato, né dalla pressione (essa dipende soltanto dalla temperatura).



LAVORO COMPIUTO DA UN SISTEMA REVERSIBILMENTE O IRREVERSIBILMENTE

Si è più volte accennato al fatto che un sistema non isolato può scambiare lavoro con l'esterno; ciò può avvenire in vari modi e noi sceglieremo il più semplice (per la termodinamica tutti i tipi di lavoro sono equivalenti) cioè quello (meccanico) di un gas ideale che aumenta il proprio volume contro una pressione esterna (si espande), oppure lo diminuisce per azione di una pressione esterna (viene compresso). Tale lavoro è indicato come *Lavoro di tipo PV*.

Il lavoro infinitesimo (dL) compiuto da una specie gassosa che si espande contro una pressione esterna P_e , aumentando di un infinitesimo (dV) il proprio volume V , è espresso in ogni caso, dalla relazione $dL = P_e dV$, che, ragionando in termini finiti, diventa

$$L = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV \quad (2)$$

ove V_1 e V_2 rappresentano i volumi della specie gassosa prima e dopo l'espansione.

Il calcolo dell'integrale (2) procede diversamente a seconda che la pressione esterna (P_e) contro cui la specie gassosa si espande vari durante l'espansione o si mantenga invece costante.

1° caso: espansione isoterma reversibile del gas ideale a pressione esterna variabile.

Si immagini un gas a comportamento ideale e a temperatura costante (cioè in termostato), contenuto in un cilindro chiuso da un pistone (ideale), che è mobile, a perfetta tenuta, senza peso, e che può muoversi senza attrito (Fig. 2); si ammetta ancora che la pressione interna del gas (P_i) sia uguale alla pressione esterna (P_e): in queste condizioni il pistone è fermo e si ha equilibrio fra pressione interna e pressione esterna. Si immagini ora, a partire da queste condizioni di equilibrio, di effettuare una

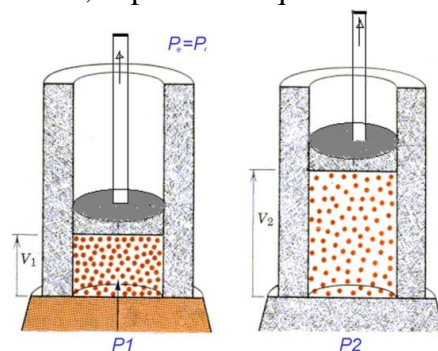


Fig. 2

successione continua di diminuzioni infinitesime della pressione esterna: il volume del gas, di conseguenza, effettua una serie continua di aumenti infinitesimi, contro pressioni esterne sempre minori, trovandosi, istante per istante, in condizioni di *quasi equilibrio* con la pressione esterna.

Si consideri ancora che se durante il descritto processo di espansione la pressione esterna venisse, ad un certo istante, anziché diminuita di un infinitesimo aumentata di un infinitesimo, il processo si invertirebbe e diverrebbe di compressione.

L'espansione di un gas nelle predette condizioni viene definita *reversibile*; i processi reversibili sono tutti ideali e si svolgono (in un tempo infinito) mediante una successione (infinita) di stati di equilibrio.

Calcoliamo ora mediante la (2) il lavoro compiuto da un gas che si espande reversibilmente, a temperatura costante, passando dal volume iniziale V_1 al volume finale V_2 , contro una pressione esterna che varia da P_1 a P_2 ($P_2 < P_1$); essendo in ogni istante $P_e = P_i$, nel calcolo dell'integrale (2) possiamo sostituire la pressione esterna P_e con quella interna del gas P_i .

Poiché nel caso di un gas ideale (quello contenuto nel nostro cilindro con pistone) i valori di P e di V sono legati fra loro dalla ben nota *equazione di stato* ($PV=nRT$), la (2) può scriversi

$$L_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV = \int_{V_1}^{V_2} P_i dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2a)$$

ed anche, per la Legge di Boyle,

$$L_{rev} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (2b)$$

2° caso: espansione isoterma reversibile a pressione costante.

Tale espansione può immaginarsi realizzata ponendo nel descritto cilindro (Fig. 3) un liquido alla sua temperatura di ebollizione, temperatura questa alla quale pressione del vapore (P_i) e pressione esterna (P_e) sono uguali; se ora si somministrano al liquido contenuto nel cilindro successive quantità infinitesime di calore, il passaggio del liquido allo stato di vapore avviene in modo reversibile (quantità infinitesime di calore fornito; aumenti infinitesimi del volume del vapore). Man mano che evapora liquido, il vapore aumenta il suo volume, ad es. da V_1 a V_2 , e compie reversibilmente ($P_i=P_e$) un lavoro contro la pressione esterna, costante, P_e ; il fatto che il valore P_e sia costante rende immediata l'integrazione della (2) per il caso dell'espansione descritta:

$$L_{rev} = \int_{V_1}^{V_2} P_e dV = P_e(V_2 - V_1) = P_e \Delta V \quad (3)$$

Chiudiamo il paragrafo con un'importante considerazione: perché un gas possa espandersi contro una pressione esterna deve essere $P_e < P_i$ (se fosse $P_e > P_i$ il gas anziché espandersi verrebbe compresso): orbene, poiché il lavoro che il gas compie espandendosi lo compie contro la pressione esterna, tale lavoro è massimo per $P_e = P_i$, cioè nel caso di trasformazioni reversibili.

Nella realtà, un processo durante lo svolgersi del quale i parametri in opposizione (nel caso nostro P_e , P_i) abbiano valori ragionevolmente vicini, viene considerato *praticamente reversibile* e ad esso si applicano le (2a) (2b) (3).

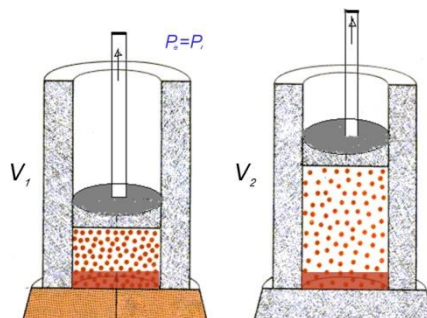


Fig. 3

Generalizzando diremo che *il lavoro massimo che un sistema può compiere, è quello compiuto in condizioni di reversibilità* (quale che sia il tipo di lavoro). Questa affermazione e le (2a) (2b) (3) saranno richiamate più volte nel seguito.

LA FUNZIONE DI STATO ENTALPIA

Si è visto nei paragrafi precedenti che allorché un sistema passa da uno stato *A* ad uno stato *B*, la trasformazione comporta scambio di energia (calore e/o lavoro) con l'esterno. Le trasformazioni possono essere di natura fisica, ad esempio un solido (stato *A*) che fonde senza decomporsi e passa allo stato liquido (stato *B*), oppure di natura chimica, ad esempio una reazione in cui le specie di partenza (che costituiscono lo stato *A*) si trasformano nelle specie prodotte dalla reazione (che costituiscono lo stato *B*).

Per lo studio quantitativo degli scambi energetici, connessi con ogni trasformazione, fisica o chimica, è necessario introdurre una nuova grandezza termodinamica, l'*Entalpia* (da *ἐνθάλπω*, riscaldamento), strettamente collegata al *Primo principio della termodinamica*. Nel seguito del capitolo ci riferiremo soltanto a trasformazioni chimiche (reazioni) ammettendo inoltre che in esse l'unico tipo di lavoro possibile sia del tipo *PV*, dovuto cioè a variazione di volume del sistema assoggettato ad una pressione esterna (ad esempio sviluppo di gas durante una reazione che avviene a pressione atmosferica); quanto verrà detto nei riguardi delle reazioni è però estendibile, come vedremo più volte nel seguito del corso, ad ogni altro tipo di trasformazione.

Il Primo principio, espresso dalla (1), può ovviamente essere applicato sia a reazioni che avvengono a pressione costante (recipiente in comunicazione con l'esterno) sia a reazioni che avvengono a volume costante (recipiente chiuso). Ricordando che per il lavoro di tipo *PV* è

$$L = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

il Primo principio, per una reazione che avviene a pressione costante, può scriversi

$$\Delta U = Q_p - P\Delta V \quad (4)$$

e per una trasformazione che avviene a volume costante ($\Delta V = 0$)

$$\Delta U = Q_v \quad (5)$$

[I pedici *p* e *v* che compaiono nelle (4) (5) vogliono ribadire che le quantità di calore *Q* sono scambiate a pressione o a volume costante.]

La (4) può scriversi

$$U_1 - U_2 = Q_p - P(V_1 - V_2)$$

cioè anche

$$(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = Q_p \quad (6)$$

La somma $U + PV$, dato che U , P , V sono funzioni o variabili di stato, risulta anche essa una funzione di stato, cui è stato dato il nome di *entalpia* e che viene indicata con la lettera *H*:

$$H = U + PV \quad (7)$$

In base alla (7) il primo membro della (6) indica la variazione di entalpia nella trasformazione *stato 1* \rightarrow *stato 2*, e pertanto è

$$\Delta H = Q_p \quad (8)$$

In base alla (8) possiamo definire il ΔH come la quantità di calore scambiato con l'esterno, in una reazione che avviene a pressione costante.

Si può però parlare di entalpia anche per reazioni che avvengono a volume costante (le reazioni in cui non intervengono specie gassose – sono le più numerose – si fanno normalmente avvenire a pressione costante, cioè in recipiente comunicante con l'esterno, perché questo tipo di determinazione richiede un apparato sperimentale meno complesso di quello richiesto dalle determinazioni a volume costante. Le reazioni in cui compaiono specie gassose – per lo più reazioni di combustione – vanno ovviamente fatte avvenire in recipiente chiuso, cioè a volume costante). Infatti dalla (7) si ha:

$$\Delta H = \Delta U + V\Delta P + P\Delta V$$

che, a volume costante ($\Delta V = 0$) e per la (5), può scriversi

$$\Delta H = Q_v + V\Delta P \quad (8a)$$

In base all'equazione di stato $PV = nRT$, a T e V costanti è $\Delta P = \Delta n RT/V$; sostituendo nella (8a) questa espressione di ΔP si ha

$$\Delta H = Q_v + \Delta nRT \quad (8b)$$

espressione che consente di calcolare il ΔH di una reazione che avviene a volume costante, noti i valori Q_v (determinabile, come Q_p , in calorimetro) e Δn (differenza fra numero di moli gassose ottenute nella reazione, e numero di moli gassose entrate in reazione).

Per una stessa reazione i valori Q_p e Q_v determinati uno a pressione costante (8), e l'altro a volume costante (8b) sono poco diversi; essi coincidono per reazioni che comportano variazioni di volume trascurabili (cioè, in pratica, per le reazioni in cui non compaiono specie gassose o per le quali sia $\Delta n = 0$).

L'applicazione delle (8), (8b) alle reazioni chimiche va sotto il nome di *Legge di Hess* (1840): il valore del ΔH di una reazione che avviene a pressione o a volume costante è indipendente dal cammino secondo cui la reazione si svolge, e dipende soltanto dallo stato iniziale (reagenti) e dallo stato finale (prodotti di reazione).

Il ΔH di una reazione che parte dagli elementi e porta alla formazione di una mole di composto (ad es. $C + O_2 \rightarrow CO_2$), viene indicato come *entalpia molare di formazione* del composto, e rappresentato col simbolo ΔH_f .

Poiché il valore dell'entalpia (sia essa entalpia di formazione di un composto o entalpia di una qualsiasi reazione) dipende dalla temperatura e dalla pressione a cui si opera, per rendere confrontabili fra loro i valori delle entalpie sono state stabilite certe condizioni sperimentali per la loro determinazione, dette *condizioni standard*: le entalpie determinate in condizioni standard vengono indicate col simbolo ΔH_f^0 se entalpie di formazione di composti dagli elementi e ΔH^0 se entalpie di reazione.

Si definisce come stato standard di una specie chimica, quello della specie pura, nel suo stato stabile alla pressione di una atmosfera e ad una temperatura T ; nel caso la specie sia gassosa si deve ammettere per essa comportamento ideale.

Come temperatura T viene generalmente assunta la temperatura di 25 °C (298,16 °K).

IL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

CONSIDERAZIONI GENERALI

Il contenuto del *Primo principio della termodinamica* è di estrema importanza nello studio dei processi chimico-fisici; tuttavia esso non fornisce sufficienti indicazioni su taluni loro aspetti che non sono certo fra i meno importanti.

Così, il primo principio stabilisce l'equivalenza fra calore e lavoro; da ciò si traggono fondamentali conclusioni, ad esempio quella che l'energia termica ceduta (o assorbita) dal sistema per effetto di una trasformazione chimica in un determinato senso è esattamente uguale all'energia assorbita (o ceduta) per effetto della trasformazione inversa.

Però il primo principio è impotente a far luce su taluni problemi che interessano più da vicino il chimico: così ad esempio esso non dice quale è il senso che, in determinate condizioni di temperatura e pressione, è il preferito dalla reazione; non fornisce un criterio per stabilire a priori se una certa reazione è possibile o meno; non dà i mezzi per prevedere se un aumento di T o di P favorisce o meno lo spostamento dell'equilibrio chimico nel senso desiderato.

A queste domande risponde invece il *Secondo principio della termodinamica*.

È necessario per prima cosa notare che in natura esistono taluni processi che avvengono spontaneamente, cioè senza alcun intervento dall'esterno. Così ad esempio l'acqua scorre spontaneamente sempre dal livello più alto a quello più basso; il calore passa sempre dal corpo più caldo a quello più freddo; un soluto diffonde sempre da una soluzione più concentrata ad una meno concentrata; l'ossido di azoto NO all'aria si trasforma spontaneamente in ipoazotide N₂O₄; una lamina di ferro immersa in una soluzione di acido cloridrico provoca lo svolgimento spontaneo di idrogeno gassoso.

Tutti questi *processi spontanei* hanno in comune la caratteristica di richiedere un lavoro esterno per ripristinare lo stato iniziale. Così per riportare l'acqua dal livello inferiore a quello superiore occorre compiere un certo lavoro; per ripristinare allo stato solido una sostanza disciolta, occorre spendere energia termica; per scindere l'ipoazotide in ossigeno ed ossido d'azoto occorre compiere un lavoro, e così via.

È ancora un processo spontaneo l'espansione di un gas da un ambiente ad una certa pressione ad un altro a pressione inferiore; anche questo processo non può essere invertito senza una congrua spesa di energia.

È interessante, quindi, notare che tutti i processi spontanei evolvono nel senso di portare il sistema da uno stato termodinamicamente meno stabile verso uno più stabile; cioè tutti i processi spontanei mostrano una naturale tendenza del sistema a raggiungere *l'equilibrio termodinamico*.

Dato che un sistema, in equilibrio termodinamico in determinate condizioni di temperatura e pressione, non può mostrare alcuna variazione misurabile se le condizioni non vengono variate, si può concludere che *i processi spontanei non sono termodinamicamente reversibili*.

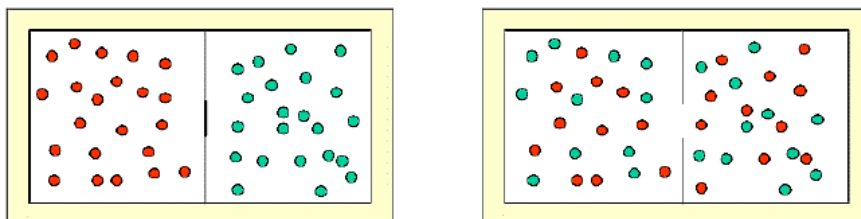
È evidente che questa proposizione non è dettata da alcuna premessa teorica, ma è frutto esclusivamente dell'esperienza quotidiana. Essa costituisce la base del *Secondo principio* e poggia sulla constatazione empirica che l'uomo non ha mai visto realizzarsi senza l'intervento esterno il processo inverso ad uno di quelli sopra elencati, quale potrebbe essere il ritorno spontaneo dell'acqua dal livello inferiore ad uno superiore, etc.

Convieni ora notare che *tutti i processi naturali, cioè quelli che decorrono spontaneamente, sono sempre accompagnati da un aumento di disordine*.

Non sempre questo aumento di disordine traspare chiaro nel processo naturale: per generalizzare questa constatazione empirica fondamentale, conviene procedere per esemplificazioni, rifacendosi per prima ad un caso semplice di trasformazione spontanea, nel quale la constatazione dell'aumento di disordine sia immediata.

A questo scopo, riferiamoci ad un sistema termodinamico costituito da due gas, i quali, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, sono tenuti separati da un setto non poroso. Lo stato iniziale

è caratterizzato da un certo grado di ordine, quello cioè corrispondente ai due gas separati. Si procede ora alla interdiffusione fra i due gas, con la eliminazione del setto. Tale processo, che avviene in modo spontaneo ed irreversibile, porta ad uno stato finale (quello della miscela omogenea) caratterizzato visibilmente da un grado di ordine inferiore a quello dello stato iniziale: il disordine è aumentato.



Parimenti è visibile l'aumento di disordine nel caso del processo di soluzione di un cristallo in un solvente (per es. dicromato di potassio in acqua). Il processo è spontaneo, e porta da uno stato iniziale, caratterizzato da un grado di ordine elevato (cristallo di dicromato e solvente) ad uno finale, caratterizzato da un grado di ordine certamente inferiore (la soluzione).

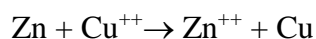
Consideriamo ora il caso della trasformazione spontanea di energia meccanica in termica.

L'esperienza mostra che, mentre il lavoro meccanico può essere convertito integralmente in calore, quest'ultimo solo in parte può essere trasformato in lavoro. Esiste dunque una *impossibilità* da parte dell'energia termica ad essere convertita integralmente in lavoro, il che sarà oggetto di studio particolare nei prossimi paragrafi.

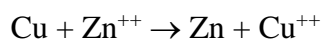
Orbene, è interessante notare che la prima delle due forme di energia presa in esame è caratterizzata da un ordine molto elevato: per convincersene, è sufficiente considerare l'ordine insito nel movimento attraverso il quale si manifesta l'energia meccanica. Al contrario il calore, come insegnano le teorie cinetiche, va considerato come una forma di energia altamente disordinata.

Le considerazioni messe in evidenza nell'esempio della trasformazione dell'energia meccanica in termica sono estensibili ad ogni trasformazione energetica. Viene così a configurarsi la qualità di ordine più o meno pronunciato di una determinata forma di energia, o, come anche si dice, la sua *nobiltà*. Una certa forma di energia è cioè tanto più nobile, quanto più elevato è l'ordine che la contraddistingue.

È evidente che questi concetti, finora sviluppati in linea generale, si applicano integralmente alle reazioni chimiche. Si consideri ad es. la reazione



nella quale lo zinco metallico, immerso in una soluzione acquosa di solfato di rame, sposta il rame dando luogo alla formazione di solfato di zinco. Questa reazione, che è accompagnata dallo sviluppo di 21300 cal. per g.atomo⁻¹, è una caratteristica reazione spontanea, e recede solo con l'intervento di energia dall'esterno (per es. di energia elettrica). Il processo inverso



è invece *impossibile*, sempre che, naturalmente, il sistema sia isolato e non si intervenga con una somministrazione esterna di energia.

Le proposizioni sopra discusse costituiscono nel loro insieme il nesso del secondo principio, le cui basi pertanto presentano un aspetto tipicamente sperimentale.

Occorre rilevare infine che *il secondo principio della termodinamica è un principio macroscopico e di natura statistica*: esso può essere applicato solo a sistemi formati da un gran numero di individui, come sono appunto i normali sistemi chimici. Ad es. la impossibilità di convertire integralmente energia termica in lavoro potrebbe rivelarsi falsa se si considerasse un sistema costituito da una singola o da poche molecole.

FORMULAZIONE MATEMATICA DEL SECONDO PRINCIPIO - ENTROPIA

Cerchiamo ora di tradurre in un formulario matematico tali concetti, non perdendo di vista lo scopo della presente trattazione, che è quello di rispondere ad esigenze chimiche. Tutto sommato si tratta di ricercare un utensile matematico capace di fornire un criterio, a mezzo del quale si possa distinguere a priori se una variazione di fase, una reazione chimica o altro avvenimento chimico-fisico avvenga o meno spontaneamente.

Tale utensile potrebbe essere rappresentato da una funzione che godesse delle due seguenti proprietà:

1. essere una proprietà termodinamica: pertanto la sua variazione deve dipendere soltanto dallo stato iniziale e da quello finale del sistema e non da quelli intermedi;
2. la sua variazione deve essere caratteristica e tale da consentire la distinzione se il processo avviene o meno spontaneamente. Così ad esempio la sua variazione sia sempre positiva per ogni tipo di processo spontaneo; sia nulla per i processi all'equilibrio e negativa per i processi non spontanei.

Come ha proposto *Clausius*, una simile funzione esiste ed è comodamente fornita dal rapporto fra la quantità di calore scambiata in un processo condotto reversibilmente e la temperatura assoluta T alla quale lo scambio avviene. Per un processo elementare tale rapporto si indica con dS , per cui si pone:

$$dS = \frac{Q}{T}$$

La quantità Q , già sappiamo, non costituisce un differenziale esatto; ma il rapporto Q/T è un differenziale esatto, come è facile dimostrare, almeno nel caso del gas perfetto. Ricordando che per il primo principio è $Q = dU + L$, che il calore molecolare a volume costante C_v è misurato dalla derivata del contenuto energia rispetto alla temperatura

$$C_v = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \frac{Q_v}{T_2 - T_1} = \lim_{T_2 \rightarrow T_1} \frac{C}{\Delta T} = \frac{dU_v}{dT} \Rightarrow dU_v = C_v dT$$

e che il lavoro $L = PdV$, possiamo scrivere

$$Q = dU + L = C_v dT + PdV$$

Questa equazione non è integrabile se non si specifica la via attraverso la quale si fa avvenire il processo, come risulta chiaramente dall'analisi del suo membro di destra. Ma se dividiamo entrambi i membri per T si ottiene l'espressione (valida solo per il gas perfetto):

$$\frac{Q}{T} = C_v \frac{dT}{T} + \frac{PdV}{T} = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = dS$$

Ricordando che i due termini della somma ($C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$) sono entrambi direttamente integrabili, il rapporto $dS = Q/T$ avrà dunque le proprietà di un differenziale esatto e risponde pertanto alla prima delle due proprietà desiderate. La funzione S è stata denominata *entropia del sistema*. L'entropia costituisce una proprietà estensiva, e cioè l'entropia di un sistema è la somma delle entropie delle sue parti. Si può mostrare come il rapporto Q/T presenti variazioni caratteristiche e tali da consentire la distinzione se il processo è spontaneo o meno, con ciò rispondendo alla seconda caratteristica desiderata.

Prima di procedere oltre, occorre tuttavia una precisazione. Anche un'analisi puramente elementare del problema, permette di rilevare che l'entropia di un sistema può variare soltanto per due distinte cause:

1. per interazione con l'ambiente circostante in seguito a scambi termici fra l'interno e l'esterno del sistema, e cioè tra sistema e ambiente. Indicheremo con dS_e la variazione elementare di entropia dovuta a questa causa esterna. Così ad es. nel passaggio del nitrato di

argento dalla fase solida cristallina a quella liquida fusa, fatto avvenire reversibilmente alla temperatura normale di fusione (ad esempio 209°C, 1 atmosfera), si rileva che occorre fornire dall'esterno determinate quantità di calore. Ad ogni quantità elementare di calore Q ceduto al sistema fa riscontro una variazione elementare di entropia dS_e . È evidente che dS_e può assumere valori positivi, negativi o nulli, a seconda che la trasformazione comprenda quantità di calore guadagnate dal sistema o da questo perdute, oppure ancora nessuno scambio con l'ambiente.

2. per scambi che si verificano all'interno del sistema e che non interessano minimamente l'ambiente circostante. Indichiamo con dS_i la variazione elementare di entropia dovuta a questa causa interna. Così ad es. in un qualsiasi processo termodinamico che avvenga adiabaticamente, e quindi senza alcun scambio di calore con l'ambiente, le uniche possibili variazioni di entropia sono dovute esclusivamente a cause interne.

Tutto ciò premesso, è evidente che si deve scrivere:

$$dS = dS_e + dS_i \quad (1)$$

dove con dS si è indicata la variazione infinitesima di entropia totale del sistema. Come constatazione puramente empirica, non contraddetta da nessuno dei fatti sperimentali fino ad oggi noti, anzi in accordo con tutti essi, la variazione elementare dS_i è positiva per tutti i processi spontanei. In altri termini nel corso di un processo spontaneo la funzione S_i è destinata ad aumentare sempre. La variazione elementare dS_i è poi nulla in un processo reversibile, nel corso del quale quindi la funzione S_i si mantiene costante. Ne segue che essa variazione non è mai negativa. Riassumiamo queste posizioni nel seguente quadro:

$$\begin{aligned} \text{processi naturali} &\rightarrow dS_i > 0 \\ \text{processi reversibili} &\rightarrow dS_i = 0 \end{aligned}$$

Se si introducono ora queste conclusioni nella (1) si ottiene di conseguenza:

$$\begin{aligned} \text{processi naturali} &\rightarrow dS > dS_e \\ \text{processi reversibili} &\rightarrow dS = dS_e \end{aligned}$$

vale a dire la variazione infinitesima di entropia totale del sistema è maggiore di quella esterna (processi naturali) o tutt'al più uguale (processi reversibili), mai minore.

Se si confrontano queste posizioni con quella di *Clausius* [$dS=Q/T$] segue immediatamente che:

$$dS = dS_e = \frac{Q}{T}$$

per i processi reversibili; mentre, se il processo è del tipo naturale (cioè spontaneo):

$$dS > \frac{Q}{T}$$

Unendo le ultime due espressioni:

$$dS \geq \frac{Q}{T} \quad (2)$$

il segno di disuguaglianza essendo chiaramente riservato ai processi naturali, quello dell'uguaglianza a quelli reversibili. La (2) risponde dunque alla seconda delle due esigenze da noi ricercate, cioè mostra che la *variazione di entropia totale è capace di consentire la distinzione se il processo avviene o meno spontaneamente.*

Si fa notare come cosa importante che nella (2) non compare esplicitamente la variazione elementare dS_i relativa agli scambi interni. La termodinamica classica quindi non ha il mezzo per studiare quantitativamente le variazioni dS_i , tale compito compete ad altra scienza che è la cosiddetta termodinamica dei processi irreversibili. Questa quantità tuttavia è servita a determinare il carattere di uguaglianza e quello di disuguaglianza che compare nella (2), con ciò fornendo il criterio di distinzione fra processo reversibile e quello naturale.

L'unica cosa che riesce a dire la termodinamica classica a proposito delle variazioni dS_i è che per i processi reversibili (gli unici che questa termodinamica prende in analisi), dovendo dS risultare uguale a Q/T , deve pure essere $dS_i=0$, per cui il termine S_i deve risultare costante.

È anche importante mettere in rilievo che la definizione dell'entropia attraverso la (2) chiarisce che le variazioni di entropia possono essere sottoposte a misura nel caso di processi reversibili, misurando le quantità di calore scambiate e la temperatura alla quale lo scambio avviene. Ciò ovviamente non vale quando, a causa dello svegliarsi di cause interne, la variazione dS_i è diversa da zero, ed è valido nella (2) il segno di disuguaglianza.

Poiché S è una proprietà termodinamica del sistema (molti Autori esprimono questo fatto facendo notare che nella (2) T^{-1} è il fattore integrante di Q), nel caso dei processi reversibili la (2) può essere integrata nella forma:

$$S = \int dS = \int \frac{Q}{T}$$

È evidente che l'integrazione per via indefinita trascina la comparsa di una costante di integrazione, della cui valutazione non discuteremo in questa sede. Quando viceversa interessa conoscere la variazione di entropia che accompagna un processo reversibile macroscopico, è evidente che essa è data da:

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_1^2 \frac{Q}{T}$$

dove con ΔS si è indicata la variazione di entropia relativa al passaggio macroscopico del sistema da uno stato iniziale 1 ad uno finale 2, nel corso del quale, nel susseguirsi degli stadi elementari reversibili che nel loro insieme costituiscono la variazione macroscopica, vengono successivamente scambiate quantità di calore Q alle temperature T .

TRASFORMAZIONE DEL CALORE IN LAVORO

Come si è già detto il fattore intensità dell'energia termica è costituito dalla differenza di temperatura T_2-T_1 , mentre il fattore capacità si identifica con la capacità termica del sistema.

È evidente che, per poter trasformare il calore in lavoro, occorre che il salto di temperatura non sia nullo. Ciò richiede la presenza di due serbatoi termici alle due temperature T_1 e T_2 (con $T_2>T_1$). Dal serbatoio a temperatura più elevata, che prende il nome di *sorgente di calore*, viene sottratta la quantità di calore Q_2 , la quale in parte viene sfruttata per produrre lavoro, mentre la parte Q_1 viene trasmessa al serbatoio a temperatura più bassa, detto refrigerante. Poiché questa cessione di calore al refrigerante è inevitabile, il calore sottratto alla sorgente, in armonia con quanto si è detto nei paragrafi precedenti, non può mai essere convertito totalmente in lavoro.

Chiameremo *macchina termica* un sistema meccanico capace appunto di sfruttare il salto di temperatura per la conversione di calore in lavoro e *rendimento termico* della macchina il rapporto tra la quantità di calore realmente utilizzata dalla macchina stessa, e cioè convertita in lavoro L , e la quantità di calore totale Q_{ass} prelevata dalla sorgente.

Il rapporto:

$$\eta = \frac{L}{Q_{ass}} \quad (3)$$

definisce pertanto il *rendimento termico della macchina*. Poiché $L < Q_{ass}$ e $\eta < 1$ a causa dell'impossibilità intrinseca da parte del calore di essere convertito integralmente in lavoro. È poi evidente che la quantità di calore ($Q_{ass} - L$), non trasformata in lavoro, rappresenta, giusto il primo principio, la quantità assorbita dal refrigerante.

CICLO DI CARNOT

Ad illustrazione dei concetti sviluppati precedentemente, si discute qui un particolare ciclo, studiato da *Sadi Carnot* nel 1824. Esso si riferisce ad una macchina ideale, costituita da un cilindro e da un pistone senza peso né attrito. Il cilindro contenga una mole di un gas perfetto. Si fa l'ipotesi che tale macchina possa lavorare reversibilmente, sia per via adiabatica (con l'aiuto di un isolante perfetto, che non consenta scambi di calore con l'esterno), sia per via isoterma (con l'uso di due serbatoi a temperatura costante, T_2 e T_1 rispettivamente, che funzionano uno da sorgente e l'altro da refrigerante).

Il ciclo di Carnot consta di quattro trasformazioni elementari, due adiabatiche e due isoterme, riportate in *Fig. 1*

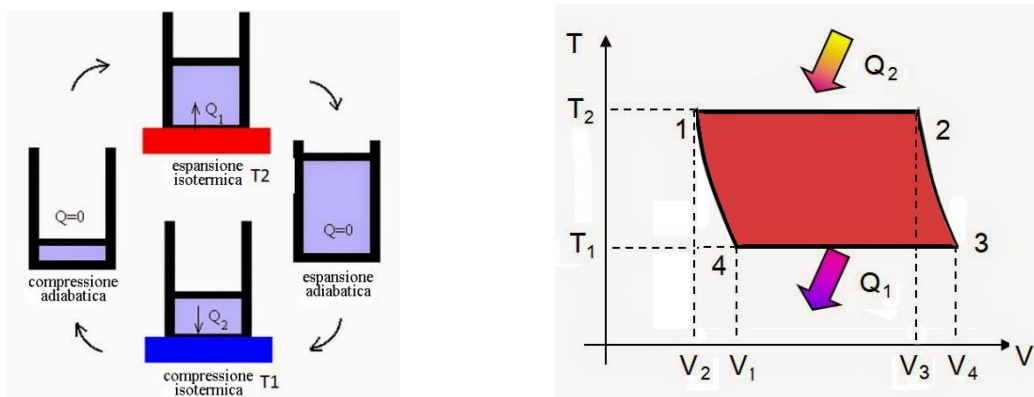


Fig. 1 Le quattro trasformazioni del ciclo di Carnot. Nel grafico sono conservate le stesse indicazioni per rappresentare i punti del ciclo

Le quattro trasformazioni anzidette, tutte eseguite per via reversibile, si seguono nell'ordine:

- I. Allo stato iniziale il gas sia caratterizzato dalla temperatura T_1 e dal volume V_1 (punto 4). Esso viene compresso adiabaticamente dal volume V_1 a quello $V_2 < V_1$. Per effetto della compressione adiabatica la temperatura del gas sale da T_1 a T_2 . Il punto rappresentativo nel diagramma si sposta da 4 verso 1.
- II. Il gas viene ora espanso per via isoterma alla temperatura T_2 , finché il volume non ha raggiunto il valore V_3 . Per questa espansione occorre somministrare al gas una quantità di calore Q_2 che si suppone fornita da un serbatoio a temperatura T_2 . Il punto rappresentativo si sposta da 1 a 2.
- III. Segue una espansione adiabatica, nella quale il volume da V_3 passa a V_4 , quest'ultimo scelto in modo da fermare l'espansione quando la temperatura da T_2 è caduta a T_1 , cioè a quella di partenza. Il punto rappresentativo passa da 2 a 3.
- IV. Il ciclo viene chiuso portando il punto rappresentativo da 3 in 4: basta per questo sottoporre il gas ad una compressione isoterma che riduca, alla temperatura T_1 , il volume da V_4 a V_1 . In questa trasformazione, per impedire che la temperatura si elevi, a mezzo del refrigerante occorre sottrarre al gas una quantità di calore, che indichiamo con Q_1 .

Il lavoro totale L si ottiene dalla somma delle quantità di calore scambiate nel ciclo.

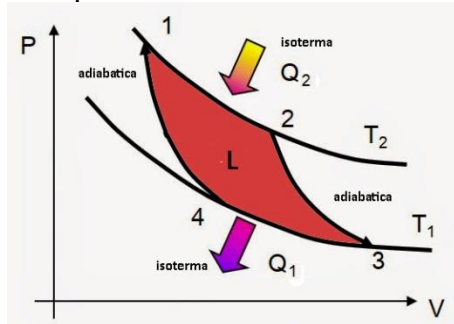
$$L = Q_{4,1} + Q_{1,2} + Q_{2,3} + Q_{3,4}$$

Poiché i due stadi adiabatici non comportano alcun scambio di calore risulta $Q_{4,1} = Q_{2,3} = 0$; $Q_{1,2} = Q_2$ (calore fornito) e $Q_{3,4} = -Q_1$ (calore sottratto) per cui:

$$L = Q_{1,2} + Q_{3,4} = Q_2 - Q_1 \Rightarrow \eta = \frac{L}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

Studiamo ora il grafico del ciclo di Carnot, ponendo in ascissa il volume V e in ordinata la pressione P .

- I. Espansione isoterma 1-2. Il gas è a contatto con la sorgente calda a temperatura T_2 . A questa temperatura il gas riceve una quantità di calore Q_2 e si espande sollevando il pistone del cilindro che lo contiene e compiendo lavoro verso l'esterno.



Espansione isoterma, $Q - L = \Delta U$ per un gas ideale $\Delta U = 0 \Rightarrow Q = L$ per cui

$$Q_2 = L_{1,2} = nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- II. Espansione adiabatica 2-3. Il gas si espande ulteriormente ma ora adiabaticamente con produzione ulteriore di lavoro verso l'esterno. La temperatura, a causa del lavoro di espansione fatto a spese di una parte dell'energia interna del fluido, si abbassa fino al valore $T_1 < T_2$.

Espansione adiabatica, $Q - L = \Delta U$, per un gas ideale $Q = 0 \Rightarrow -\Delta U = L$

$$L_{2,3} = -nC_v(T_2 - T_1)$$

- III. Compressione isoterma 3-4. Durante la compressione isoterma il gas cede una certa quantità di calore Q_1 alla sorgente T_1 . Compressione isoterma, $Q = L$

$$Q_1 = L_{3,4} = nRT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

- IV. Compressione adiabatica 4-1. Si ripristinano le condizioni iniziali comprimendo il gas adiabaticamente. Il lavoro che dall'esterno si compie si trasforma in un aumento dell'energia interna. Compressione adiabatica, $-\Delta U = L$

$$L_{4,1} = -nC_v(T_2 - T_1)$$

onde il lavoro totale

$$L = L_{1,2} + L_{2,3} + L_{3,4} + L_{4,1}$$

ma essendo $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$ si ha:

$$\eta = \frac{L}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{nR \ln \frac{V_2}{V_1} (T_2 - T_1)}{nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (4)$$

La (4) consente di calcolare il rendimento di un ciclo reversibile quando si conoscano Q_2 e Q_1 , cioè le quantità di calore rispettivamente somministrata e sottratta al ciclo nelle due isoterme, oppure quando siano date le due temperature fra le quali il ciclo lavora.

È possibile dimostrare che, quando la macchina, anziché con un gas perfetto, lavora con un gas reale in un ciclo reversibile di Carnot fra le stesse temperature T_1 e T_2 , il rendimento termico è ancora espresso dalla (4).

Dall'osservazione della (4) si possono dedurre le seguenti importanti conclusioni:

- A. Il lavoro fornito dal ciclo è sempre inferiore alla quantità di calore ceduta dalla sorgente, giacché il rendimento η è misurato da una frazione il cui numeratore ($T_2 - T_1$) è più piccolo del denominatore (T_2).
- B. Poiché il ciclo di Carnot si riferisce ad un caso del tutto teorico, in quanto si serve di una macchina ideale che lavora reversibilmente, tale rendimento rappresenta già un limite non raggiungibile in pratica. In altri termini i rendimenti pratici devono essere ancora più bassi di quanto non preveda il ciclo di Carnot. Il ciclo di Carnot, dunque, è caratterizzato dal massimo dei rendimenti (seppure inferiore ancora al 100%) fra tutti i cicli che lavorino fra le stesse due temperature.
- C. Il rendimento non può raggiungere il 100% a meno che non sia $T_1 = 0$, a meno cioè che il refrigerante non lavori allo zero assoluto. Difatti in questo caso sarebbe:

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{T_2}{T_2} = 1$$

Questa condizione tuttavia non è realizzabile.

- D. Per aumentare il rendimento di una macchina termica, per un dato valore di T_2 , si deve aumentare il numeratore della frazione (4), cioè la differenza $T_2 - T_1$, il che nel diagramma $P(V)$ si traduce infatti in un incremento dell'area compresa fra le quattro curve.
- E. A parità di differenza di temperatura $T_2 - T_1$, presenta un rendimento maggiore quel ciclo che lavora con la sorgente di calore a temperatura più bassa. Infatti nella (4) a parità della differenza ($T_2 - T_1$) il rapporto η aumenta al diminuire di T_2 .

ALCUNE CONSIDERAZIONI SUL CICLO DI CARNOT

Si è visto che il rendimento di un ciclo è determinato da una delle espressioni equivalenti:

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

È evidente dunque che:

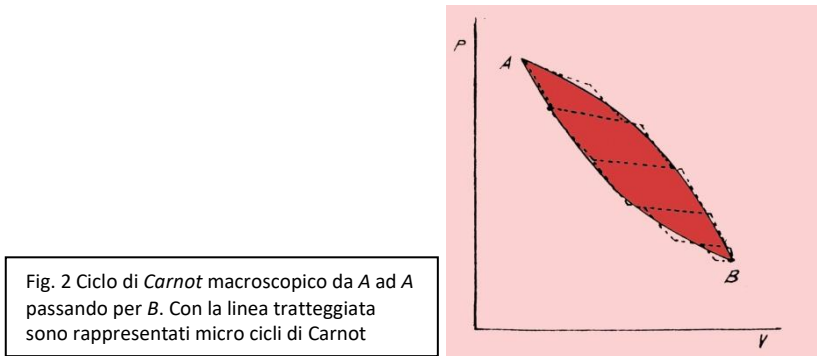
$$1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = 0$$

Si può generalizzare quest'ultima conclusione, scrivendo:

$$\sum_{\text{ciclo}} \frac{Q_{rev}}{T} = 0$$

volendo con questa scrittura significare che la sommatoria dei termini Q/T va estesa a tutto il ciclo. Ora si deve tener presente che ogni ciclo di Carnot può supporre come costituito da un certo numero di cicli minori. Riferendoci, ad esempio e per comodità, ad un sistema di assi $P(V)$, e supponiamo di compiere reversibilmente un ciclo di Carnot macroscopico partendo dal punto A e ritornando in A dopo essere passati per B , attraverso cioè alla linea continua in *Fig. 2*. Si immagini poi una serie di adiabatiche e di isoterme, che determinino tanti piccoli cicli di Carnot a cavallo del ciclo macroscopico; ciascuno di questi è indicato in figura con linea tratteggiata. Essendo ciascuno di questi piccoli cicli affiancato al successivo in modo che l'isoterma a temperatura più bassa del primo venga a coincidere con quella a temperatura più elevata del secondo, è evidente che ognuna di queste isoterme viene parzialmente annullata da quella del ciclo adiacente; ne segue che la linea

risultante viene ad essere una spezzata a cavallo della linea che rappresenta il ciclo macroscopico considerato. La differenza di cammino fra il ciclo originario e la linea spezzata risultante dei cicli minori va riducendosi a mano a mano che vengono ridotte le dimensioni di ciascun ciclo minore;



tanto che, se si suppone di scomporre il ciclo macroscopico in un numero infinito di cicli infinitesimi, la differenza tende a zero.

Per questo si può scrivere:

$$\sum_{ciclo} \frac{q_{rev}}{T} = 0 \quad (5)$$

nella quale q_{rev} rappresenta la quantità infinitamente piccola di calore assorbita o ceduta reversibilmente alla temperatura T e la sommatoria si intende evidentemente estesa a tutte le trasformazioni isoterme del ciclo macroscopico.

È conveniente poi tener conto del fatto che la sommatoria in (5) può essere considerata come formata da due categorie di termini, la prima relativa alle quantità di calore somministrate o sottratte reversibilmente ai cicli microscopici nel tratto $A \rightarrow B$, e la seconda relativa alle quantità di calore parimenti somministrate o sottratte nel tratto $B \rightarrow A$.

Si può comodamente esprimere ciò nel modo seguente

$$\sum_{ciclo} \frac{q_{rev}}{T} = \sum_{A \rightarrow B} \frac{q_{rev}}{T} + \sum_{B \rightarrow A} \frac{q_{rev}}{T} = 0 \quad (6)$$

Orbene, è facile dimostrare che le due sommatorie che compaiono al secondo membro della sono ambedue indipendenti dal cammino percorso. Si tenga fisso ad esempio il cammino da B verso A , e si compia quello da A verso B in modo qualsivoglia. Poiché la somma che figura nella (6) deve nel ciclo reversibile essere nulla, qualunque sia il cammino scelto per andare da A a B , la somma dei termini q_{rev}/T relativa a questo tratto, deve risultare uguale e di segno contrario alla somma $\sum_{B \rightarrow A} \frac{q_{rev}}{T}$. La quantità $\sum_{A \rightarrow B} \frac{q_{rev}}{T}$ deve dunque risultare sempre indipendente dal cammino scelto. In modo analogo si dimostra l'indipendenza dal cammino scelto della sommatoria $\sum_{B \rightarrow A} \frac{q_{rev}}{T}$, una volta che si sia fissato il percorso da A a B .

Il valore di queste due sommatorie rimane pertanto stabilito dai valori assunti dalle funzioni q_{rev}/T nei punti A e B e non dipende dalla storia intermedia del ciclo; esso, cioè, è indipendente dal modo col quale il ciclo viene compiuto fra questi due limiti. In definitiva, mentre le quantità q_{rev}/T dipendono dagli stati intermedi attraverso i quali il sistema passa, e quindi non sono dei differenziali esatti, le quantità q_{rev}/T dipendono soltanto dallo stato iniziale e da quello finale della trasformazione e godono pertanto delle proprietà dei differenziali esatti.

Si può allora scrivere ad esempio:

$$\sum_{A \rightarrow B} \frac{q_{rev}}{T} = S_B - S_A = \Delta S \quad (7)$$

dove con S_A e S_B si vogliono intendere i valori che la funzione acquista rispettivamente nei punti A e B , e dove con ΔS si indica la differenza dei valori che la funzione assume allo stato finale ed a quello iniziale della trasformazione.

È evidente ora che, se la (7) vale per il tratto $A \rightarrow B$ del ciclo macroscopico, per un tratto infinitesimo vale:

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

dove con dS si intende la variazione infinitesima della funzione S .

Tutte queste conclusioni sono consone alle deduzioni fatte precedentemente così ad es. è appena necessario notare l'analogia con la:

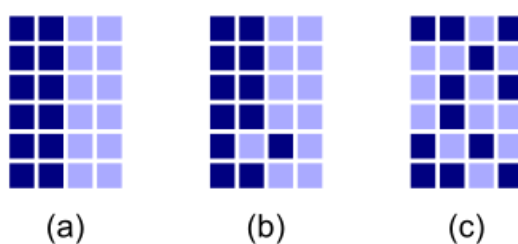
$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_1^2 \frac{Q}{T}$$

ENTROPIA

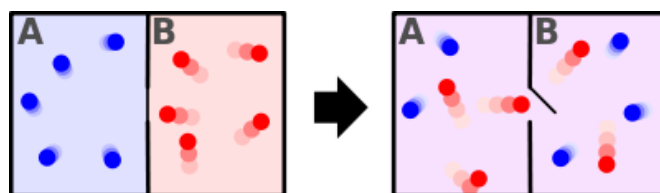
In meccanica statistica l'*entropia* è una grandezza che viene interpretata come una misura del disordine presente in un sistema fisico qualsiasi, incluso, come caso limite, l'universo. In base a questa definizione si può dire, in forma non rigorosa ma esplicitiva, che quando un sistema passa da uno stato di equilibrio ordinato a uno disordinato la sua entropia aumenta; questo fatto fornisce indicazioni sulla direzione in cui evolve spontaneamente un sistema.

L'approccio molecolare della meccanica statistica generalizza l'entropia agli stati di non-equilibrio correlandola più strettamente al concetto di ordine, precisamente alle possibili diverse disposizioni dei livelli molecolari e quindi differenti probabilità degli stati in cui può trovarsi macroscopicamente un sistema.

Per maggiore chiarezza, nella figura seguente sono mostrate tre configurazioni dello stesso sistema costituito da 24 oggetti, in cui si ha un aumento di disordine (cioè un aumento di entropia) andando da sinistra a destra e una diminuzione di disordine (cioè una diminuzione di entropia) andando da destra a sinistra.



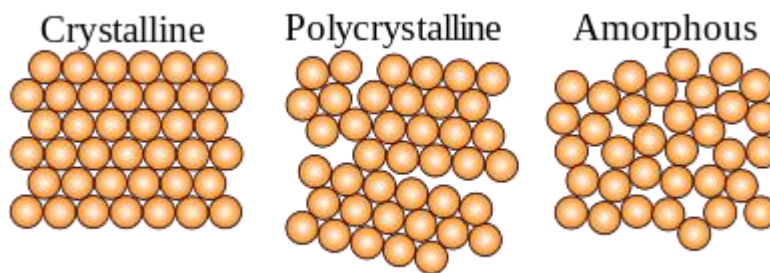
Nella figura seguente è rappresentato un esempio pratico in termodinamica in cui si assiste a un aumento di disordine (cioè un aumento di entropia). In questo caso gli *oggetti* sono delle molecole di due gas (ogni gas è contraddistinto da un colore diverso), ad esempio si supponga che le sfere blu siano molecole di ossigeno e le sfere rosse siano molecole di azoto.



Inizialmente i gas sono situati in due compartimenti stagni, per cui in ciascun compartimento sono presenti solo molecole dello stesso tipo di gas. Se i due compartimenti sono messi in comunicazione

(ad esempio aprendo una valvola), i due gas si mescolano tra di loro e si ha un aumento di disordine, ovvero un aumento di entropia (che in tal caso viene detta *variazione di entropia di miscelamento*). Nell'esempio precedente si è assistito a un aumento di *entropia spontaneo* (è bastato infatti mettere in comunicazione i due compartimenti). Tale aumento di entropia spontaneo avviene sempre in natura, mentre non avviene una diminuzione di entropia spontanea. Altri sistemi che possono assumere diversi gradi di disordine sono i materiali metallici. Essi infatti possono assumere le seguenti strutture:

- A. *struttura cristallina* (ordinata): gli atomi sono disposti in maniera ordinata; una struttura cristallina è formata da diverse *celle* tutte uguali tra loro, che si ripetono nello spazio; si parla in questo caso di *ordine a lungo raggio*;
- B. *struttura policristallina* (parzialmente ordinata): si riscontrano più cristalli (strutture ordinate) all'interno del materiale; si parla in questo caso di *ordine a corto raggio*;
- C. *struttura amorfa* (disordinata): gli atomi sono disposti in maniera completamente disordinata; non si ha né *ordine a corto raggio* né *ordine a lungo raggio*.



Il disordine delle strutture dei materiali metallici aumenta anche in presenza dei cosiddetti *difetti cristallini* (tra cui l'inclusione di atomi di altro tipo o la mancanza di un atomo in una posizione del reticolo), la cui presenza determina un aumento del contenuto entropico del materiale.

Il concetto di entropia venne introdotto agli inizi del XIX secolo, per descrivere una caratteristica di tutti i sistemi allora conosciuti, nei quali si osservava che le trasformazioni avvenivano spontaneamente in una direzione sola: verso quella di maggior disordine.

In particolare la parola *entropia* (έν, dentro, e τροπή, trasformazione) venne introdotta per la prima volta da *Rudolf Clausius* nel suo *Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie* (Trattato sulla teoria meccanica del calore), pubblicato nel 1864. Nel suo trattato Clausius indicava dove va a finire l'energia fornita a un sistema, riferendosi all'interazione tra movimento interno ed energia interna del sistema, dove il calore era prodotto dal movimento meccanico delle particelle interne. Egli infatti la definì come il rapporto tra la somma dei piccoli incrementi (infinitesimi) di calore, divisa per la temperatura assoluta durante il cambiamento di stato.

La variazione della funzione di stato entropia S introdotta nel 1864 da *Rudolf Clausius* nell'ambito della termodinamica è espressa dalla già citata espressione

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$$

dove Q_{rev} è la quantità di calore assorbita o ceduta in maniera reversibile e isoterma dal sistema a temperatura T .

In forma differenziale, la legge si presenta

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

Anche se q_{rev} non è un differenziale esatto, dividerlo per la temperatura T lo rende tale: $1/T$ è dunque il fattore d'integrazione. Inoltre, dS è un differenziale esatto se e solo se è valido il secondo principio della termodinamica.

In una delle sue diverse formulazioni, il secondo principio della termodinamica afferma che in un sistema isolato l'entropia può solo aumentare, o al limite rimanere costante per cicli termodinamici reversibili.

Assumendo che l'intero universo sia un sistema isolato (ovvero un sistema per il quale è impossibile scambiare materia ed energia con l'esterno) il primo e il secondo principio della termodinamica possono essere riassunti come segue: *l'energia totale dell'universo è costante e l'entropia totale è in continuo aumento, fino a raggiungere un equilibrio*, affermazione valida per qualsiasi sistema isolato.

Ciò significa che non solo non si può né creare né distruggere l'energia, ma nemmeno la si può completamente trasformare da una forma in un'altra senza che una parte venga dissipata sotto forma di calore.

Se per esempio si brucia un pezzo di carbone, la sua energia si conserva e si converte in energia contenuta nel biossido di carbonio, nel biossido di zolfo e negli altri residui di combustione, oltre che in forma di calore. Sebbene nel processo non si sia perduta energia, non possiamo invertire il processo di combustione e ricreare dai suoi scarti il pezzo di carbone originale.

Il secondo principio della termodinamica può quindi essere così riscritto: *ogni volta che una certa quantità di energia viene convertita da una forma a un'altra si ha una penalizzazione che consiste nella degradazione di una parte dell'energia stessa in forma di calore. Questa parte non sarà utilizzabile per produrre lavoro.*

Lo stato in cui l'entropia raggiunge il massimo valore e non vi è più energia libera disponibile per compiere lavoro è detto stato di equilibrio. Per l'intero universo, concepito come sistema isolato, ciò significa che la progressiva conversione di lavoro in calore (per il principio di aumento dell'entropia totale), a fronte di una massa dell'universo finita, porterà infine a uno stato in cui l'intero universo si troverà in condizioni di temperatura uniforme; la cosiddetta *morte termica dell'Universo*.

L'entropia caratterizza il verso di qualunque trasformazione reale come trasformazione irreversibile: infatti anche tornando da uno stato finale a uno identico allo stato iniziale per temperatura, volume, pressione o altri parametri, come continuamente avviene nei cicli di una macchina termica, almeno una variabile fisica differirebbe dal punto da cui si è partiti: *l'entropia* (che inevitabilmente è aumentata).

Ogni trasformazione reale è una trasformazione irreversibile perché l'entropia aumenta; viceversa l'ipotesi di idealità equivale all'ipotesi di una variazione d'entropia nulla.

TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Il *Terzo principio della termodinamica*, detto anche *Teorema di Nernst*, è un teorema che discende dal *Secondo principio della termodinamica*.

La dizione *principio* riferita a questo enunciato, sebbene consolidata dall'abitudine, è scientificamente impropria in quanto esso non è assunto vero a priori, ma può essere dimostrato a partire da altri principi, e in particolare dal secondo.

Come il secondo principio, a cui è strettamente legato, questo stabilisce l'impossibilità di una certa classe di fenomeni: la formulazione classica di questo principio afferma che *non è possibile raggiungere lo zero assoluto tramite un numero finito di operazioni* (ovvero di trasformazioni termodinamiche).

Un'altra formulazione più moderna, ma equivalente, afferma che *nello stato a minima energia l'entropia ha un valore ben definito che dipende solo dalla degenerazione dello stato fondamentale*.

Il *Terzo principio della termodinamica* è quindi, a tutti gli effetti, un teorema. Per dimostrarlo si immagini di avere a che fare con una macchina reversibile che lavora tra le temperature θ e θ_0 , non importa quale delle due sia la maggiore. Si supponga poi che la macchina in questione scambi le quantità di calore Q e Q_0 con sorgenti alle temperature θ e θ_0 rispettivamente. In questo modo può essere definita operativamente la temperatura assoluta (misurata in kelvin) utilizzando la relazione

$$\theta = \theta_0 \left| \frac{Q}{Q_0} \right|$$

da cui risulta chiaro come variare una temperatura non significa altro che moltiplicarla per una certa quantità, ovvero il rapporto tra gli scambi di calore. Così se si avesse a disposizione un frigorifero, reale questa volta, che è in grado, ad ogni suo ciclo, di far diminuire la sua temperatura di un fattore $|Q/Q_0|$, esso non riuscirebbe mai a raggiungere lo zero assoluto con un numero finito di cicli: infatti, per il secondo principio della termodinamica, il rendimento di una macchina reale η_{reale} è pari a

$$\eta_{reale} = 1 - \frac{Q_{ceduto}}{Q_{assorbito}}$$

Con $0 \leq \eta_{reale} < 1$. Grazie a queste ultime due proprietà è facile comprendere che $0 < Q/Q_0 \leq 1$ ovvero che il rapporto tra il calore ceduto e quello assorbito non può mai assumere un valore nullo. In questo senso, per esempio, se un frigorifero riuscisse ad ogni ciclo a dimezzare la sua temperatura, non riuscirebbe in alcun caso, e tantomeno con un unico ciclo, a portarla a zero in un tempo finito.

Dal punto di vista microscopico, quindi nel campo della meccanica statistica, il terzo principio può essere espresso in questo modo: *l'entropia assoluta di un solido cristallino alla temperatura di 0 K è 0.*

$$S = 0 \xrightarrow{\text{quando}} T = 0$$

Come si nota, appare l'espressione *entropia assoluta*, ovvero l'entropia non viene considerata in relazione al calore scambiato in una reazione, ma piuttosto come grandezza assoluta.

Poiché conosciamo il punto in cui l'entropia ha valore zero, possiamo determinare, con misure e calcoli, la reale quantità di entropia che una sostanza possiede a una temperatura superiore a 0 K. Se l'entropia di una mole di una sostanza è determinata alla temperatura di 298 K (25 °C) e alla pressione di 1 atm, è chiamata *entropia standard*, S° . L'entropia ha le dimensioni di energia/temperatura (calorie per kelvin o joule per kelvin). Una volta note le entropie di diverse sostanze possiamo calcolare la *variazione di entropia standard*, ΔS° :

$$\Delta S^\circ = (\text{somma degli } S^\circ \text{ dei prodotti}) - (\text{somma degli } S^\circ \text{ dei reagenti})$$

Se la reazione con cui stiamo operando si riferisce alla formazione di 1 mole di un composto dai suoi elementi, il ΔS° da noi calcolato può essere riportato come *l'entropia standard di formazione*, ΔS_f° .

In *termodinamica statistica*, l'entropia è data dalla relazione:

$$S = k_B \log W \quad (8)$$

dove S è l'entropia, k_B è la costante di Boltzmann, data da $k_B = R/N_A$ (cioè il rapporto tra la costante dei gas perfetti e il numero di Avogadro) e W è il numero di microstati del sistema compatibile col numero di macrostati.

In *meccanica statistica*, un microstato è una specifica e dettagliata configurazione assunta dal sistema durante le sue *fluttuazioni termiche*. Il concetto di microstato si antepone a quello di macrostato di un sistema, che fa riferimento alle proprietà macroscopiche, come la temperatura e la pressione, ed è caratterizzato da una distribuzione di probabilità su un certo insieme di microstati, che descrive la probabilità di trovare il sistema in un certo microstato.

Il sistema fluttua tra molti microstati diversi, tali fluttuazioni diventano sempre meno probabili mano a mano che il sistema si fa più grande: il limite termodinamico comporta che i microstati

visitati da un sistema durante le sue fluttuazioni abbiano le stesse proprietà macroscopiche. Il *Terzo principio della termodinamica* riguarda questa definizione:

$$S = -k_B \sum_{i=1}^N p_i \log(p_i)$$

dal momento che un'entropia assoluta di 0 significa che tutti i macrostati del sistema si riducono ad un singolo microstato. Il sistema è distribuito su un insieme di N microstati, p_i è la probabilità associata al microstato i .

Dall'equazione (8) risulta evidente che la variabile da cui dipende l'entropia è W ; infatti, R e N_A sono due costanti e per questo lo è anche k_B . Il macrostato è definito come l'insieme delle condizioni macroscopiche di un sistema, quindi pressione, temperatura, numero di moli e volume. Il microstato è invece un concetto legato al tempo. Si può immaginare di scattare all'istante t una foto ad un sistema che si trovi in determinate condizioni, cioè in un ben preciso macrostato. In tale istante, ognuna delle particelle del sistema ha una determinata posizione, diversa da quella che si può osservare in una seconda foto scattata all'istante t_1 . La rapidità e la possibilità che hanno queste particelle di cambiare la loro posizione dipendono dal macrostato.

Intuitivamente è facile notare come il numero di microstati possibili cambi a seconda delle condizioni che definiscono il macrostato del sistema.

Infatti,

1. esso è proporzionale al volume: maggiore è la capacità del sistema, più possibilità hanno le molecole di muoversi;
2. esso è proporzionale alla temperatura: infatti, come risulta dalla *teoria cinetica dei gas*, ad alte temperature l'energia cinetica delle particelle aumenta e quindi aumentano il numero di urti e, di conseguenza, il numero di microstati;
3. esso aumenta all'aumentare del numero di particelle contenute nel sistema;
4. esso diminuisce con l'aumentare della pressione: questo perché, a pressioni elevate, la distanza tra le singole particelle diminuisce e, quindi, anche lo spazio in cui esse possono muoversi.

Queste considerazioni permettono di affermare che tra l'entropia di un solido, quella di un liquido e quella di un gas sussiste la seguente relazione:

$$S_{solido} < S_{liquido} < S_{gas}$$

Risulta chiaro, quindi, che se la temperatura è di 0 K, anche l'energia cinetica delle particelle che compongono il sistema è 0 e, di conseguenza, queste ultime restano ferme. Il numero di microstati possibili compatibili con tale macrostato è 1 e, poiché il logaritmo di 1 è 0, S risulta essere pari a zero.

Il *Terzo principio della termodinamica* può essere ritenuto valido (anche se non è una dimostrazione rigorosa) partendo dall'equazione di stato dei gas perfetti: $PV = nRT$

Si vuole realizzare una trasformazione isobara (a pressione costante) di un gas ideale. Esplicitando l'equazione rispetto al volume risulta che: $V = nRT/P$

La temperatura risulta quindi direttamente proporzionale al volume: $V = T(nR/P)$

Se quindi la temperatura T fosse pari a 0 Kelvin (zero assoluto), il volume del gas diventerebbe pari a 0. Ciò non è possibile presumendo che, essendo la massa m del gas diversa da 0 (avendo supposto il gas esistente), la densità sarebbe: $\rho = m/0$; che non è evidentemente possibile a causa della divisione per zero.

Tale dimostrazione non è rigorosa perché il fatto che il gas abbia temperatura uguale a 0 non implica che il volume debba essere necessariamente uguale a 0.

Il gas potrebbe avere infatti temperatura uguale a 0 e un volume arbitrario a patto di avere anche pressione nulla (tale valore della pressione renderebbe indeterminata la formula del calcolo del volume). Tale situazione sarebbe anche coerente con il fatto che, dato che allo zero assoluto le molecole sono ferme, non urtano contro le pareti di un ipotetico contenitore e quindi il gas è privo di pressione.

CICLO DI BORN-HABER

Il *ciclo di Born-Haber*, che prende il nome dai suoi due sviluppatori, gli scienziati tedeschi Max Born e Fritz Haber, è un approccio nell'analisi delle energie di reazione. Consiste in uno schema che rappresenta due "cammini" ideali che portano alla formazione di un composto ionico dalla reazione dei suoi componenti allo stato elementare: un cammino diretto ed uno che passa attraverso una serie di reazioni intermedie.

Lo schema è solo una costruzione mentale; infatti, principalmente per ragioni cinetiche, la formazione dei composti ionici segue una strada con intermedi diversi da quelli rappresentati nel ciclo di Born-Haber. L'utilità del ciclo di Born-Haber si evidenzia considerando le entalpie di reazione di ogni reazione del ciclo. L'entalpia è una funzione di stato termodinamica, quindi la variazione di entalpia dipende solo dallo stato iniziale e finale che nel caso di una trasformazione ciclica sono coincidenti, con il risultato che la variazione di entalpia totale risulta eguale a zero. Questo, nel caso del ciclo di Born-Haber, significa che l'entalpia di formazione ΔH_f° , che è l'entalpia del cammino "diretto", è uguale alla somma delle entalpie delle reazioni intermedie dell'altro possibile cammino:

$$\Delta H_f^\circ = n\Delta H_{AM(M)} + \sum jn\Delta H_{j^\circ I} + nm/2\Delta H_s + nm/2\Delta H_{AM(X)} + nm\Delta H_{1^\circ AE} + n\Delta H_{U0}$$

Scomponendo il ciclo di Born-Haber, si evidenziano i seguenti passaggi:

1. L'entalpia di atomizzazione standard del metallo ($\Delta H_{AM(M)}$)
2. Le varie entalpie di ionizzazione degli atomi del metallo ($\Delta H_{j^\circ I}$)
3. L'entalpia di sublimazione o di ebollizione dell'alogeno (ΔH_s)
4. L'entalpia di atomizzazione dell'alogeno gassoso ($\Delta H_{AM(X)}$)
5. L'entalpia di 1^a affinità elettronica degli atomi dell'alogeno ($\Delta H_{1^\circ AE}$)
6. L'entalpia di formazione del reticolo ionico a partire dai due ioni gassosi (ΔH_{U0})
7. L'entalpia di formazione del sale (ΔH_f°)

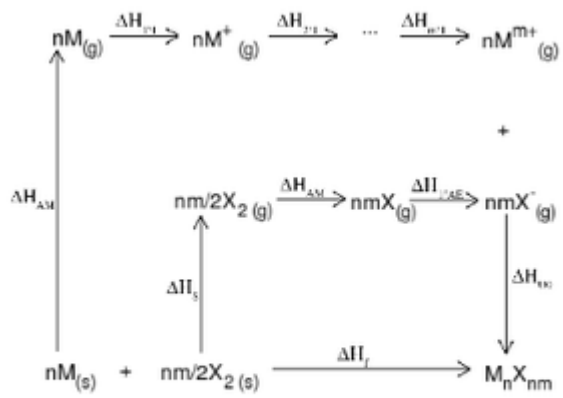
In generale, per i cicli di Born-Haber c'è una differenza trascurabile fra l'energia e l'entalpia (fattore RT per mole); per cui, ad esempio, l'entalpia di 1^a ionizzazione si approssima all'energia di 1^a ionizzazione. Questo permette di misurare la 1^a e la 3^a entalpia per via termochimica, mentre le energie ai punti 2, 4 e 5 si possono misurare per via spettroscopica e approssimare all'entalpia; la 6^a entalpia si può approssimare all'energia calcolata con l'equazione di Born-Landé.

Considerando tutti i reagenti e tutti i prodotti di tutte le reazioni del ciclo allo stato-standard, si può calcolare l'entalpia di formazione standard del composto ionico in questione:

$$\Delta H_f^\circ = n\Delta H_{AM(M)}^\circ + \sum jn\Delta H_{j^\circ I} + nm/2\Delta H_s + nm/2\Delta H_{AM(X)} + nm\Delta H_{1^\circ AE} + n\Delta H_{U0}$$

$$\Delta H_f^0 = n\Delta H_{AM(M)}^0 + \sum jn\Delta H_{j^\circ I}^0 + nm/2\Delta H_s^0 + nm/2\Delta H_{AM(X)}^0 + nm\Delta H_{1^\circ AE}^0 + n\Delta H_{U0}^0$$

Ciclo di Born-Haber per un generico composto ionico di un metallo e un alogeno



BIBLIOGRAFIA

- Mario Rolla – *Chimico Fisica I e II* – Garzanti, Pavia
Paolo Silvestroni – *Fondamenti di Chimica* – Editoriale Veschi, Milano
Lamberto Malatesta – *Chimica generale* – Editrice Guadagni, Milano
James E. Brady – John R. Holum – *Fundamentals of Chemistry* – John Wiley & Sons, Inc.
Rodolfo Margaria – *Principi di Chimica e Chimico Fisica* – Hoepli, Milano
Gaetano Castelfranchi – *Fisica moderna* – Hoepli, Milano
AA.VV. – *La scienza, opera in 17 volumi* – U.T.E.T., Torino