

Potenziali termodinamici

la disuguaglianza di Clausius in forma differenziale diviene $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$

per cui $TdS \geq \delta Q$ ovvero $\delta Q \leq TdS$

disuguaglianza
di Clausius

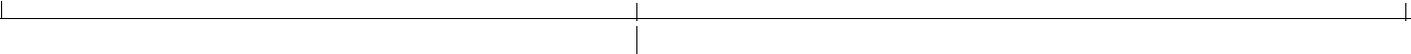
primo principio della
termodinamica

lavoro in trasformazioni
quasi-statiche o reversibili

$$\delta Q \leq TdS$$

$$\delta Q = dU + \delta L$$

$$\delta L = pdV$$


$$dU + pdV \leq TdS$$



$$dU + pdV - TdS \leq 0$$

oltre ad U e a S e' possibile definire una serie di *funzioni di stato* dette *potenziali termodinamici* utili per determinare le condizioni di *equilibrio* di un qualunque sistema in trasformazioni termodinamiche quando una coppia di variabili termodinamiche resti costante nel tempo

Nota Bene :

se come sistema ci si riferisce ad un gas perfetto se due variabili termodinamiche sono fisse anche la terza lo sara' → nel gas non sta cambiando nulla !

ma nel seguito si ragionera' in termini del tutto generali e ci si riferira' a sistemi che possono avere una dipendenza anche da altre variabili oltre a p , V e T (tipo il "potenziale chimico" etc.)

se si opera in modo

isoterma ed *isobaro*

potenziale di *Gibbs* o "*Entalpia libera*"

$$G = U + pV - TS$$

differenziando $G \rightarrow dG = d(U + pV - TS)$

$$= dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

se T e p sono costanti $dT=0$ e $dp=0$

$$dG = dU + pdV - TdS$$

$$\text{ma } dU + pdV - TdS \leq 0$$

$$dG \leq 0$$

in condizioni *isoterme* ed *isobare* lo stato di equilibrio di un sistema e' quello in cui il potenziale di Gibbs e' minimo

isoterma ed *isocoro*

potenziale di *Helmholtz* o "*Energia libera*"

$$F = U - TS$$

differenziando $F \rightarrow dF = d(U - TS)$

$$= dU - TdS - SdT$$

se T e V sono costanti $dT=0$ e $dV=0$

$$dF = dU - TdS$$

$$\text{ma se } dV=0 \quad dF \equiv dU - TdS \leq 0$$

$$dF \leq 0$$

in condizioni *isoterme* ed *isocore* lo stato di equilibrio di un sistema e' quello in cui il potenziale di Helmholtz e' minimo

se si opera in modo *isobaro* ed *isoentropico*

Entalpia

$$H = U + pV$$

$$\begin{aligned} \text{differenziando } H &\rightarrow dH = d(U + pV) \\ &= dU + pdV + Vdp \end{aligned}$$

se p e S rimangono costanti $dp=0$ e $dS=0$

$$dH = dU + pdV$$

$$\text{ma } dU + pdV - TdS \leq 0$$

$$\text{e se } dS=0 \rightarrow dH \equiv dU + pdV \leq 0$$

$$dH \leq 0$$

in condizioni *isobare* ed *isoentropiche*
lo stato di equilibrio di un sistema
e' quello in cui l'entalpia e' minima

Nota Bene

in caso di trasformazioni solamente
isobare la variazione di entalpia
fornisce il *calore* scambiato
nel corso della trasformazione
infatti differenziando H

$$dH = dU + pdV + dpV$$

e se p e' costante

$$dH = dU + pdV \equiv dQ$$

→ l'entalpia e' utile nello studio delle
reazioni chimiche che si sviluppano
in contenitori aperti e durante
i cambiamenti di fase

Legge di Hess

la variazione di entalpia in una reazione chimica *non dipende* da come avviene

la reazione chimica, in un unico passaggio o con passaggi intermedi, e questo

perché l'entalpia è una funzione di stato

Backup slides