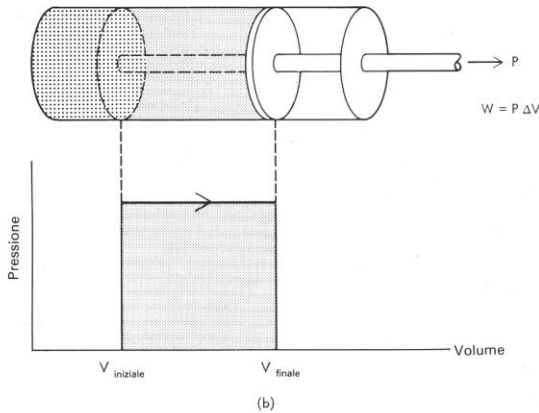
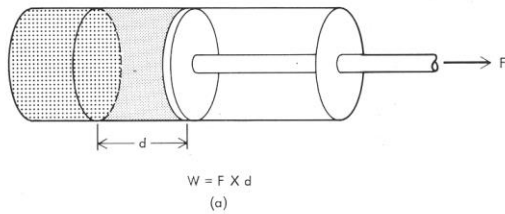


# Le trasformazioni



## ● Reversibili

- il valore di una certa variabile differisce solo di una quantità infinitesima dal valore della stessa variabile nell'istante successivo. La trasformazione richiede un tempo infinito ed è una successione infinita di stati di equilibrio

## ● Irreversibili

- il valore di una certa variabile termodinamica in un dato istante differisce di una quantità finita dal valore della stessa variabile nell'istante successivo

## ● Spontanee

- trasformazioni che avvengono senza che vi sia apporto di energia dall'esterno

# Consideriamo una trasformazione a Temperatura e Pressione costanti

- La fusione del ghiaccio
  - $T > 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  il ghiaccio fonde
  - $T = 0$  equilibrio acqua-ghiaccio
  - $T < 0$  il ghiaccio non fonde



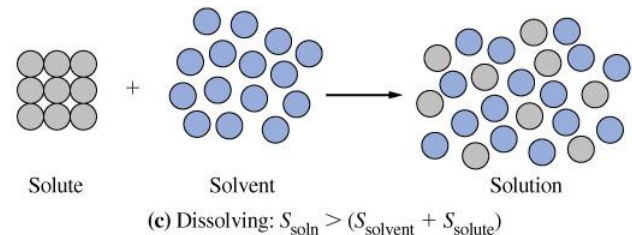
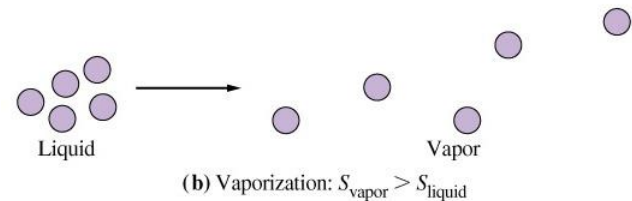
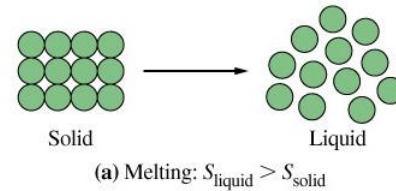
$$\Delta H_{\text{fusione}} = + 6000 \text{ kJ/mol}$$

L'entalpia di fusione del ghiaccio rimane inalterata sia a  $T < 0^{\circ}\text{C}$ , dove il ghiaccio non fonde, che a  $T > 0^{\circ}\text{C}$ , dove il ghiaccio fonde

# Durante la fusione del ghiaccio si osserva un aumento del disordine del sistema

- Istintivamente si riconosce che la creazione di disordine rappresenta il decorso spontaneo degli eventi nel mondo reale

Viene definita una nuova funzione di stato:  
**L'ENTROPIA**



L'entropia è una funzione di stato che aumenta durante una trasformazione spontanea e raggiunge il massimo all'equilibrio in un sistema isolato

$$\Delta S = S_{finale} - S_{iniziale} = \frac{Q_{reversibile}}{T}$$

$$\Delta S = S_{finale} - S_{iniziale} > \frac{Q_{irreversibile}}{T}$$

L'entropia è espressa in J K<sup>-1</sup>

# La seconda legge della termodinamica

- Vale per l'UNIVERSO e per i SISTEMI ISOLATI
  - Per i processi reversibili

$$\Delta S_{\text{система}} + \Delta S_{\text{ambiente}} = 0$$

- Per i sistemi irreversibili

$$\Delta S_{\text{система}} + \Delta S_{\text{ambiente}} > 0$$



# L'entropia è una misura della molteplicità di un sistema

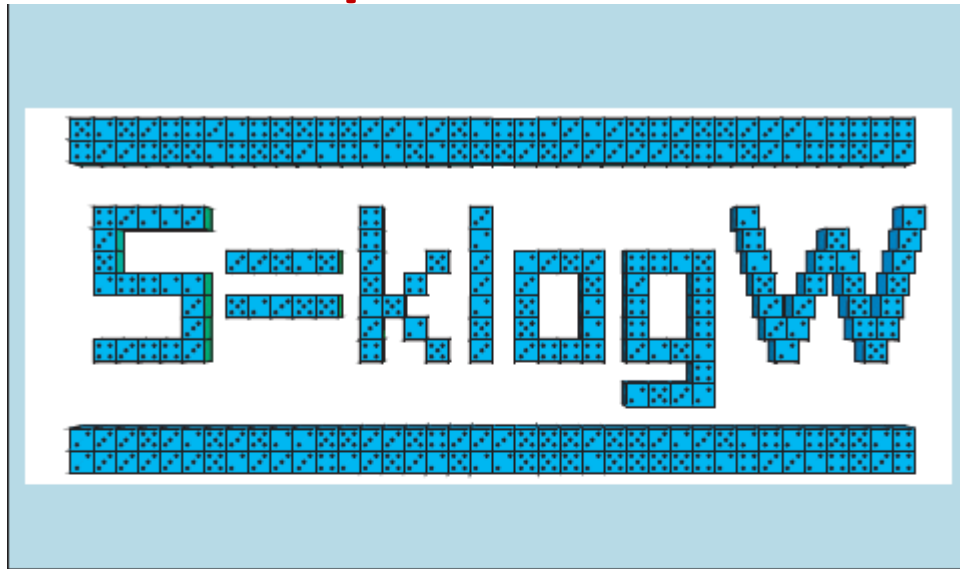
- Per un sistema che contiene una grande quantità di particelle, come una soluzione, lo stato più stabile è lo stato più probabile

Se definiamo la molteplicità con  $W$

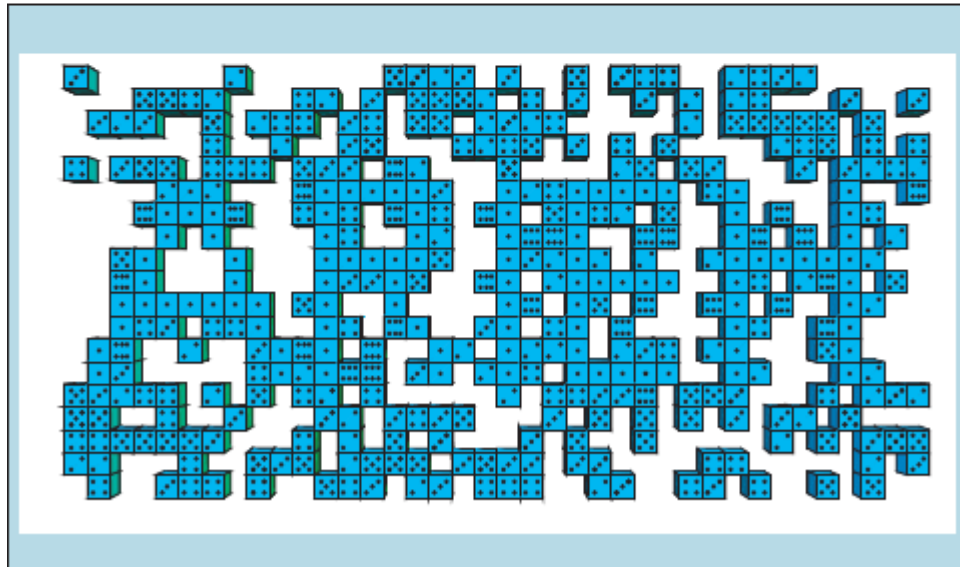
$$S = k_B \ln W$$

Dove  $k_B$  è la costante di Boltzmann ( $1.38 \times 10^{23} \text{ J K}^{-1}$ )

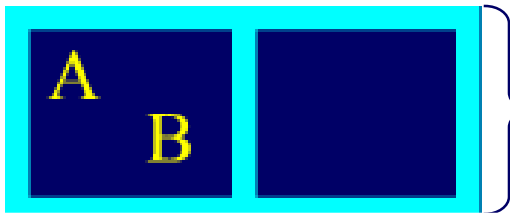
# Entropia e ordine



ORDERED

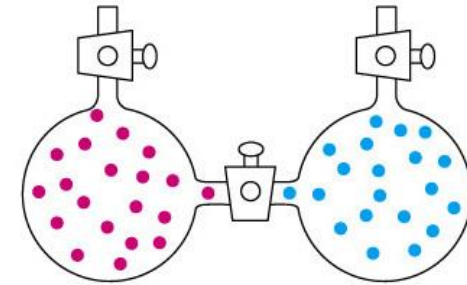


DISORDERED

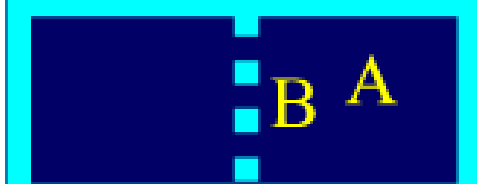
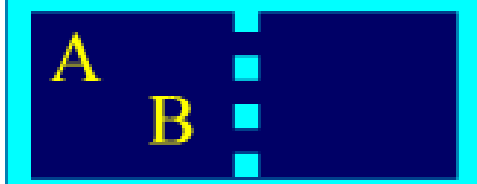
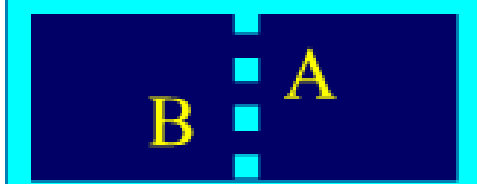
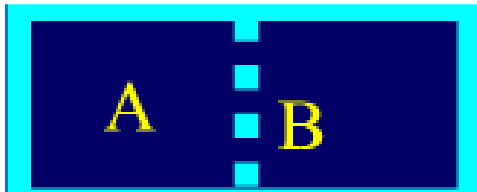


**Stato 1**

- Tutti gli stati possiedono la stessa energia e sono egualmente probabili

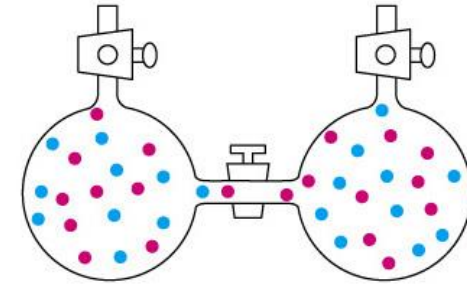


(a) Before mixing



**Stato 2**

- Il gas si espande perché lo stato 2 possiede maggiore molteplicità,  $W$ .



(b) After mixing

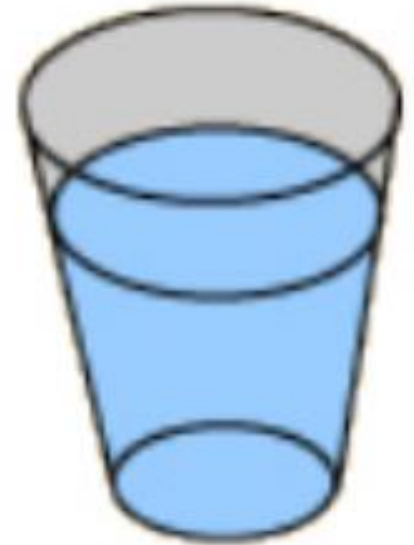
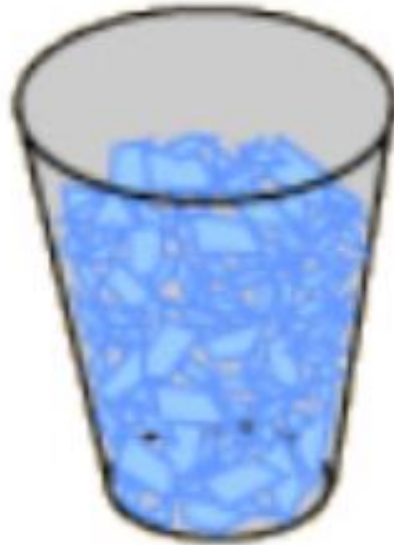
• Gas A • Gas B

$$\text{Stato 1} = A_s B_s$$

$$\text{Stato 2} = A_s B_d + A_d B_s + A_s B_s + A_d B_d$$



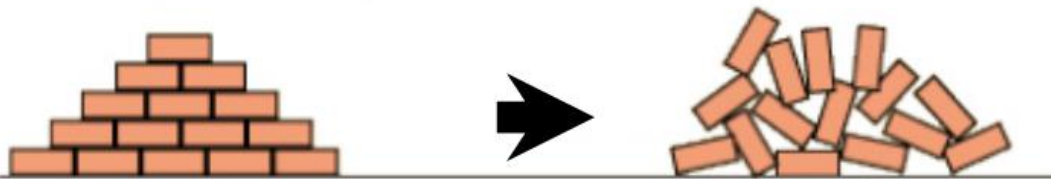
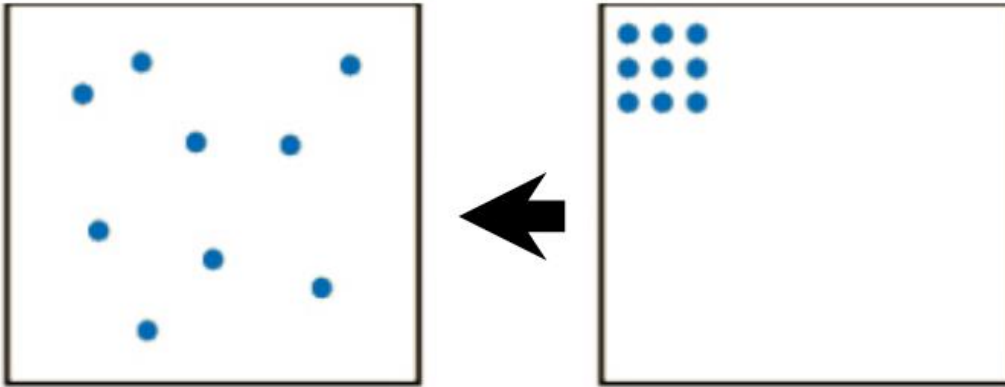
# Quale è il sistema più disordinato?



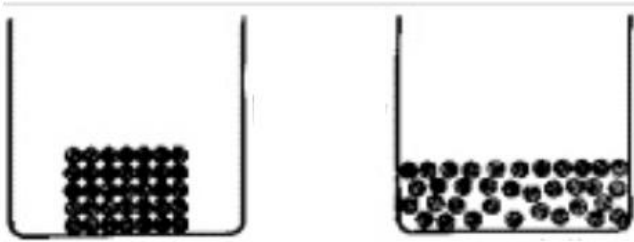
- Il numero di molecole contenute in un bicchiere d'acqua è enorme. L'insieme dei cubetti di ghiaccio può sembrare più disordinato in confronto all'acqua liquida. Ma nel ghiaccio esistono delle precise relazioni tra le molecole d'acqua che ne limitano i modi in cui possono essere disposte nello spazio. Nell'acqua liquida le molecole possono disporsi casualmente in molto più modi: possiedono quindi maggiore molteplicità, e di conseguenza maggiore entropia.

# L'entropia ed il tempo

La freccia del tempo



- In natura ogni sistema tende ad assumere una struttura più disordinata



# La spontaneità

- Per ogni trasformazione spontanea l'entropia totale (del sistema e dell'ambiente) deve aumentare

Per una misura della spontaneità di un processo la determinazione dell'aumento dell'entropia (del disordine) del sistema e dell'ambiente non è molto pratica

# L'energia libera

- È stata introdotta una nuova funzione di stato per descrivere le trasformazioni che avvengono nei sistemi biologici (a **Temperatura** e **Pressione** costanti)

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

Per ogni trasformazione  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

dato che

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

e che

$$\Delta U = Q - P\Delta V$$

allora a P costante

$$\Delta H = Q_p - P\Delta V + P\Delta V = Q_p$$

Allora

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

Per trasformazioni irreversibili a P costante

$$\Delta S > Q_p/T$$

Cioè

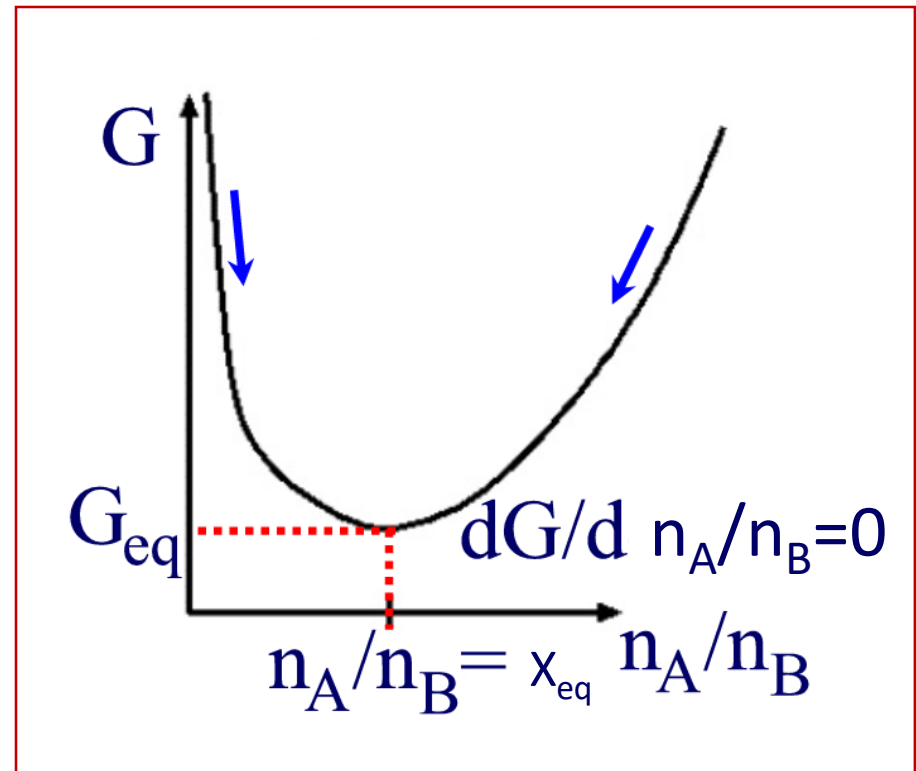
$$T\Delta S > Q_p$$

Quindi

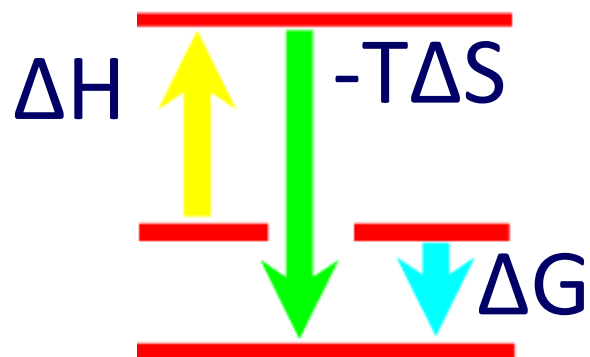
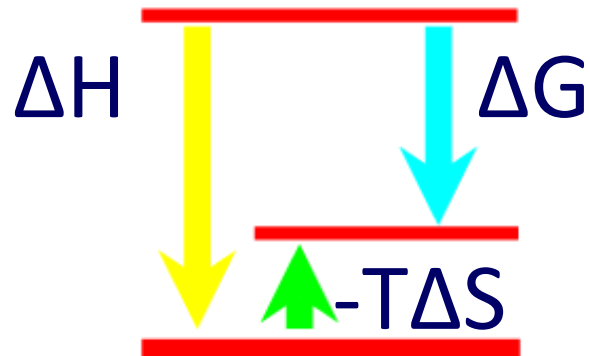
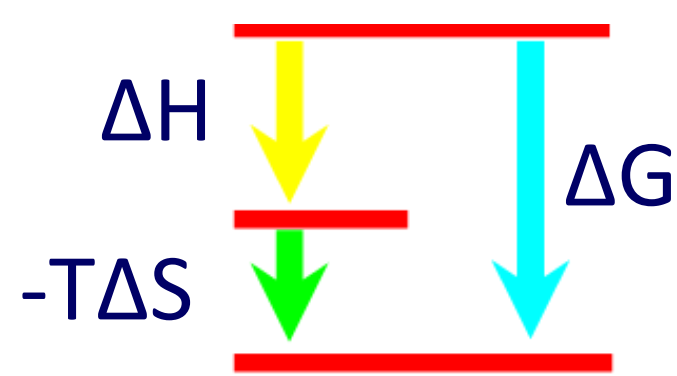
$$\Delta G < 0 \quad \text{per processi spontanei}$$

# Per processi irreversibili (reali)

- Per processi spontanei  $\Delta G < 0$  (a T e P costanti)
- La posizione di equilibrio corrisponde ad un minimo del valore di G
- I processi spontanei sono esoergonici e possono essere utilizzati per compiere LAVORO



# Trasformazioni spontanee



- Diminuzione dell'Entalpia ed aumento del disordine favoriscono il processo
- La diminuzione di Entropia si oppone alla diminuzione di Entalpia. Il processo è spontaneo ma non quanto la sola diminuzione di Entalpia farebbe supporre
- L'aumento dell'Entalpia si oppone al processo ma l'aumento di disordine è sufficiente a bilanciare  $\Delta H$

# La variazione di energia libera di una reazione

- Non è molto utile determinare i valori assoluti di  $G$ .  
Risulta più pratico e fornisce maggiori informazioni misurare le variazioni di  $G$  ( $\Delta G$ ) delle reazioni.
- A tale scopo vengono definiti gli STATI STANDARD (1 atm a 25 °C) e ad ogni elemento nello stato standard è assegnata Energia Libera  $G = 0$



# $\Delta G$ di formazione

- Si possono ottenere i valori di  $\Delta G$  di formazione ( $\Delta G^\circ_f$ ) di tutti i composti a partire dagli elementi che li costituiscono

**$\Delta G^\circ_f$  = energia libera standard di formazione**

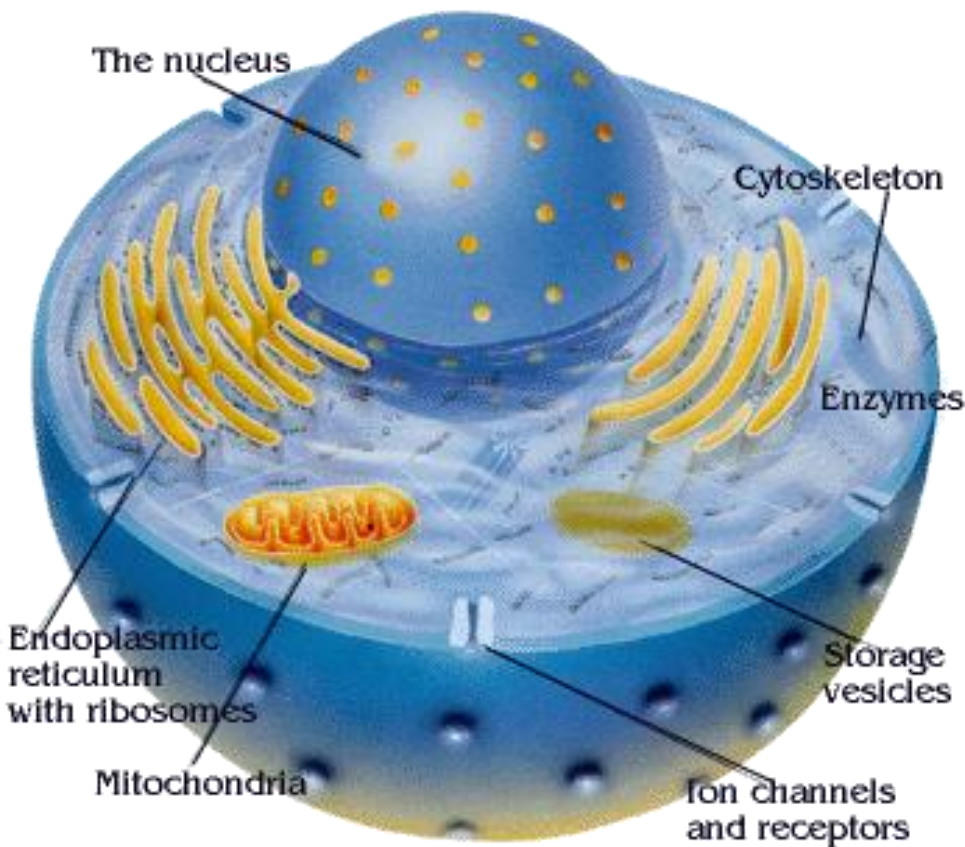
- Dato che  $G$  è una funzione di stato allora l'ENERGIA libera standard ( $\Delta G^\circ$ ) di un processo può essere calcolata

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G^\circ_{f,\text{prodotti}} - \sum \Delta G^\circ_{f,\text{reagenti}}$$

# Energie libere standard di formazione

Sostanza	$\Delta G^{\circ f}$ (kJ/mol)
Glucosio	- 2870.0
CO <sub>2</sub>	- 394.4
H <sub>2</sub> O	- 237.2
Etanolo	- 181.5
Urea	- 198.1

# Gli organismi viventi



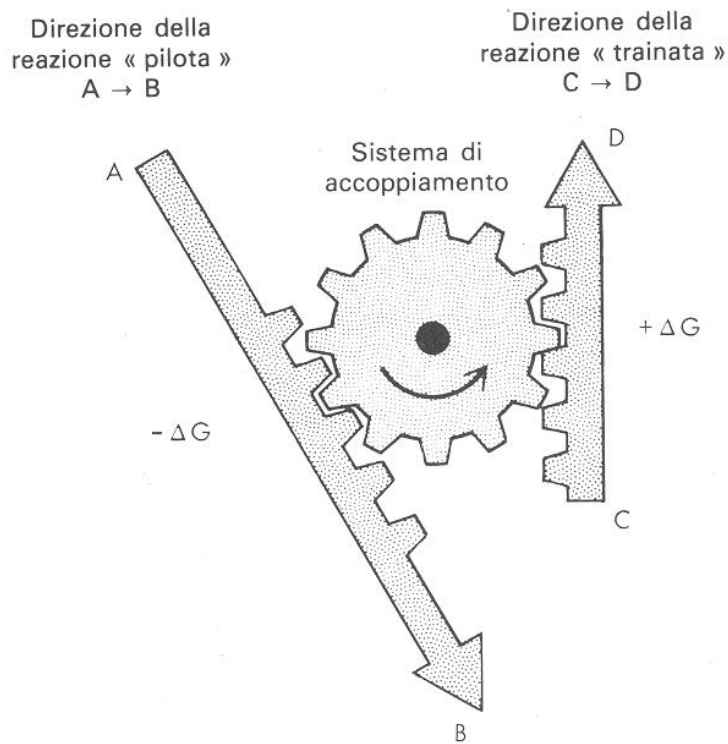
- Un organismo vivente non è un sistema all'equilibrio
- Esso è costituito da compartimenti in cui le concentrazioni, le temperature, le pressioni ed i potenziali elettrici sono mantenuti a valori differenti da quelli dell'ambiente circostante

# Energia libera e lavoro



- Nella combustione (ossidazione) degli alimenti viene liberata dell'energia (Energia Libera). Non tutta l'energia può essere utilizzata per compiere un lavoro: una parte viene pagata in aumento di entropia.
- È possibile comunque accoppiare una reazione spontanea ( $\Delta G < 0$ ) ad una non spontanea ( $\Delta G > 0$ ) per far decorrere la seconda sfruttando l'energia liberata dalla prima.
- $\Delta G$  rappresenta il massimo lavoro ottenibile se la reazione può essere accoppiata reversibilmente ad un sistema in grado di svolgere un lavoro.

# Gli organismi viventi dipendono dalle reazioni accoppiate



- Le reazioni che producono energia ( $\Delta G \ll 0$ ) vengono utilizzate per sintetizzare composti ad alto contenuto energetico e a far avvenire reazioni energeticamente sfavorevoli ( $\Delta G \gg 0$ ).

# Energia necessaria ad alcune attività

<b>attività</b>	<b>Energia richiesta (kcal/ora)</b>	<b>Potenza assorbita (W)</b>
Dormire	75	90
Stare seduti	80 – 100	95 – 120
Camminare	130 – 400	150 – 460
Jogging	260 – 480	300 – 550
Salire le scale	350 – 700	400 – 800
Lavoro d'ufficio	100 – 130	120 - 150
Correre	350 - 1200	400 - 1400

# Gli enzimi

- Gli enzimi rappresentano l'elemento che permette l'accoppiamento
- Essi legano selettivamente i reagenti ed assicurano che quando una reazione avviene con diminuzione di Energia Libera ( $\Delta G < 0$ ) essa sia accoppiata ad una reazione che presenta un  $\Delta G > 0$ , in modo che si perda la minore quantità possibile di energia sotto forma di calore

