

# Entropia e Secondo Principio della Termodinamica

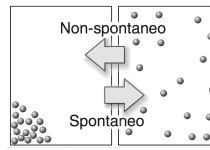
Termodinamica dell'Ingegneria Chimica

1

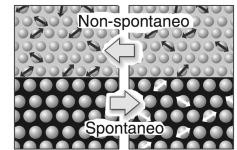
## Processi spontanei e non spontanei

Un processo spontaneo è un processo che avviene senza che ci sia bisogno di lavoro perchè avvenga

Un processo spontaneo avviene naturalmente e tende a portare il sistema in uno stato di equilibrio



Un gas tende spontaneamente a riempire tutto lo spazio disponibile



L'energia (il moto termico degli atomi) tende spontaneamente a diffondere da un corpo all'altro

l'inverso di trasformazioni spontanee, pur essendo compatibile con il I Principio, è impossibile.

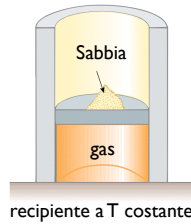
2

## Processi reversibili e irreversibili

Una trasformazione si dice reversibile se avviene attraverso una successione di stati di equilibrio e in assenza di effetti dissipativi (ad es. attrito)

Se una trasformazione avviene in maniera reversibile, lo stato iniziale del sistema può essere ripristinato senza effetti osservabili sul sistema e sull'ambiente

Le trasformazioni naturali sono sempre irreversibili. Le trasformazioni completamente reversibili non sono realizzabili, ma si può tendere alla reversibilità (ad es. lenta compressione di un gas facendo in modo che la pressione esterna sia sempre praticamente uguale alla pressione del gas)



Uno scambio di calore può tendere alla reversibilità se i due corpi che scambiano calore sono praticamente alla stessa temperatura.

Una macchina reversibile può lavorare in un senso o nell'altro allo stesso modo: motore o pompa di calore

3

## Il Lavoro Perso

Consideriamo una trasformazione reale che porti un sistema da uno stato iniziale a uno finale

I Principio della Termodinamica:  $\Delta U = Q + W$

Se gli stessi stati iniziale e finale vengono collegati da una trasformazione reversibile:  $\Delta U = Q_{rev} + W_{rev}$

Facendo la differenza fra le due equazioni ( $\Delta U$  è la stessa perchè  $U$  è una funzione di stato) si ottiene

$$Q_{rev} = Q - W_{rev} + W = Q + W_{perso}$$

$W_{perso} = -W_{rev} + W$  è sempre positivo (o nullo se la trasformazione è reversibile)

Questa osservazione sul lavoro perso è un possibile enunciato del

**II Principio della Termodinamica**

4

## Lavoro Perso

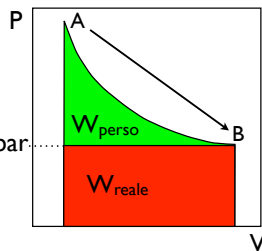
Consideriamo l'espansione di un gas ideale, improvvisa, contro l'ambiente che si trova a 1 bar. Il lavoro compiuto dal sistema è

$W_{reale} = -P\Delta V$  (negativo perchè compiuto dal sistema). Il suo valore assoluto è rappresentato dall'area rossa sul diagramma

Se la stessa espansione viene fatta avvenire a  $T = costante$  e in modo tale che la pressione esterna sia sempre uguale a quella del gas. In questo caso il lavoro compiuto è  $W_{rev} = -\int P dV$

Il suo valore assoluto è l'area sottesa all'iperbole  $PV = cost.$

Il lavoro perso è rappresentato dall'area in verde, ed è positivo



dire che  $W_{perso} > 0$  vuol dire che:  
 se  $W > 0$  (devo fornire lavoro) allora  $W > W_{rev}$   
 se  $W < 0$  (ricavo lavoro) allora  $|W| < |W_{rev}|$

5

## L'Entropia

Esiste una funzione di stato detta *entropia* tale che la sua variazione durante una trasformazione è uguale alla quantità di calore che verrebbe scambiata se la trasformazione fosse reversibile, diviso per la temperatura alla quale tale calore viene scambiato

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

dalla definizione di lavoro perso deriva che durante una qualunque trasformazione  $dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta W_{perso}}{T}$

Un sistema isolato evolve verso un aumento di entropia:

$$dS = \frac{\delta W_{perso}}{T} \geq 0$$

6

## L'Entropia

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\delta W_{perso}}{T} \geq \frac{\delta Q}{T}$$

La variazione di entropia durante una qualunque trasformazione è sempre maggiore o uguale al rapporto  $Q/T$  (il segno di uguaglianza vale solo per le trasformazioni reversibili)

Questa osservazione sull'entropia è un possibile enunciato del **II Principio della Termodinamica**

Il Primo Principio della Termodinamica può essere riscritto considerando l'entropia e il lavoro perso

$$dU = \delta Q - PdV = TdS - PdV - W_{perso} \leq TdS - PdV$$

il segno di uguaglianza vale solo per i processi reversibili (o fra processi che evolvono fra stati di equilibrio)

7

## Enunciati del II Principio (1850)

**enunciato di Clausius** è impossibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui unico risultato sia quello di far passare il calore da un corpo freddo a un corpo caldo

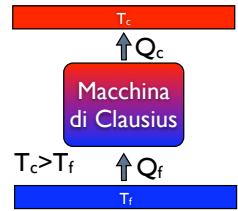
dal primo principio (dovendo essere l'energia interna costante)

$$Q_c = Q_f = Q$$

dovendo essere anche l'entropia costante

$$Q \frac{T_c - T_f}{T_c T_f} + \frac{W_{perso}}{T} = 0$$

che è impossibile perchè entrambi i termini sono positivi



8

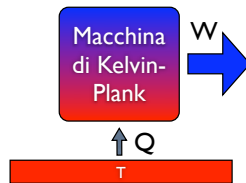
## Enunciati del II Principio (1850)

**enunciato di Kelvin-Planck** è impossibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui unico risultato sia quello di prelevare calore da un'unica sorgente e trasformarlo integralmente in lavoro

dovendo essere l'entropia costante

$$\frac{Q}{T} + \frac{W_{perso}}{T} = 0$$

che è impossibile perchè entrambi i termini sono positivi



9

## calcolo della variazione di Entropia

$dS = \frac{dH}{T} - \frac{VdP}{T}$  Per ogni trasformazione che evolve fra stati di equilibrio

Per un gas ideale  $dS = \frac{C_p}{T} dT - \frac{R}{P} dP$

Per liquidi e solidi  $dS \cong \frac{C_p}{T} dT$

durante una trasformazione a pressione costante (senza passaggio di stato)  $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = C_{pms} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$

$C_{pms} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT}{\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)}$  è il  $C_p$  medio entropico calcolato fra  $T_1$  e  $T_2$

10

## calcolo della variazione di Entropia

$dS = \frac{dH}{T} - \frac{VdP}{T}$  Per ogni trasformazione che evolve fra stati di equilibrio

durante una trasformazione a temperatura e pressione costante (ad es. reazione chimica o passaggio di stato)

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

Il 2° Principio consente di determinare variazioni di entropia ma non il suo valore assoluto

11

## Il Terzo Principio della Termodinamica

Il 2° Principio consente di determinare variazioni di entropia ma non il suo valore assoluto

I valori assoluti dell'entropia sono determinati secondo il 3° principio: l'entropia di cristalli senza difetti di sostanze pure si annulla allo zero assoluto (0K)

12

## L'Energia libera di Gibbs (G)

è definita dalla relazione  $G=H-TS$

$$\text{a } T=\text{costante} \quad \Delta G=\Delta H-T\Delta S$$

dalla combinazione di I e II Principio si ottiene:

$$dU=\delta Q-PdV=TdS-PdV-W_{\text{perso}}$$

$$dH-VdP-TdS=-W_{\text{perso}}\leq 0$$

$$dG=VdP-SdT-W_{\text{perso}}\leq 0$$

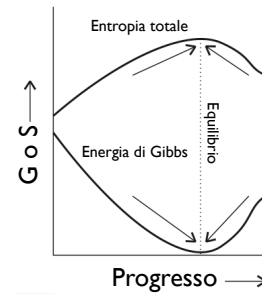
$$\text{a } P \text{ e } T \text{ costante } dG\leq 0$$

$dG=0$  durante trasf. reversibili o che evolvano fra stati di equilibrio

13

## L'Energia libera di Gibbs (G)

Un sistema a T e P costante evolve verso una diminuzione dell'energia libera di Gibbs e raggiungerà l'equilibrio in un minimo di G



14