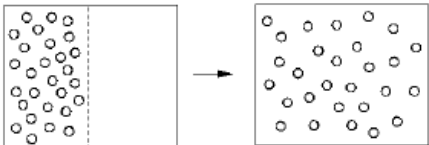
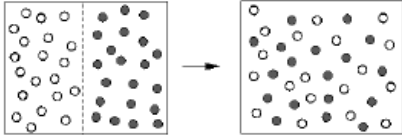
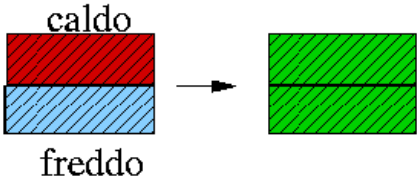
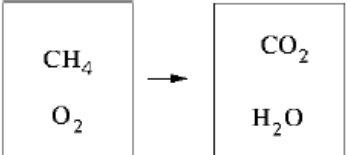


Secondo Principio della Termodinamica

Problema: in che modo si puo' prevedere se un processo è spontaneo e quale è la direzione di un **processo spontaneo** ?

- Un processo spontaneo è un processo che avviene senza che ci sia bisogno di lavoro per farlo avvenire. Avviene naturalmente
- I processi spontanei possono avvenire in un senso, ma non nel senso opposto: **i processi spontanei sono sempre irreversibili**

<p>Un gas si espande nel vuoto. Prima del processo le molecole occupano solo una porzione del volume; dopo l'espansione il volume è uniformemente occupato dalle molecole.</p>	
<p>Miscelamento di due gas. Inizialmente i gas sono separati; dopo il processo entrambi i gas occupano tutto il volume.</p>	
<p>Un corpo caldo a contatto termico con un corpo freddo. Del calore fluisce dal corpo caldo a quello freddo fino a che la temperatura dei due corpi è uguale (equilibrio termico).</p>	
<p>Reazioni chimiche: metano a contatto con ossigeno molecolare dà luogo alla reazione di combustione. Dopo la reazione le due sostanze si sono trasformate in anidride carbonica e acqua.</p>	

Osservazione:

- il I principio della TD stabilisce che un sistema può modificare la sua energia interna attraverso scambi di calore e lavoro con l'ambiente. Per un sistema isolato l'energia interna è costante
- la variazione di energia interna non può essere utilizzata per stabilire se un **processo è spontaneo**, cioè se avviene in una certa direzione, senza interventi esterni, e mai nella direzione opposta.

Vedremo che il II principio della TD fornisce un criterio per determinare se un processo è spontaneo attraverso la definizione di una nuova funzione di stato

In che modo si può prevedere qual è la direzione di un processo spontaneo?

La TD individua una **nuova funzione di stato** la cui variazione consente di riconoscere se ***un processo è spontaneo***

Questa nuova funzione di stato è l'ENTROPIA, S.

Da tutte le osservazioni sperimentali si deduce che **un processo avviene naturalmente come risultato di un aumento complessivo del disordine** del sistema.

L' Entropia è spesso indicata come misura del *disordine* di un sistema: Maggior disordine, maggior entropia e viceversa.

// Il principio della termodinamica assegna all'entropia il compito di identificare quando un *processo è spontaneo*

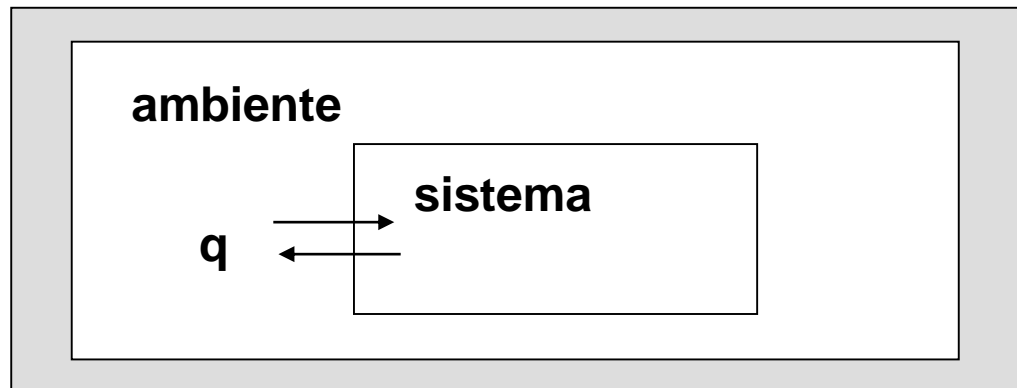
Il Secondo Principio può essere espresso in funzione dell'entropia:

"In una trasformazione spontanea l'Entropia di un sistema isolato aumenta. "

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

ΔS_{TOT} : entropia totale del sistema e del suo ambiente

SISTEMA ISOLATO



Definizione di entropia

Se un sistema scambia una quantità infinitesima di calore dq_{rev} con il suo ambiente attraverso un processo reversibile alla temperatura T , il differenziale dq_{rev}/T rappresenta la variazione di entropia

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

dq_{rev}/T è un differenziale esatto

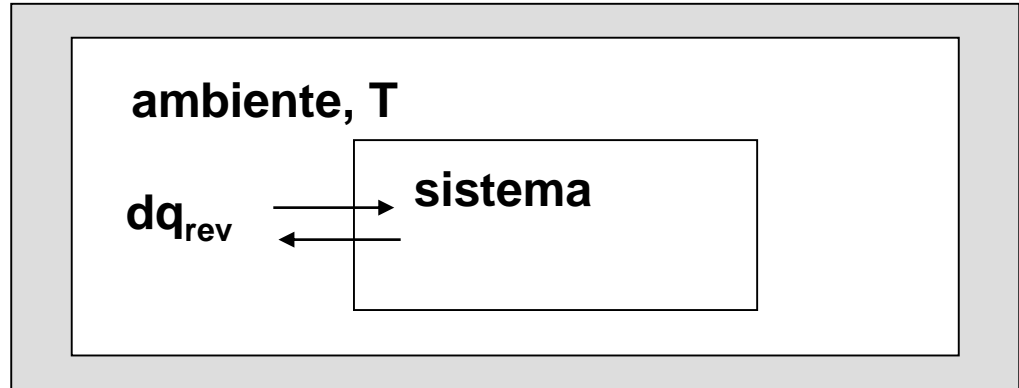
$$\Delta S_{sis} = S_f - S_i = \int \frac{dq_{rev}}{T}$$

dimensioni di S : J / K

L'entropia è associata al flusso di calore in quanto tale calore contribuisce a rendere più disordinato il sistema verso cui fluisce.

Per il secondo principio della TD

SISTEMA ISOLATO



per un **processo spontaneo** in un **sistema isolato** la variazione totale di entropia (somma della variazione di entropia del sistema e di quella dell'ambiente) è sempre positiva

$$dS_{\text{tot}} = dS_{\text{amb}} + dS_{\text{sis}} > 0$$

o in termini finiti

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{amb}} + \Delta S_{\text{sis}} > 0$$

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$$

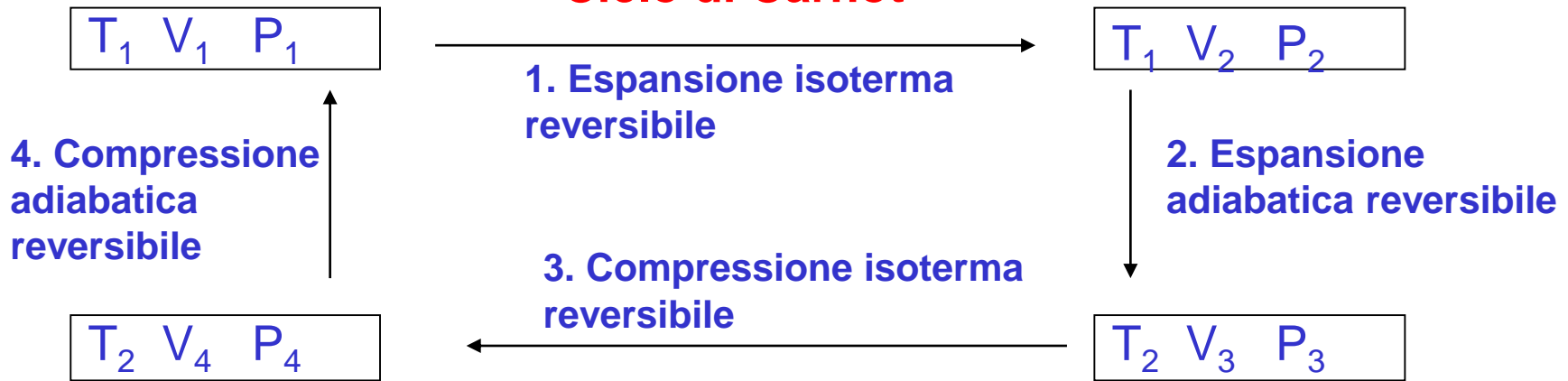
Verifichiamo che la definizione $dS = \frac{dq_{rev}}{T}$ equivale a stabilire che S è una proprietà di stato

Consideriamo ***un gas ideale*** sottoposto ad un **processo ciclico** (in cui la variaz. di una proprietà di stato = 0) di espansioni compressioni (Ciclo di Carnot).

CICLO: processo ciclico, in cui lo stato finale e lo stato iniziale coincidono. La variazione di una proprietà di stato in un ciclo è uguale a zero.

Durante ogni step del ciclo di Carnot valutiamo il calore e il lavoro scambiati

Ciclo di Carnot



1. **Espansione isoterma** da V_1 a V_2 : $\Delta U = 0$ processo isoterma, gas ideale, $q = -w$

$$w_1 = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1},$$

$$q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$q_1 > 0$, calore assorbito ; $w_1, < 0$ ($V_2 > V_1$)

2. **Espansione adiabatica** da V_2 a V_3 : nel processo T diminuisce da T_1 a T_2 , $q=0$, $\Delta U = w$

$$q_2 = 0 \quad \text{NB} \quad w_2 = \Delta U = C_v(T_2 - T_1) \quad w_2 < 0, \text{ lavoro fatto dal gas;}$$

3. **Compressione isoterma** da V_3 a V_4 : $\Delta U = 0$, $q = -w$

$$w_3 = -nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3},$$

$$q_3 = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$q_3 < 0$, calore ceduto; $w_3 > 0$ ($V_4 < V_3$);

4. **Compressione adiabatica** da V_4 a V_1 : nel processo T aumenta da T_2 a T_1 , $q=0$, $\Delta U = w$

$$q_4 = 0$$

$$\text{NB} \quad w_4 = \Delta U = C_v(T_1 - T_2) \quad w_4 > 0; \text{ lavoro fatto sull gas}$$

Risultati del ciclo (gli stati i ed f sono gli stessi)

- ΔU (ciclo)=0 (U e' una funzione di stato)

- q (ciclo) = $q_1 + q_2 + q_3 + q_4$ $q_{TOT} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$

Questa relazione contiene molte variabili : poco pratica!

Troviamo una relazione tra V_1 , V_2 , V_3 e V_4

Utilizzando relazioni tra V e T si dimostra che nei 2 step adiabatici reversibili $\frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_4} \rightarrow \boxed{\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}}$

\longrightarrow $q_{TOT} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$ $q_{tot} \neq 0$ poichè $T_1 \neq T_2$

Nel processo ciclico che abbiamo esaminato $\Delta U = 0$, ma **calore e lavoro scambiati sono $\neq 0$** (q e w non sono funzioni di stato)

Se esaminiamo il rapporto q/T pero' si trova che

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = \frac{nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}{T_1} + \frac{-nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}}{T_2} = 0$$

$$\sum_i \frac{q_i}{T_i} = 0$$

Se si pone $\Delta S_1 = \frac{q_1}{T_1}$ e $\Delta S_2 = \frac{q_2}{T_2}$

allora

$$\Delta S_{\text{ciclo}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$$

la variazione di S è zero in un processo ciclico : $\sum_i \frac{q_i}{T_i} = \sum_i \Delta S_i = 0$

La variazione di S in un ciclo e' zero $\Rightarrow S$ e' una funzione di stato

Calcolo della variazione di entropia per processi caratteristici

$$dS = dq_{rev}/T$$

Per calcolare la variazione di entropia di un processo, **troviamo un cammino reversibile** tra lo stato *i* e quello *f*, e calcoliamo l'integrale (anche se il processo che vogliamo studiare e' irreversibile!)

1. Variazione di S con T (riscaldamento/raffreddamento)

Quando si innalza la temperatura di un sistema da T_1 a T_2 , anche la sua entropia aumenta.

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

$$\Delta S_{sis} = S_2 - S_1 = \int \frac{dq_{rev}}{T}$$

Per usare questa relazione è necessario sapere in che modo il calore viene trasferito

► riscaldamento a P costante

$$dq_{rev} = dH \quad \text{con } dH = C_P dT$$

si ottiene

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT$$

► riscaldamento a V costante

$$dq_{REV} = dU \quad \text{con } dU = C_V dT$$

si ottiene

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dq_{rev}}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT$$

2. Variazione di S in processi a T costante (Isotermi)

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

- dal I principio $dq_{rev} = dU + PdV$

- divido per T (che è costante)

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV$$

- integrando tra lo stato *i* e lo stato *f*

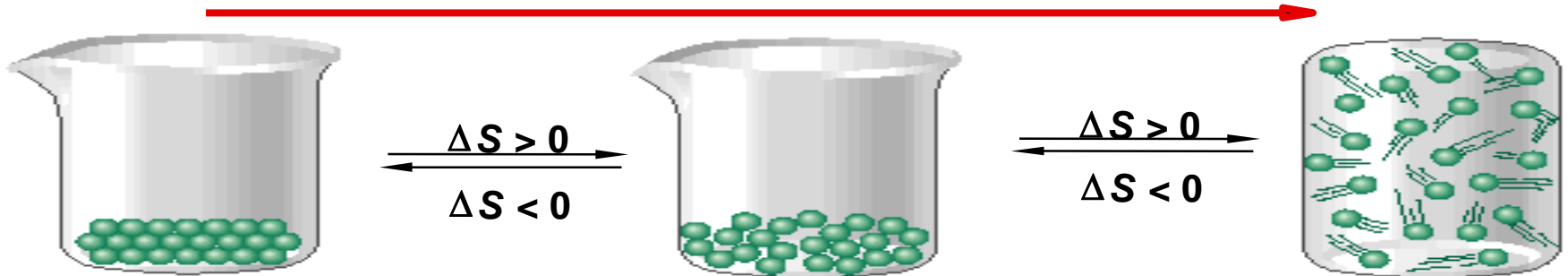
$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T} + \int_i^f \frac{P}{T} dV$$

- per un gas ideale $\Delta U=0$ a T costante e $P/T=nR/V$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

3. Variazione di S per transizioni di fase

Entropia crescente



Solido Cristallino

Liquido

Gas

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

$$\Delta S_{trf} = S_f - S_i$$

$$\Delta S_{vap} = S(g) - S(l),$$

$$\Delta S_{fus} = S(l) - S(s)$$

Per una transizione di fase, la variazione di entropia può essere facilmente calcolata, ricordando che la temperatura T_{trf} rimane costante

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T_{trf}} = \frac{1}{T_{trf}} \int_i^f dq_{rev}$$

dq_{rev} = calore traferito durante la transizione di fase

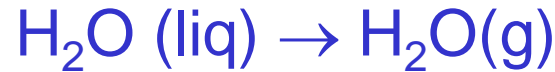
$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T_{trf}} = \frac{1}{T_{trf}} \int_i^f dq_{rev}$$

Generalmente la transizione di fase avviene a P

cost $\Rightarrow dq_{rev} = dH_{trs}$

$$\Delta S_{trf} = \Delta H_{trf} / T_{trf}$$

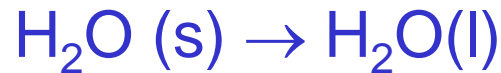
• **vaporizzazione**



$$\Delta H_{vap} = +40,7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{vap} = 40.7 \text{ kJ mol}^{-1} / 373.15 \text{ K} = 109 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

• **fusione**



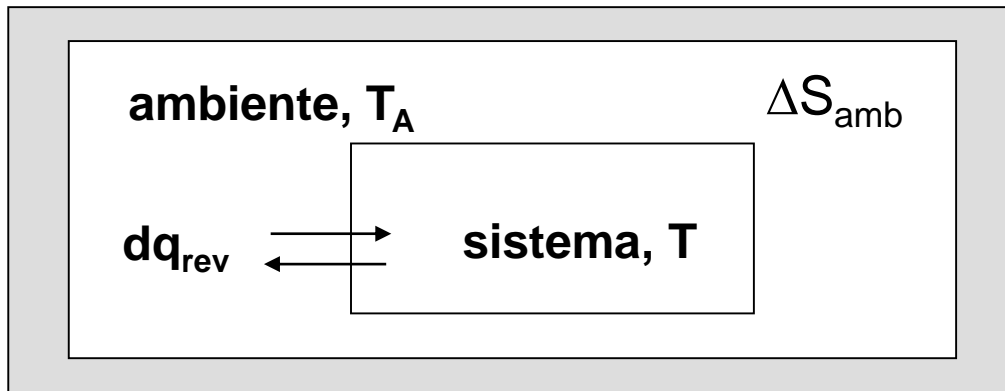
$$\Delta H_{fus} = +6.01 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{fus} = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1} / 273 \text{ K} = 22.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{vap} > \Delta S_{fus}$$

Critero di spontaneità ed equilibrio per un processo in un sistema isolato

Per applicare il secondo principio come criterio di spontaneità di un processo in un sistema isolato ($\Delta S_{TOT} > 0$), è necessario considerare la variazione di entropia sia del sistema che dell'ambiente



$$T_A = \text{temp. ambiente}$$
$$T = \text{temp. sistema}$$
$$dS_{\text{sis}} = dq_{\text{rev}}/T$$

La variazione totale di entropia quindi è

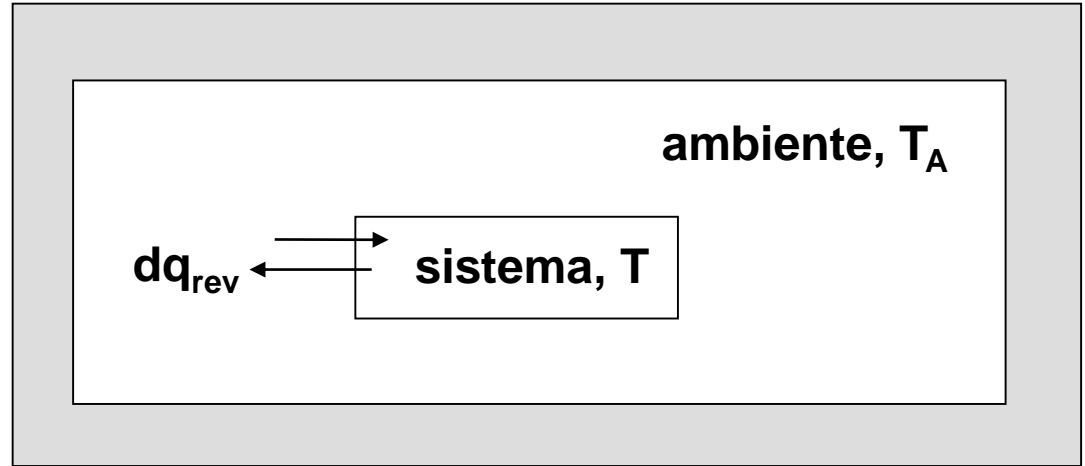
$$\Delta S_{\text{tot}} = \int \frac{dq_{\text{rev}}}{T} + \Delta S_{\text{amb}}$$

Consideriamo due casi:

- Il processo avviene irreversibilmente
- Il processo avviene reversibilmente

1. Processo irreversibile ($T \neq T_A$)

Sia la temperatura del sistema (T) diversa da quella dell'ambiente (T_A) (Sis e Amb non sono all'equilibrio termico)



$T \neq T_A$

Il calore fluirà *spontaneamente* dalla parte calda a quella fredda finchè $T=T_A$ (**processo spontaneo**)

$$dS_{TOT} = \left(\frac{dq_{rev}}{T} \right)_{sis} + \left(\frac{-dq_{rev}}{T_A} \right)_{amb} = dq_{rev} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A} \right)$$

\downarrow dS_{sis} \downarrow dS_{amb}

Questa relazione fornisce il segno di dS_{TOT} a seconda dei valori di T e T_A

$$dS_{TOT} = dq_{rev} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A} \right)$$

Caso 1.

$T_A > T$: l'ambiente è più caldo del sistema

$$dS_{TOT} = dq_{rev} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A} \right) \quad \begin{array}{l} 1/T > 1/T_A, dq_{rev} > 0 \\ \Rightarrow \quad \mathbf{dS_{tot} > 0} \end{array}$$

Caso 2.

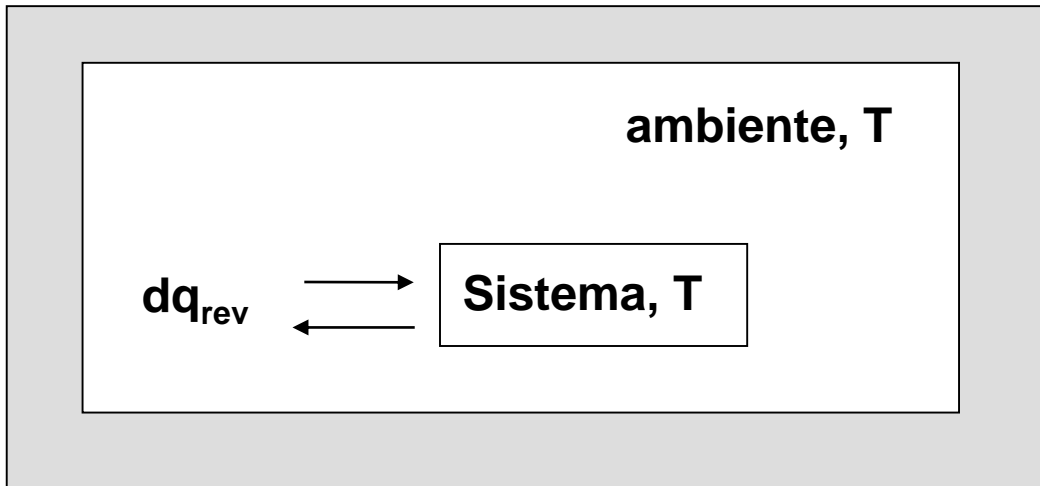
$T > T_A$: l'ambiente è più freddo del sistema

$$dS_{TOT} = dq_{rev} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A} \right) \quad \begin{array}{l} 1/T < 1/T_A, dq_{rev} < 0 \\ \Rightarrow \quad \mathbf{dS_{tot} > 0} \end{array}$$

$$\mathbf{\Delta S_{tot} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{amb} > 0}$$

La variazione di entropia per un **processo spontaneo** in un **sistema isolato** è sempre **positiva**

2. Processo reversibile ($T = T_A$)



Scambio reversibile di calore tra Sis e Amb



sistema ed ambiente sono alla stessa T

$$T = T_A$$

$$dS_{TOT} = dq_{rev} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T} \right) = 0$$

$$\Delta S_{TOT} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{amb} = 0$$

La variazione di entropia per un **processo reversibile** in un **sistema isolato** è sempre **zero**

Riassumendo, il criterio di spontaneità ed equilibrio di un processo che avviene in un sistema isolato è espresso dalla relazione

$$dS_{TOT} = dS_{sis} + dS_{amb} \geq 0$$

$$\Delta S_{TOT} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{amb} \geq 0$$

In un sistema isolato l'entropia **aumenta durante un processo irreversibile** e **rimane costante in un processo reversibile**

S è una proprietà fondamentale per discutere il **verso** di una **trasformazione spontanea**, ma per utilizzarla abbiamo bisogno di analizzare la sua variazione sia nel sistema che nell'ambiente.

Ci interessa trovare un criterio di spontaneità che coinvolge il solo sistema

Consideriamo un **sistema in equilibrio termico con il suo ambiente alla temperatura T**.

Quando ha luogo un processo nel sistema, si ha trasferimento di una quantità inf-ma di calore dq tra *sist* e *amb*

$$dq_{sis} = -dq_{amb}$$

per il II principio $dS_{sis} + dS_{amb} \geq 0$

$$dS_{sis} - \frac{dq_{sis}}{T} \geq 0 \quad \longleftarrow \text{a T costante il criterio di spontaneità si può scrivere con grandezze riferite al solo sistema}$$

Se inoltre il processo avviene :

1) a P costante : **$dq = dH$**


a T, P costanti $\longrightarrow dS - \frac{dH}{T} \geq 0$

2) a V costante : **$dq = dU$**


a T, V costanti $\longrightarrow dS - \frac{dU}{T} \geq 0$

criterio di spontaneità riferito solo a funzioni di stato del solo sistema :

**Processo
a V, T costanti**


$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0$$

**Processo
a P, T costanti**


$$dS - \frac{dH}{T} \geq 0$$