

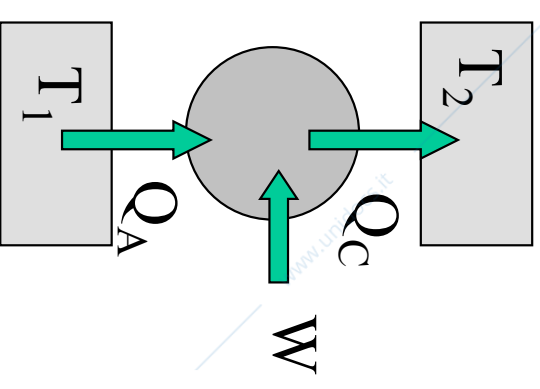
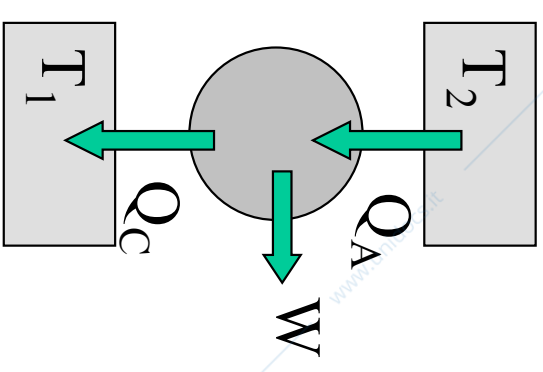
TERMODINAMICA

C) Secondo principio della termodinamica

1 – Enunciati del secondo principio della termodinamica

Il primo principio della termodinamica non pone limiti alle trasformazioni di energia da una forma all'altra. Sperimentalmente si vede che, mentre è sempre possibile trasformare lavoro in calore, la trasformazione di calore in lavoro è limitata, indipendentemente dal primo principio. Per esempio nel ciclo di Carnot, il calore assorbito dalla sorgente a temperatura maggiore viene in parte convertito in lavoro, in parte ceduto alla sorgente a temperatura inferiore.

Inoltre, il calore non passa mai spontaneamente dal corpo freddo al corpo caldo. Questo passaggio è possibile (macchina frigorifera) ma deve essere eseguito un lavoro sulla sostanza che compie il ciclo.



Il secondo principio della termodinamica tiene conto di queste impossibilità sperimentali:

Enunciato di Kelvin-Planck

E' impossibile realizzare un processo che abbia come unico risultato la trasformazione in lavoro del calore fornito da una sorgente a temperatura uniforme.

Enunciato di Clausius

E' impossibile realizzare un processo che abbia come unico risultato il trasferimento di una quantità di calore da un corpo ad un altro a temperatura maggiore.

Conseguenza immediata:

in un processo ciclico per produrre lavoro sono necessarie sempre almeno due sorgenti \Rightarrow calore ceduto (Q_C) $\neq 0 \Rightarrow$ rendimento (η) < 1 .

Ciclo monoterme → processo ciclico che si svolge utilizzando una sola sorgente

per non violare l' enunciato di Kelvin-Planck deve valere:

$$Q \leq 0, \quad W \leq 0$$

In un ciclo monoterme:

- 1) o viene assorbito lavoro W dall' esterno ($W < 0$) e si cede calore Q alla sorgente ($Q < 0$): $Q = W$
- 2) o non si hanno scambi energetici: $Q = 0$, $W = 0$

Gli enunciati di Kelvin-Planck e di Clausius sono strettamente connessi:



se fosse possibile realizzare uno dei processi proibiti sarebbe possibile realizzare anche l'altro.

A) Ipotizziamo un processo ciclico (1) che trasformi tutto il calore assorbito Q_A (>0) dalla sorgente a $T=T_2$ in lavoro W (>0), $Q_A=W$, violando il principio di K.-P.

Il lavoro W è utilizzato nel processo ciclico (2) per far funzionare una macchina frigorifera che assorbe il calore Q_1 (>0) dalla sorgente a $T=T_1$ ($<T_2$) e cede il calore Q_2 (<0) alla sorgente a $T=T_2$.

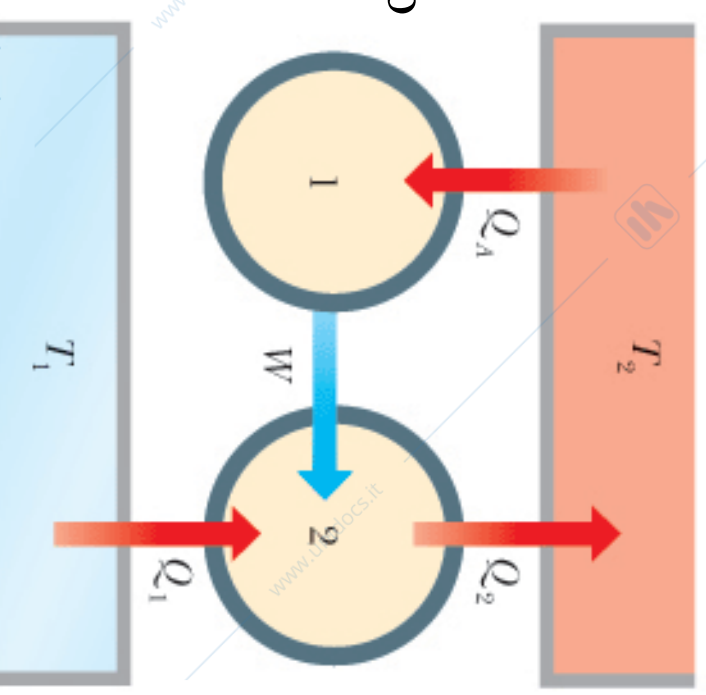
Il bilancio della macchina (2) è: $Q_1 + Q_2 = W$ (<0) = $-W$ con $|Q_2| > Q_1$

La macchina complessiva (1) + (2) assorbe il calore: Q_1 (>0) a $T=T_1$

e scambia il calore: $Q_A + Q_2 = W + Q_2 = -Q_1$ (<0) a $T=T_2$

Il bilancio totale è: $Q_1 + Q_A + Q_2 = Q_1 - Q_1 = W_{tot} = 0$

L'unico risultato sarebbe il passaggio spontaneo (senza necessità di lavoro applicato al sistema) dalla sorgente a temperatura bassa a quella a temperatura alta, violando il principio di Clausius



B) Ipotizziamo un processo ciclico (1) per realizzare un macchina frigorifera che assorba il calore $-Q(>0)$ dalla sorgente fredda a $T=T_1$ e ceda il calore $Q(<0)$ alla sorgente calda a $T=T_2$ senza lavoro esterno, violando il principio di Clausius.

La macchina termica (2) invece assorbe il calore $Q_2(>0)$ dalla sorgente calda a $T=T_2$, cede il calore $Q_1(<0)$ alla sorgente fredda a $T=T_1$ compiendo il lavoro $W(>0)$, con $Q_2 > |Q_1|$.

Facciamo in modo che $Q_1=Q(<0)$, in modo da cedere alla sorgente a $T=T_1$ lo stesso calore assorbito dalla macchina (1).

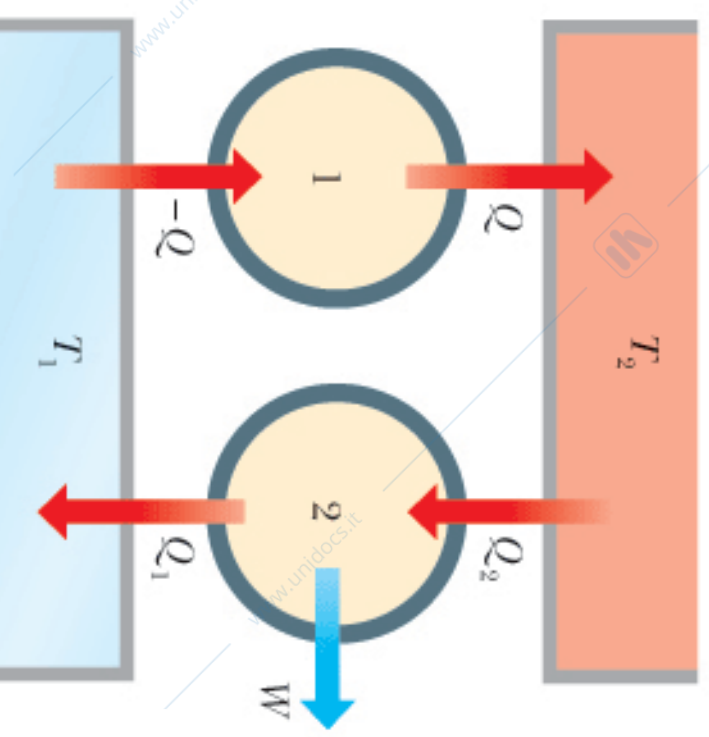
Consideriamo il bilancio totale della macchina totale (1)+(2), essa scambia il calore:

$$Q+(-Q)+Q_2+Q_1 = Q_2+Q_1 = Q_2+Q > 0$$

e quindi:

$$Q_2+Q = W > 0$$

L'unico risultato ottenuto è la trasformazione integrale in lavoro $W(>0)$ del calore assorbito ($Q_2+Q>0$) dalla unica sorgente a $T=T_2$, violando il principio di K.-P.



2 – Reversibilità e irreversibilità

a) Trasformazioni reversibili:

Quando viene compiuta una trasformazione reversibile da uno stato A ad uno stato B, con scambio di calore Q_{AB} e lavoro W_{AB} tra il sistema e l'ambiente, è sempre possibile ripercorrerla al contrario, scambiando le quantità $-Q_{AB}$ e $-W_{AB}$: alla fine sistema ed ambiente sono ritornati ai rispettivi stati iniziali (lo scambio totale di calore e lavoro è nullo). In particolare, alla fine di in un ciclo reversibile il sistema torna sempre allo stato iniziale, ma l'ambiente ha subito una modifica perché, per esempio, ha ceduto calore e assorbito lavoro. Percorrendo il ciclo in senso inverso gli scambi energetici dell'ambiente sono uguali ed opposti ed esso ritorna nello stato iniziale.

⇒ Una trasformazione reversibile non comporta alterazioni permanenti, nel senso che è sempre possibile riportare nei rispettivi stati iniziali il sistema e l'ambiente che con esso interagisce.

b) Trasformazioni irreversibili

In una trasformazione irreversibile non è più possibile ritornare allo stato di partenza senza modificare l'ambiente. Il sistema può essere riportato allo stato iniziale attraverso altre trasformazioni, ma l'ambiente subisce una modifica irreversibile.

Esempio: passaggio di calore tra due corpi a contatto termico che presentano inizialmente una differenza di temperatura. Alla fine si raggiunge l'equilibrio termico, senza produzione di lavoro, ma per ritornare alla situazione iniziale bisogna fornire lavoro dall'esterno utilizzando una macchina frigorifera.

Nella pratica tutte le trasformazioni che avvengono in natura contengono fattori di irreversibilità. La rappresentazione di un fenomeno reale con una trasformazione reversibile costituisce un'idealizzazione del processo che permette di eseguire calcoli altrimenti impossibili e avere stime sulle grandezze in gioco (sotto forma di limiti superiori)

3 – Teorema di Carnot

Il secondo principio è stato enunciato sulla base di due impossibilità, ma senza una esplicita espressione matematica.

Il teorema di Carnot fissa la massima percentuale di calore assorbito da una macchina termica che può essere trasformata in lavoro e afferma che *tutte le macchine reversibili che lavorano tra le stesse sorgenti di calore a $T = T_1$ e $T = T_2$ hanno lo stesso rendimento; qualsiasi altra macchina che lavori tra le stesse sorgenti non può avere rendimento maggiore. Il risultato è indipendente dal particolare sistema che compie il ciclo.*

In precedenza si è visto il ciclo di Carnot a gas ideale descritto da una macchina termica reversibile opera tra due sorgenti di calore a $T = T_1$ e $T = T_2$ con $T_2 > T_1$, il cui rendimento è:

$$\eta = 1 + \frac{Q_C}{Q_A} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Dal teorema di Carnot \Rightarrow tale valore rappresenta il rendimento di tutte le macchine reversibili che lavorano tra le stesse due sorgenti di calore.

⇒ Dalla formula del rendimento si ottiene che:

$$\frac{Q_C}{Q_A} = -\frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \boxed{\frac{Q_C}{T_1} + \frac{Q_A}{T_2} = 0}$$

⇒ Dato che tutte le macchine reali sono irreversibili, il rendimento di una macchina reale operante tra le due sorgenti di calore alle temperature T_1 e T_2 è minore di quello di una macchina reversibile operante tra le stesse sorgenti di calore

$$\Rightarrow \boxed{\eta_{reale} < \eta_{revers.} = 1 - \frac{T_1}{T_2}} \Rightarrow 1 + \frac{Q_C}{Q_A} < 1 - \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_C}{Q_A} < -\frac{T_1}{T_2}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{Q_C}{T_1} + \frac{Q_A}{T_2} < 0}$$

E se $\frac{Q_C}{T_1} + \frac{Q_A}{T_2} > 0$? ⇒ il ciclo termico ipotizzato NON è realizzabile

Consideriamo due macchine termiche X e R che lavorano tra le stesse 2 sorgenti di calore a $T=T_1$ (scambiando i calori Q_1 e Q_1') e $T=T_2 (>T_1)$ (scambiando i calori Q_2 e Q_2') e dimensionate in modo da produrre lo stesso lavoro W .
R è reversibile, su X non si fanno ipotesi.

$$\eta_X = \frac{W}{Q_2} \quad \text{e} \quad \eta_R = \frac{W}{Q_2'}$$

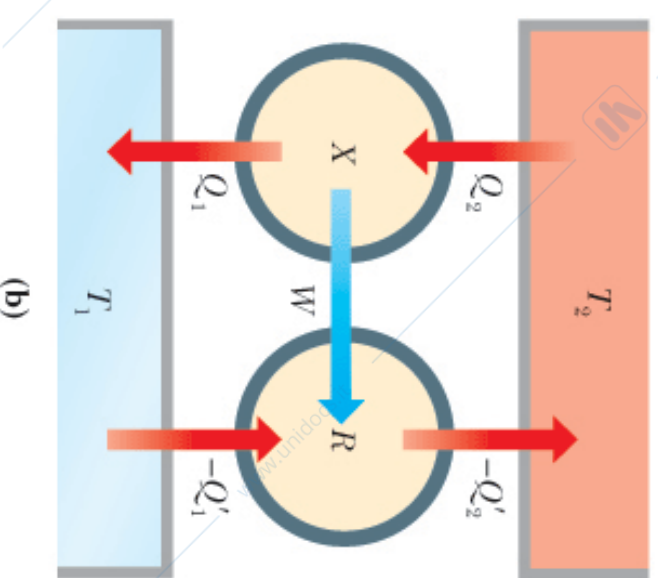
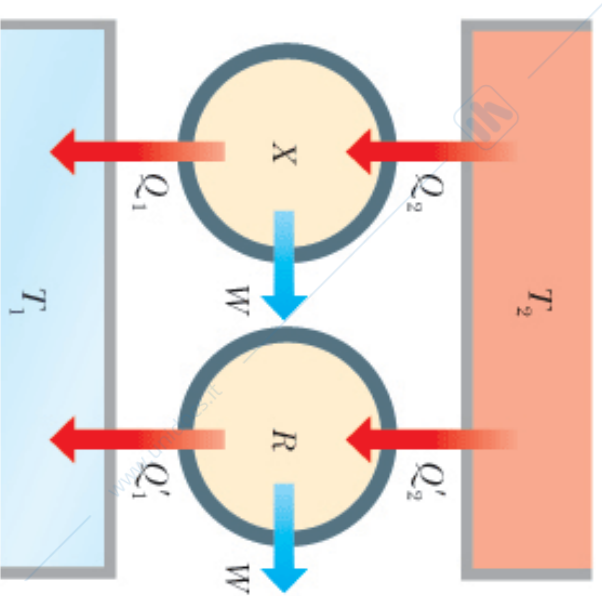
Dal I principio della termodinamica:

$$Q_1 + Q_2 = W \quad \text{e} \quad Q_1' + Q_2' = W \quad \Rightarrow \quad Q_1 - Q_1' = Q_2' - Q_2$$

Supponiamo che $\eta_X > \eta_R$ e costruiamo una macchina X+R in cui R funziona come macchina frigorifera assorbendo il calore $-Q_1'$ e cedendo il calore $-Q_2'$

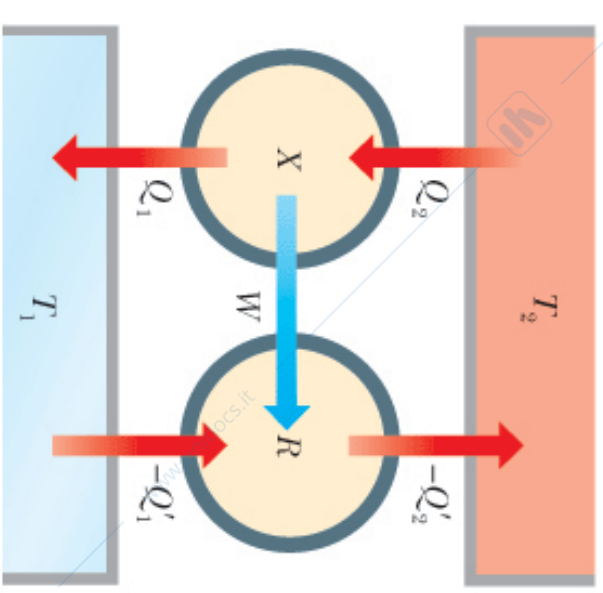
$$\eta_X > \eta_R \Rightarrow \frac{W}{Q_2} > \frac{W}{Q_2'} \Rightarrow Q_2 < Q_2' \Rightarrow Q_2 - Q_2' < 0$$

$$\Rightarrow Q_1 - Q_1' = Q_2' - Q_2 > 0$$



In totale la macchina X+R:

- 1) assorbe il calore $Q_A = Q_1 + (-Q'_1) > 0$ dalla sorgente a T_1
- 2) cede il calore $Q_C = Q_2 + (-Q'_2) < 0$ dalla sorgente a T_2
- 3) non viene scambiato lavoro W con l'esterno ma solo tra X e R



L'unico risultato alla fine di un ciclo è il passaggio di calore dalla sorgente fredda (T_1) alla sorgente calda (T_2) senza lavoro dall'esterno, violando l'enunciato di Clausius.

L'ipotesi di partenza è allora sbagliata $\Rightarrow \eta_x \leq \eta_R$

Se X è reversibile rifacciamo lo stesso discorso con X che lavora come macchina frigorifera e ipotizziamo che $\eta_x < \eta_R$: troveremmo che l'ipotesi di partenza è di nuovo sbagliata $\Rightarrow \eta_x \geq \eta_R$

Le due disuguaglianze sono compatibili solo se $\Rightarrow \eta_x = \eta_R$

4 – Teorema di Clausius

Il teorema di Clausius è una generalizzazione del teorema di Carnot a macchine termiche operanti con più sorgenti di calore.

Data una macchina termica M qualsiasi che scambia calore con n sorgenti:

$$\sum_1^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

dove Q_1, Q_2, \dots, Q_n sono i calori scambiati con le sorgenti a temperatura T_1, T_2, \dots, T_n . I calori sono positivi se assorbiti, negativi se ceduti.

Se lo scambio di calore avviene con una serie infinita di sorgenti, detto dQ il calore scambiato con la sorgente a temperatura T , si ha:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

dove l'integrale è esteso a tutto il ciclo descritto dalla macchina termica.

Il teorema di Clausius vale per una generica macchina termica.

In particolare:

Macchina reversibile $\Rightarrow \sum_1^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$ oppure $\oint \frac{dQ}{T} = 0$

Macchina irreversibile $\Rightarrow \sum_1^n \frac{Q_i}{T_i} < 0$ oppure $\oint \frac{dQ}{T} < 0$

E se $\sum_1^n \frac{Q_i}{T_i} > 0$ o $\oint \frac{dQ}{T} > 0$? \Rightarrow il ciclo termico ipotizzato
NON è realizzabile

La macchina M (qualsiasi) scambia calore con n sorgenti a temperatura $T_1, \dots, T_i, \dots, T_n$.

Immaginiamo di aggiungere n macchine reversibili

R_i funzionanti tra queste sorgenti e una sorgente

a temperatura T_0 : facciamo in modo che ciascuna

delle R_i scambi con la sorgente a T_i il calore

$-Q_i$ (opposto a quello scambiato con la stessa

sorgente dalla macchina M) e con la sorgente a T_0 il

calore Q_{0i} .

Applichiamo il Teorema di Carnot a ciascuna macchina

reversibile R_i : $-\frac{Q_i}{T_i} + \frac{Q_{0i}}{T_0} = 0 \Rightarrow \frac{Q_{0i}}{T_0} = \frac{Q_i}{T_i}$

$$-\frac{Q_i}{T_i} + \frac{Q_{0i}}{T_0} = 0 \Rightarrow \frac{Q_{0i}}{T_0} = \frac{Q_i}{T_i}$$

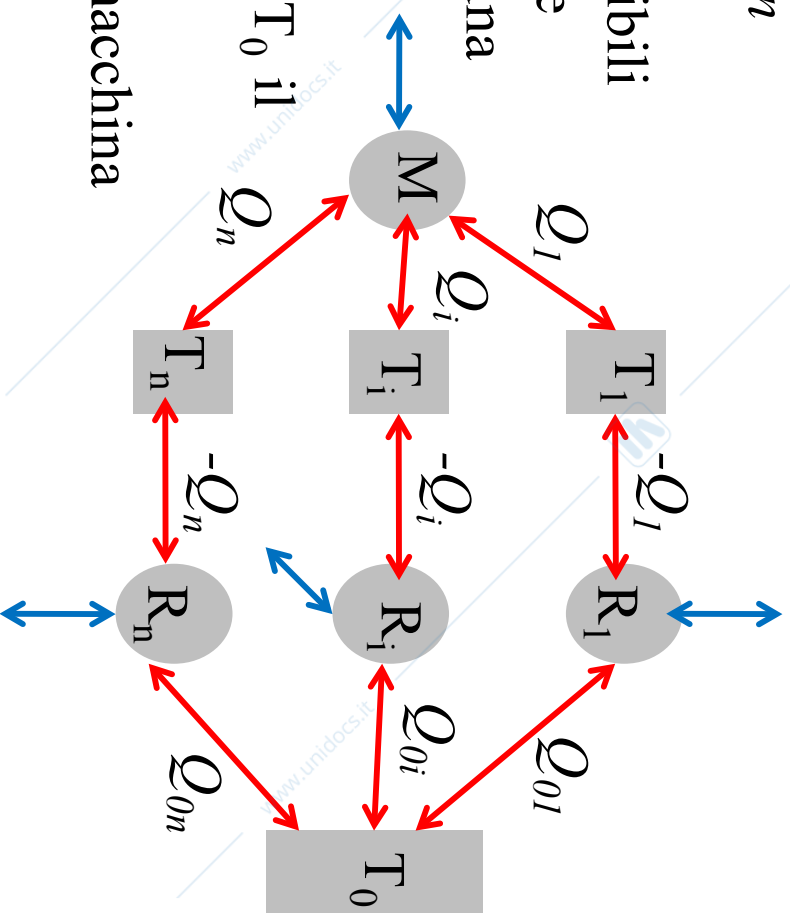
e sommando su tutte le macchine R_i :

$$\frac{1}{T_0} \sum_{i=1}^n Q_{0i} = \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}$$

Alla fine di un ciclo, ciascuna sorgente T_i ha scambiato il calore $Q_i + (-Q_i) = 0$.

La macchina complessiva ($M + R_1 + \dots + R_i + \dots + R_n$) compie una trasformazione

ciclica monoterma perché scambia calore solo con la sorgente a T_0 .



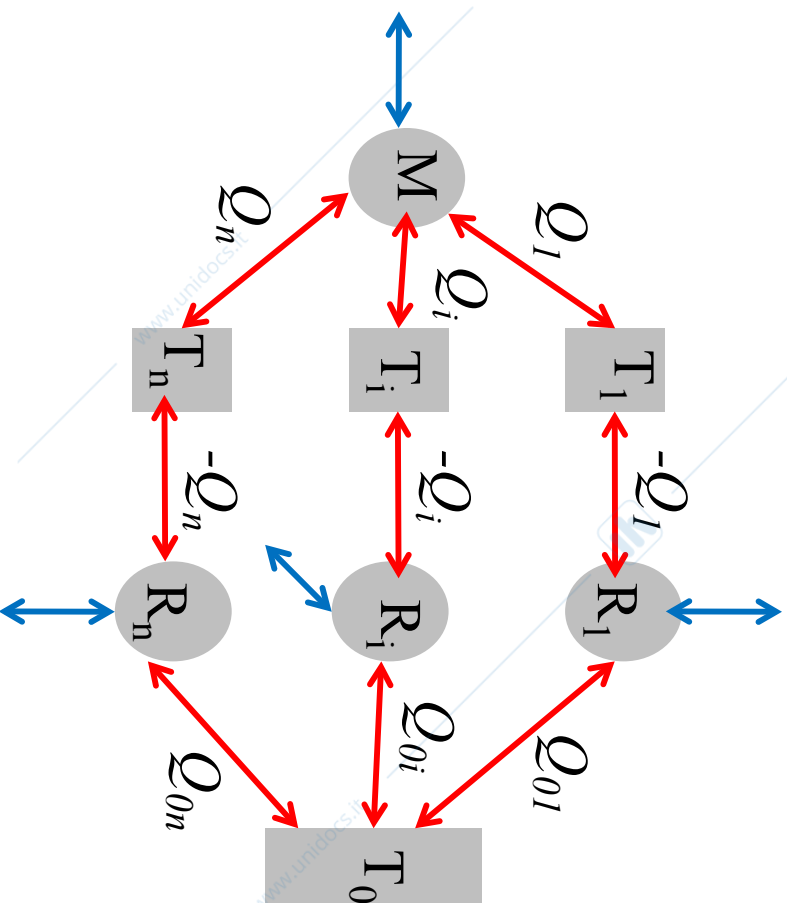
In un ciclo monotermo il calore totale Q scambiato deve essere ≤ 0

$$\sum_{i=1}^n Q_{0i} \leq 0$$

$$\frac{1}{T_0} \sum_{i=1}^n Q_{0i} = \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \Rightarrow \sum_{i=1}^n Q_{0i} = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}$$

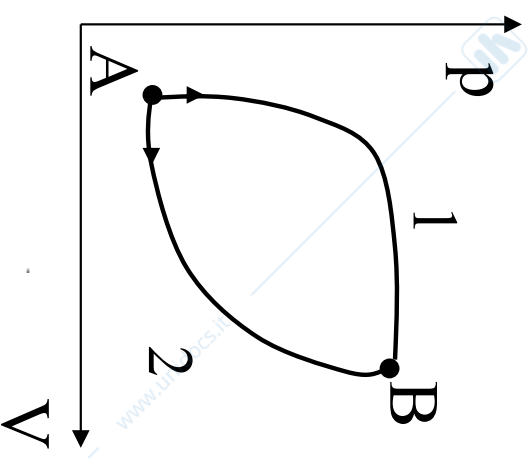
ma $T_0 > 0$ 

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$



5 – Entropia

Si considerino due stati termodinamici di equilibrio A e B. Le linee 1 e 2 identificano due trasformazioni reversibili tra i due stati. Consideriamo il ciclo formato dalla trasformazione (1) + la trasformazione (2) percorsa in senso inverso (-2). Si ha:



$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_1 + \int_B^A \left(\frac{dQ}{T} \right)_2 = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_1 - \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_2$$

Da cui:
$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_1 = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_2$$

Il valore dell'integrale $\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}}$, esteso ad una qualunque trasformazione reversibile che congiunge due stati di un sistema termodinamico, è sempre lo stesso.

Poiché l'integrale $\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev}$ dipende solo dallo stato di equilibrio iniziale

A e finale B e non dalla trasformazione reversibile percorsa, lo si può porre uguale alla variazione di una funzione dipendente solo dalle coordinate termodinamiche del sistema nei due stati \Rightarrow funzione di stato

$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev} = S_B - S_A = \Delta S \quad S \Rightarrow \mathbf{ENTROPIA}$$

Con riferimento ad una trasformazione reversibile infinitesima:

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev}$$

Proprietà dell'entropia:

- 1) L'entropia è definita a meno di una costante additiva arbitraria (come nel caso dell'energia potenziale nella meccanica).
- 2) L'entropia è una quantità additiva: dati due sistemi con entropia S_1 e S_2 , l'entropia complessiva è $S_1 + S_2 \Rightarrow$ l'entropia è una grandezza estensiva.
- 3) L'unità di misura dell'entropia è J/K.
- 4) Per il calcolo della variazione di entropia ΔS in una trasformazione irreversibile che collega lo stato termodinamico di equilibrio iniziale A e finale B basta scegliere una qualsiasi trasformazione reversibile che colleghi A con B e valutare ΔS per questa trasformazione.
- 5) La variazione di entropia non dipende dal tipo di trasformazione (reversibile o irreversibile), ma solo dagli stati iniziale e finale: la scelta della trasformazione reversibile da utilizzare è determinata solo dalla facilità del calcolo stesso.

- 6) In una trasformazione adiabatica reversibile, essendo il calore Q scambiato $\Rightarrow \Delta S = 0$.
- 7) In una trasformazione isoterma reversibile, essendo T costante e Q il calore scambiato, $\Rightarrow \Delta S = Q/T$.

- 8) Per qualsiasi trasformazione ciclica $\Delta S = 0$, essendo l'entropia un funzione di stato.

- 9) Consideriamo n moli di gas ideale che passano dallo stato A a quello B . Poichè $dQ = dU + dW$, con $dU = nc_v dT$ e $dW = p dV = (nRT/V)dV$:

$$S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev} = \int_A^B nc_v \frac{dT}{T} + \int_A^B nR \frac{dV}{V} = nc_v \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Se da A e B si può andare tramite un trasformazione reversibile

- a) isoterma: $S_B - S_A = nR \ln(V_B / V_A) = -nR \ln(p_B / p_A)$
- b) isocora: $S_B - S_A = nc_v \ln(T_B / T_A) = nc_v \ln(p_B / p_A)$
- c) isobara: $S_B - S_A = nc_p \ln(T_B / T_A) = nc_p \ln(V_B / V_A)$

10) Dal principio di Clausius per un ciclo irreversibile:

In particolare, consideriamo un ciclo irreversibile formato da una trasformazione (1) irreversibile e una trasformazione reversibile (2)

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0 \Rightarrow \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{1 \rightarrow \text{irr}} - \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{2 \rightarrow \text{rev}} < 0$$

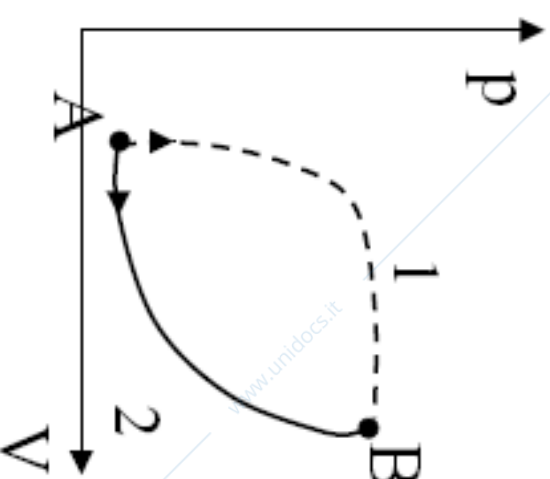
$$\Rightarrow S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} > \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{irr}}$$

Se il sistema è isolato termicamente ($dQ = 0$) $S_B - S_A \geq 0$ $S_B \geq S_A$

Principio di aumento dell'entropia:

l'entropia di un sistema termicamente isolato non può diminuire: essa aumenta se la trasformazione è irreversibile, resta costante solo se la trasformazione è reversibile

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$



Come sistema isolato termicamente consideriamo un universo termodinamico (= sistema + ambiente $\Rightarrow \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}}$)

- a) Trasformazione reversibile: $\Delta S_{\text{univ}} = 0$ ($\Rightarrow \Delta S_{\text{sist}} = -\Delta S_{\text{amb}}$)
 b) Trasformazione irreversibile: $\Delta S_{\text{univ}} > 0$ ($\Rightarrow \Delta S_{\text{sist}} \neq -\Delta S_{\text{amb}}$)

10a) L'irreversibilità è sempre accompagnata da un aumento di entropia dell'universo.

10b) Ogni processo naturale (\Rightarrow irreversibile) si svolge necessariamente nel verso che determina un aumento dell'entropia complessiva del sistema e del suo ambiente.

Diagrammi TS.

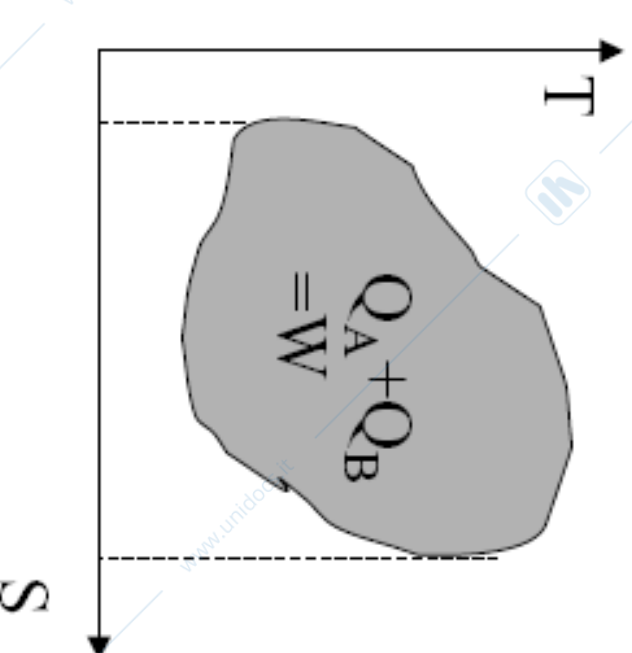
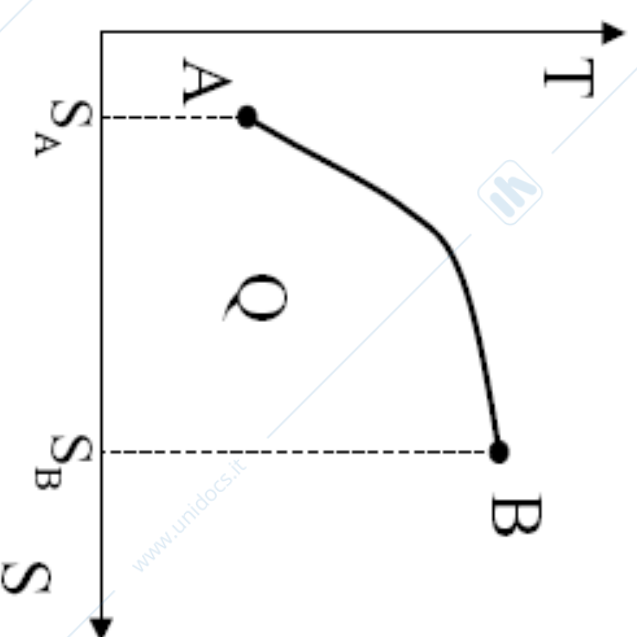
Nel piano (T,S) una trasformazione reversibile è rappresentata da una curva continua T(S). Dalla definizione di entropia, il calore Q_{rev} scambiato è dato da:

$$Q_{rev} = \int_A^B T ds$$

graficamente Q_{rev} è l'area sottesa dalla curva AB.

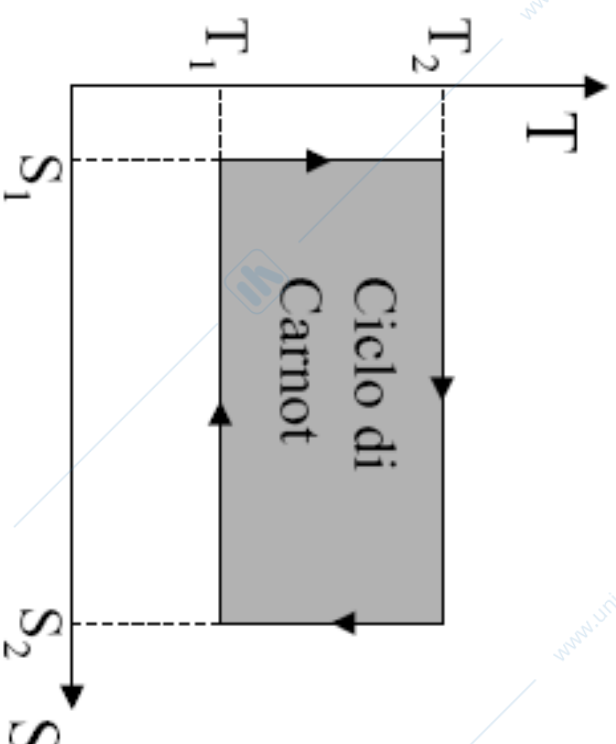
Nel piano (T,S) un ciclo reversibile delimita un'area pari alla somma algebrica totale dei calori scambiati (Q_A+Q_C), positiva se il ciclo è percorso in senso orario, negativa in caso contrario. Per il 1° principio della termodinamica, essendo $\Delta U=0$, tale area rappresenta anche il lavoro compiuto W.

Il rendimento di una macchina termica ($\eta = W/Q_A$) è dato graficamente dal rapporto tra l'area racchiusa dal ciclo ($W = Q_A+Q_C$) e l'area sottesa dalla curva superiore (Q_A)



Nel piano (T,S) una trasformazione isoterma reversibile viene rappresentato da un segmento orizzontale (T=costante), una trasformazione adiabatica reversibile da un segmento verticale (S=costante) essendo $\Delta S = 0$.

Per esempio, il ciclo di Carnot a gas ideale nel piano (T,S) ha la forma di un rettangolo e si ricava: $Q_A = T_2(S_2 - S_1)$, $Q_C = T_1(S_1 - S_2)$, $W = Q_A + Q_B = (T_2 - T_1)(S_2 - S_1)$ (= area racchiusa dal ciclo)



6 – Degradazione dell'energia (cenni)

Si può dimostrare che quando avviene un processo irreversibile in cui l'entropia dell'universo aumenta di ΔS_{univ} , la grandezza

$$E_{\text{IN}} = T_0 \Delta S_{\text{univ}} = \text{energia inutilizzabile}$$

è pari alla differenza tra il lavoro che si sarebbe potuto ottenere se il processo fosse stato reversibile ed il lavoro effettivamente ottenuto (T_0 è la temperatura più bassa tra quelle disponibili nell'ambiente)

L'energia inutilizzabile è pari al lavoro supplementare che bisognerebbe spendere per riportare in modo reversibile il sistema complessiva nello stato iniziale.

In altre parole, l'energia che l'irreversibilità dei processi costringe a sprecare è proporzionale a ΔS_{univ} . Maggiore è ΔS_{univ} maggiore è lo spreco di energia.