

## Secondo principio della termodinamica

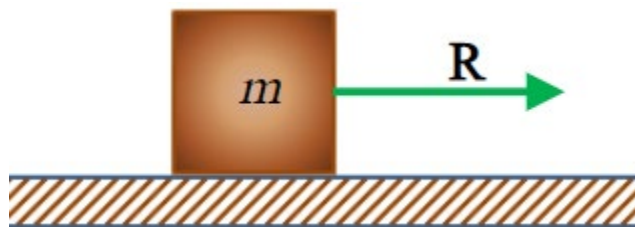
Il primo principio tratta scambi di energia fra un sistema termodinamico e l'esterno → principio generalizzato di conservazione dell'energia.

Molti processi non proibiti dal primo principio sono proibiti per il secondo. La **seconda legge della termodinamica stabilisce quali processi possono essere realizzati in pratica** (e quelli proibiti anche se permessi dal primo principio)

### Esempi:

Energia cinetica può essere convertita in calore (attrito) ma non viceversa.

- 1) Infatti un'automobile che frena trasforma il lavoro meccanico, attraverso l'attrito delle ruote sull'asfalto, in calore: è impossibile che il terreno e le ruote riscaldate mettano in moto l'auto.

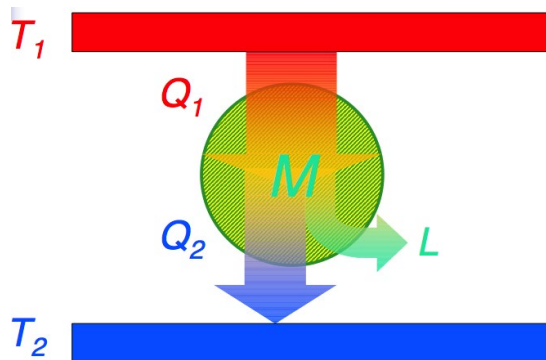


Se potessi prendere il calore dissipato in attrito e trasformarlo per primo principio in lavoro, potrei creare un moto perpetuo. Ma così non avviene.

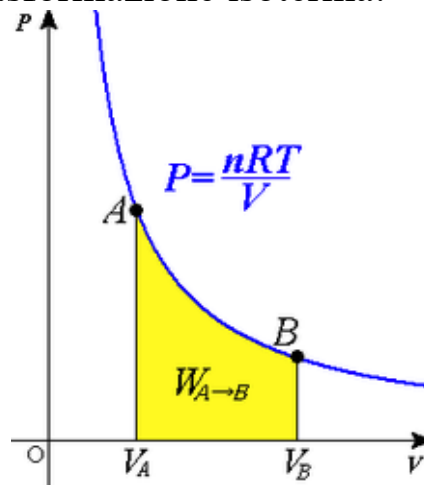
- 2) Aprendo un rubinetto il gas si espande spontaneamente ma non si comprime spontaneamente.
- 3) Un cubetto di acciaio freddo in un bicchiere di acqua calda esso si scalda e l'acqua si raffredda. Per il primo principio poteva succedere anche l'acqua si riscaldasse ulteriormente, aumentando la sua energia interna, e l'acciaio si raffreddasse ulteriormente, diminuendo la sua energia interna della medesima quantità, poiché anche questa seconda possibilità rispetta il principio di conservazione dell'energia.

Ci sono diversi enunciati tutti equivalenti per il secondo principio.

- I. **Enunciato di Kelvin-Planck:** “Non e’ possibile che in una trasformazione termodinamica ci sia solo un processo che preleva calore da una sorgente (serbatoio) e lo trasforma interamente in lavoro. Parte del calore sara’ ceduto alla seconda sorgente (pozzo).”



Avevamo visto la trasformazione isoterma:



Visto che  $\Delta U = Q - W = 0$  (temperatura non cambia) per il primo principio,  $W = Q$ , il calore e’ uguale al lavoro compiuto per andare da A a B con una espansione isoterma, che ci ha portato a pressione e volume diversa.

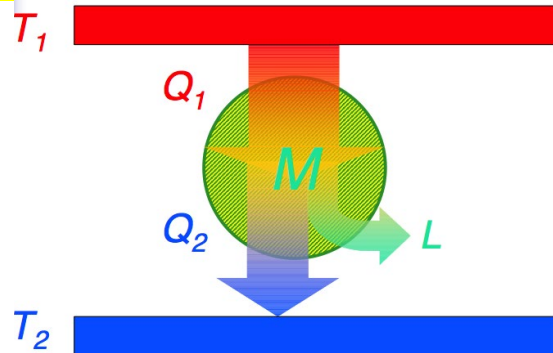
Se voglio un processo ciclico devo poter tornare ad A, a pressione e volume iniziali: in questa maniera, siccome non sto aumentando o diminuendo pressione e volume, il processo puo’ essere ripetuto, idealmente all’infinito.

- Per tornare ad A potrei seguire la stessa curva isoterma, ma allora dovrei compiere lo stesso lavoro in senso inverso
  - Oppure posso seguire un'altra traiettoria, magari una trasformazione isobara di compressione e poi un'isocora. Per qualunque traiettoria però scatta la validità del secondo principio della termodinamica, per cui automaticamente parte del calore deve essere trasferita alla seconda sorgente.
- II. Clausius: “Non è possibile in un processo termodinamico un passaggio spontaneo di calore da una sorgente fredda ad una più calda.”  
 Attenzione, non è il caso del frigorifero: infatti nel frigo devo fornire lavoro dall'esterno per potermi portare a una temperatura minore. Il frigo, comunque, è una macchina termica.
- III. È impossibile realizzare una trasformazione ciclica il cui unico risultato sia la trasformazione in lavoro di tutto il calore assorbito da una sorgente omogenea

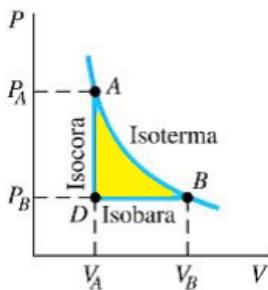
Quest'ultimo enunciato fa riferimento alla **macchina termica = sistema termodinamico che converte energia termica in energia meccanica compiendo ciclo chiuso di trasformazioni.**

In termodinamica una **trasformazione ciclica**, o più semplicemente un **ciclo termodinamico**, è data da una serie di trasformazioni su un sistema nelle quali alla fine del ciclo le grandezze che caratterizzano il sistema (temperatura, pressione e volume) hanno valori identici a quelli iniziali. Un ciclo termodinamico è rappresentato sul piano  $p, V$  da una curva chiusa, in modo che alla fine della serie di trasformazioni il sistema ritorna allo stato iniziale. È il caso del ciclo isoterma-isobara-isocora che abbiamo visto

**Macchina termica compie lavoro meccanico assorbendo calore da una sorgente (serbatoio) ad alta temperatura e cedendolo in parte ad un ricevitore (pozzo di calore) a temperatura piu' bassa**



Ad ogni ciclo il sistema sottrae calore  $Q_1$  al serbatoio caldo a temperatura  $T_1$ , converte parte in energia meccanica e cede quantita' inutilizzata di calore  $Q_2$  nel serbatoio temperatura  $T_2$ .



Il lavoro totale  $W$  e' uguale all'Area racchiusa dalla curva.

C'e' un calore assorbito  $+Q_a$  e uno ceduto  $-Q_c$ : da A a B isoterma, ma da B a D taglio molte isoterme quindi diminuisco la temperatura e da D ad A faccio lo stesso aumentando la temperatura

Quanto lavoro ottengo dal sistema rispetto al calore che ho dato al sistema? Ovvero qual e' il rendimento?

**Rendimento termico** e':

$$\eta = \frac{W}{Q_a}$$

$Q_a$  e' il calore assorbito dal serbatoio caldo per ogni ciclo (positivo)

$W$  e' il lavoro compiuto verso l'esterno

Il **calore complessivamente scambiato** per ogni ciclo  $\Delta Q$  e':

$$\Delta Q = Q_a - Q_c$$

Dopo un ciclo completo il sistema torna allo stato iniziale → variazione energia interna e' nulla, per il primo principio della termodinamica:

$$\Delta U = \Delta Q - W = 0 \rightarrow \Delta Q = W$$

quindi

$$\eta = \frac{W}{Q_a} = \frac{\Delta Q}{Q_a} = \frac{Q_a - Q_c}{Q_a}$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_c}{Q_a} < 1$$

**Il rendimento e' sempre minore di uno perche' ogni macchina termica cede sempre una quantita' di calore al serbatoio freddo.**

Dal punto di vista matematico una macchina risulta vantaggiosa se  $Q_c = 0$  quindi  $W = Q_a$  (tutto il calore fornito va in lavoro).

Sarebbe possibile per il primo principio ma il secondo principio lo vieta → rendimento sempre  $< 1$

Un fatto fisico fondamentale ed alla base della formulazione originale (ad opera di Kelvin e Planck) del II principio della termodinamica: **non è possibile realizzare una macchina ciclica che converta integralmente il calore in lavoro.** Una macchina reale è destinata sempre a “sprecare” parte del calore assorbito: soltanto una frazione di esso è destinata alla conversione in lavoro utile, mentre ciò che rimane deve venire disperso ancora in forma di calore ceduto.

Dunque, almeno in questa forma, il II principio fissa l'evidenza sperimentale secondo la quale **non può essere costruita una macchina con efficienza unitaria (100% di resa) in termini di conversione calore/lavoro.**

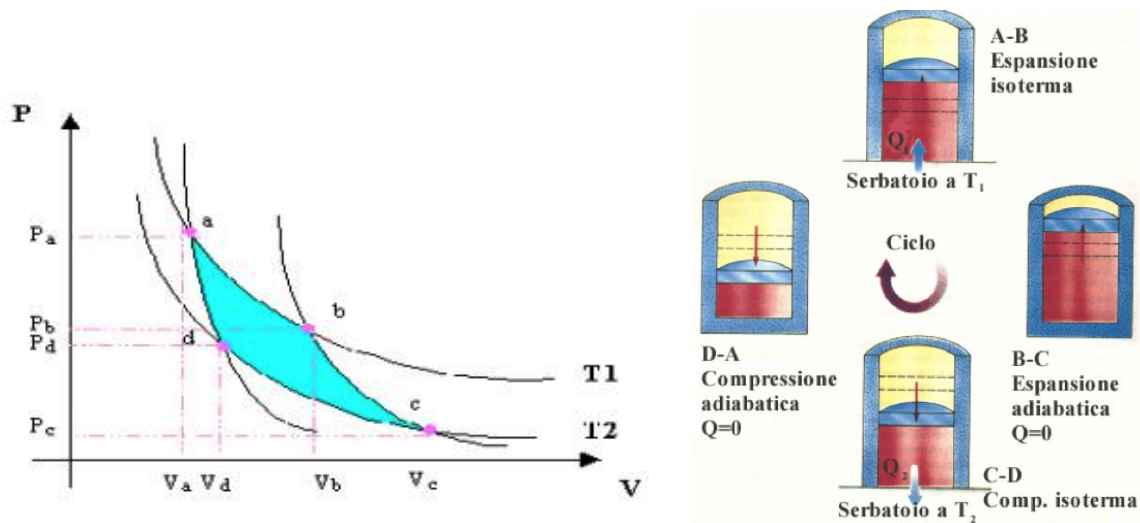
Se pensiamo al ciclo inverso, seguendo le stesse trasformazioni ma in senso inverso, l'area diventa negativa, ovvero stiamo fornendo lavoro al sistema per trasferire calore dalla sorgente più fredda a quella più calda. A questo punto allora dobbiamo ridefinire il rendimento e parlare di **efficienza frigorifera** o coefficiente di prestazione:

$$\varepsilon = \frac{Q_a}{W}$$

## Ciclo di Carnot

Il ciclo di Carnot è un ciclo chiuso, semplice e reversibile che si può realizzare con due sole sorgenti termiche. È costituito da 4 trasformazioni reversibili: due isoterme e due adiabatiche, alternate. Si basa su due sorgenti di calore con  $T_1 > T_2$ , ove  $T_1$  è la temperatura della sorgente esterna e  $T_2$  dell'ambiente.

È una macchina ideale: trasforma il calore assorbito in lavoro utile.



- 1) Lungo la prima isoterma (a temperatura più elevata) si assorbe calore  $Q_1$ , che a temperatura costante provoca un'espansione;
- 2) una seconda espansione con diminuzione di temperatura avviene lungo la prima adiabatica. In queste due prime parti c'è guadagno di lavoro;
- 3) lungo la seconda isoterma (a temperatura inferiore) si spende lavoro per una compressione con cessione di calore  $Q_2$ ,

- 4) si spende ancora lavoro nella compressione adiabatica con aumento di temperatura per riportare il gas alle condizioni iniziali

Si puo' calcolare il rendimento dalla formula vista prima che risulta:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Risultati:

1) Il rendimento termodinamico di una macchina termica che realizza un ciclo reversibile di Carnot dipende solo dalle temperature delle due sorgenti, non dalle particolari trasformazioni effettuate

2) il rendimento e' tanto maggiore quanto minore e' il rapporto tra le temperature delle due sorgenti. Per migliorare il rendimento bisogna quindi tentare di aumentare il calore della sorgente e diminuire il calore dell'ambiente esterno. In una macchina reale per esempio, migliorare il sistema di raffreddamento della macchina rende la macchina piu' efficiente

3) Essendo  $T_2 < T_1$  il rendimento e' sempre minore di 1

Ovviamente per  $T_2 = T_1$  il rendimento sarebbe = 0: in questo caso la fonte di calore e' identica all'ambiente esterno, quindi non c'e' gradiente termico che spinge la macchina a lavorare.

Le macchine reali, con attriti e gas realistici, hanno rendimenti minori di quelle ideali.

Come visto in precedenza, quando ci sono i termini invertiti,  $T_1 < T_2$ , allora si ha una macchina frigorifera (o pompa di calore): la sorgente di calore e' piu' fredda dell'ambiente esterno. Il lavoro e' negativo e il coefficiente di prestazione e':

$$\varepsilon = \frac{Q_1}{W}$$

## Esercizio 1

Un ciclo di Carnot opera fra le temperature  $T_1 = 400\text{K}$  e  $T_2 = 300\text{K}$  e compie a ogni ciclo un lavoro di  $41800\text{ J}$ .

Vediamo che  $T_1 > T_2$ , quindi e' una macchina ideal classica.

Calcolare il rendimento del ciclo e il calore in esso disperso per ciascun ciclo al termostato alla temperatura  $T_2$ .

## Esercizio 2

Un frigorifero ha un motore con potenza di  $1.5\text{ kW}$  e riesce a raffreddare il suo contenuto rimuovendo  $1.8 \times 10^6\text{ J}$  in 5 minuti.

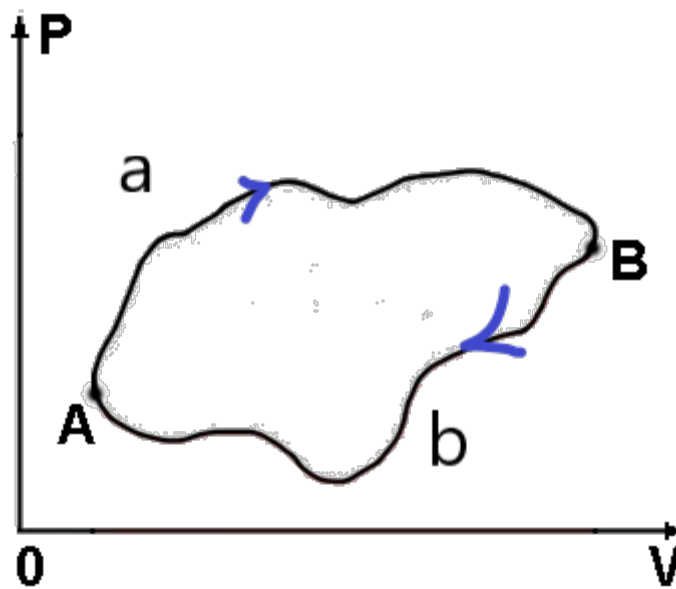
Sapendo che la potenza equivale al lavoro/tempo, quanto vale il suo coefficiente di prestazione?



Oltre all'enunciato, Clausius ritorna per definire meglio cosa intendiamo per processo reversibile e irreversibile, e per farlo definisce l'integrale di Clausius e introduce il concetto di entropia.

### Entropia $S$ e' una variabile di stato.

Prendiamo uno stato iniziale  $A$  e uno finale  $B$  sul piano di Clapeyron e prendiamo due trasformazioni **reversibili**  $a$  e  $b$  tra  $A$  e  $B$ . In totale e' un ciclo perche' se le percorro come indicato dalle frecce torno al punto di partenza.



Lo scambio di calore e'  $dQ$  per ogni spostamento infinitesimo lungo la curva:  $dQ$  e' positivo se assorbe calore, negativo se cede calore e nullo se non c'e' scambio.

Lungo la curva incontriamo diverse temperature  $T$ .

Allora posso definire un integrale sul percorso chiuso di  $\frac{dQ}{T}$ , che chiamiamo appunto Integrale di Clausius:

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

Ricordiamo che una trasformazione e' **reversibile** se e' possibile realizzarla in modo quasi statico e puo' essere invertita ripercorrendo tutti gli stati di equilibrio ben noti nel diagramma pV.

I processi dove il sistema non passa attraverso successivi stati di equilibrio (es: attrito, espansione di un gas) sono **irreversibili**.

Per il Teorema di Clausius (che non dimostriamo qui) avremo che:

- per trasformazioni **reversibili**:  $\oint \frac{dQ}{T} = 0$
- per trasformazioni **irreversibili**:  $\oint \frac{dQ}{T} < 0$

Prendiamo il caso delle **reversibili**, per qualunque percorso scelto:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{A,a}^B \frac{dQ}{T} + \int_{B,b}^A \frac{dQ}{T} = 0 \quad \Rightarrow \quad \int_{A,a}^B \frac{dQ}{T} = \int_{A,b}^B \frac{dQ}{T}$$

Quindi indipendentemente dal percorso, l'integrale da A e B e' costante. Allora definiamo la quantita' S (**entropia**) per ogni punto del piano in modo che la sua variazione da A a B sia uguale all'integrale di  $\frac{dQ}{T}$  da A a B:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = S_B - S_A = \Delta S$$

Proviamo a calcolarla.

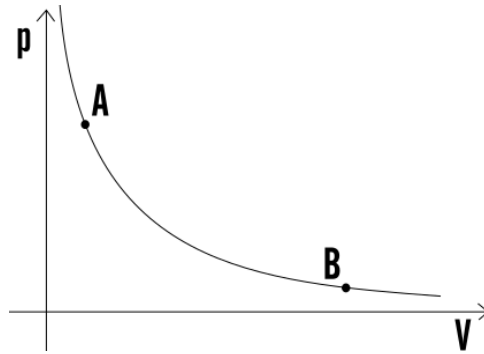
Se passo agli infinitesimi avro':  $dS = \frac{dQ}{T}$

e differenziando il primo principio:  $dU = dQ - pdV$

quindi:  $dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T}$

Per esempio, per una espansione isoterma,  $dU = 0$ , e per la legge dei gas perfetti:

$$dS = \frac{pdV}{T} = \frac{nRT}{V} \frac{dV}{T} = nR \frac{dV}{V}$$



La variazione finita di entropia in una isoterma allora e':

$$\Delta S = S_B - S_A = nR \int_A^B \frac{dV}{V} = nR * \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

Prendiamo ora un altro caso, in cui uno dei segmenti del ciclo e' una trasformazione **irreversibile**. Per la disuguaglianza di Clausius:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{A,a}^B \frac{dQ}{T} + \int_{B,b}^A \frac{dQ}{T} < 0$$

Sappiamo che sul percorso reversibile l'integrale da A a B non dipende dal percorso, solo dagli stati iniziale e finale. Quindi:

$$\int_{A,REV}^B \frac{dQ}{T} = S_B - S_A > \int_{A,IRR}^B \frac{dQ}{T}$$

Questa disuguaglianza e' molto importante perche' si puo' allargare a un universo isolato (nel senso di universo termodinamico). Essendo isolato, in esso il dQ e' identicamente nullo, non scambia calore. Quindi l'integrale e' nullo.

$$\Delta S_U > \int_{A,IRR}^B \frac{dQ}{T} = 0$$

Quindi, in ogni processo naturale, l'entropia dell'universo aumenta sempre:  $S_B > S_A$

L'entropia di sistema termodinamico isolato aumenta sempre ( $\Delta S > 0$ ) in una trasformazione spontanea (irreversibile), puo' essere costante ( $\Delta S = 0$ ) soltanto su una trasf. reversibile. <sup>38</sup>

L'entropia è un modo per sapere se un determinato stato è raggiungibile da un sistema per mezzo di una trasformazione naturale e spontanea.

Consideriamo due stati di un sistema isolato, A e B. Se l'entropia è maggiore nello stato B, questo può essere raggiunto spontaneamente dallo stato A.

Viceversa lo stato A non può essere raggiunto dallo stato B senza rompere l'isolamento.

## Proprieta' dei gas reali

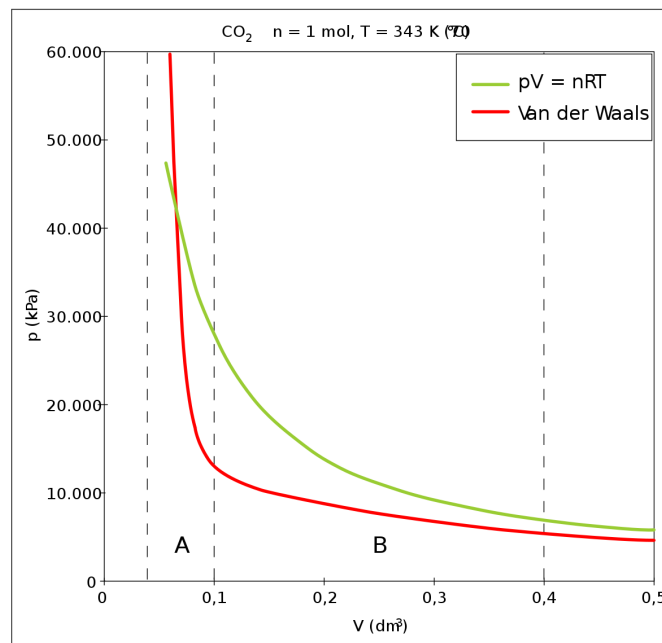
Contraddicendo le condizioni assunte per i gas ideali, le particelle costituenti dei gas reali:

- non sono puntiformi, hanno volume non nullo
- hanno urti non completamente elastici
- interagiscono tra loro tramite forze attrattive e repulsive, non solo urti

Per correggere ed estendere la legge dei gas perfetti a quelli reali, il fisico van der Waals aggiunse dei termini che tengono conto di queste caratteristiche:

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

ove entrano in gioco delle costanti caratteristiche dei gas,  $a$  e  $b$ , che tengono conto delle interazioni e asimmetrie tra molecole, e degli effetti della concentrazione.



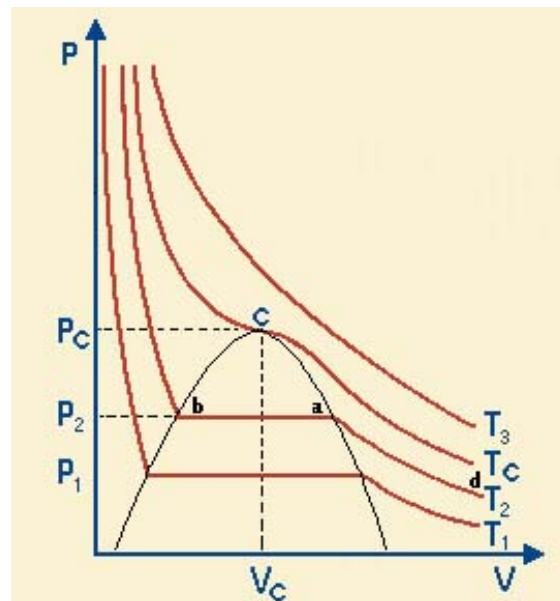
La legge di Boyle e' rappresentata da un'iperbole equilatera cioe' una isoterma per ogni temperatura. Per i gas reali la curva e' diversa.

A basse pressioni le correzioni sono deboli, il modello di gas ideale non differisce molto dal comportamento di van der Waals. A medie e alte pressioni invece ci sono grosse differenze.

La rappresentazione della legge di van der Waals per diversi valori di temperatura spiega intuitivamente il processo di liquefazione dei gas.

I gas reali se sottoposti ad una adeguata pressione e portati ad una temperatura abbastanza bassa, condensano.

Consideriamo il passaggio alla fase liquida di un gas reale. Nel diagramma  $p/V$  vediamo quali curve si ottengono, al variare delle temperatura.



Le varie curve sono ottenute a diverse T: (T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>, T<sub>C</sub>, T<sub>3</sub>).

Le isoterme a  $T > T_C$ , come per esempio T<sub>3</sub>, hanno un andamento simile a quello dei gas ideali: seguono la **legge di Boyle**, e corrisponde perciò al ramo di iperbole equilatera.

Per isoterme con  $T < T_C$  esiste il fenomeno della **liquefazione** o **condensazione** del gas.

Per  $T = T_C$ , l'isoterma ha un flesso, ma non si ha ancora liquefazione del gas.

$T_C$  è chiamata **temperatura critica del gas** e l'isoterma è detta **isoterma critica**.

C è detto **punto critico** ed è identificato da una coppia di valori:

**$p_C$  = pressione critica**

**$V_C$  = volume critico**

Sopra l'isoterma critica non è possibile liquefare il gas, qualunque sia la pressione che si impone: il gas resta perciò sempre nel suo stato gassoso;

Il gas a temperatura sotto l'isoterma critica è detto **vapore**.

Possiamo notare **3 parti distinte** nelle curve sotto  $T_C$ .

Nella curva isoterma  $T_2$  un tratto (d-a), a bassa pressione, corrisponde alla legge di Boyle; un tratto (a-b), orizzontale, in cui il volume diminuisce ma la pressione resta costante e infine a partire dal punto b la pressione cresce rapidamente.

**Cosa succede nei diversi tratti?**

- 1) Sull'isoterma  $T_2$  si comprime il gas partendo dal punto d.
- 2) Nel punto a inizia la liquefazione
- 3) Nel passaggio a  $\rightarrow$  b diminuisce il volume, mentre la pressione  $p_2$  resta costante, essa è la pressione esercitata dal vapore in equilibrio con il liquido a  $T = T_2$ .  
Il **vapore in equilibrio con il suo liquido è detto vapor saturo**.
- 4) In b la liquefazione è totale.
- 5) Dopo il punto b la curva è quasi verticale: forti aumenti di pressione corrispondono a variazioni di volume molto piccole (in effetti i liquidi sono poco comprimibili).

La pressione sotto l'isoterma critica nei tratti orizzontali (come fra a e b) è detta **pressione di vapor saturo** a quella data temperatura.

Comprimento il gas ad una temperatura  $T_1$  minore di  $T_2$  la liquefazione inizia ad una pressione inferiore

Esercizio: confronto gas reali – gas perfetti

a) Una bombola della capacità di 20.0 L contiene 102.3 moli di  $\text{CO}_2$ . La pressione segnata dal manometro della bombola è di 78.1 atm a 25.0 °C.

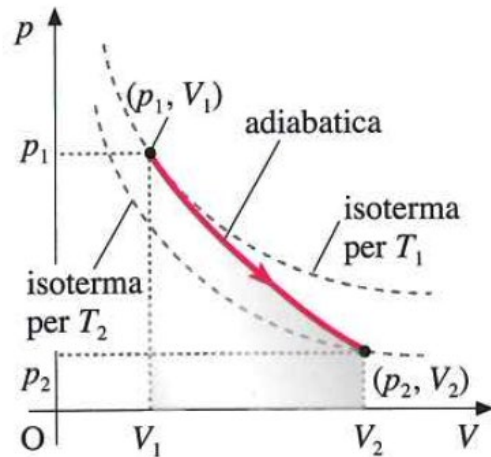
Qual e' la pressione calcolata assumendo che il gas abbia comportamento ideale?

Qual e' quella calcolata applicando l'equazione di van der Waals sapendo che  $a = 3.59$  e  $b = 0.0430$  per la  $\text{CO}_2$ ?



## Ripasso: Trasformazione adiabatica

Trasformazione senza scambio di calore ( $Q=0$ ) con l'esterno ma con variazione di Temperatura ( $\Delta T \neq 0$ ):  $p$  e  $V$  devono necessariamente variare.



Dati i seguenti elementi:

- **prima equazione della termodinamica:**

$$\Delta U = Q - W = -W = -p\Delta V$$

- **definizione di energia** interna in un gas ideale:

$$\Delta U = C_v \cdot \Delta T$$

- **equazione dei gas** ( $n=1$ ) separando le variabili e differenziando:

$$pdV + Vdp = RdT$$

- **parametro**  $\gamma = C_p/C_v$  ( $\gamma > 1$  per definizione)

- **relazione di Mayer:**  $C_p - C_v = R$

Otteniamo **l'equazione della trasformazione adiabatica:**

$$\Rightarrow pV^\gamma = \text{costante}$$

dove  $\gamma = C_p/C_v > 1$ .

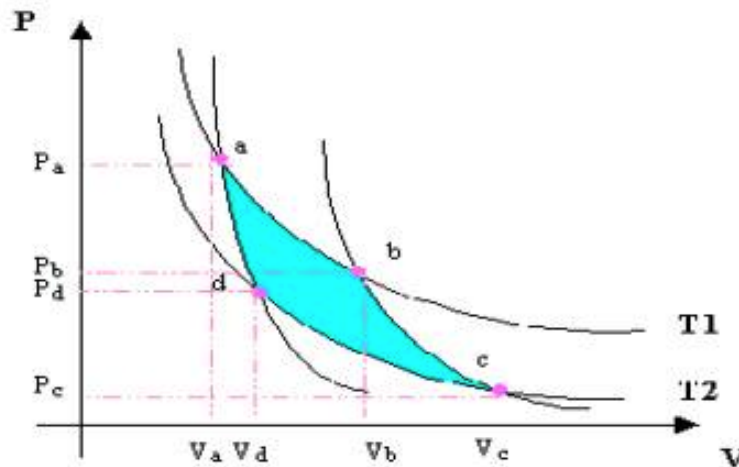
Da cui si puo' calcolare **il lavoro in una trasformazione adiabatica:**

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = -\frac{1}{\gamma - 1} (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

## Ripasso: Ciclo di Carnot

Il ciclo di Carnot e' un particolare tipo di ciclo chiuso, semplice e reversibile, costituito da 4 trasformazioni reversibili: due isoterme e due adiabatiche, alternate.

Si basa su due sorgenti di calore con  $T_1 > T_2$ , ove  $T_1$  e' la temperatura della sorgente esterna e  $T_2$  dell'ambiente.



- 1) a-b: isoterma  $T_1$  con assorbimento di calore  $Q_1$  e lavoro guadagnato
- 2) b-c: adiabatica con diminuzione di temperatura e lavoro guadagnato
- 3) c-d: isoterma  $T_2$  con cessione di calore  $Q_2$  e lavoro speso
- 4) d-a: adiabatica con aumento di temperatura e lavoro speso, riporta il gas alle condizioni iniziali

### Rendimento del ciclo:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Calcolando il lavoro con le formule viste e semplificando i termini:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1$$

Nel caso di macchina frigorifera si ha il coefficiente di rendimento:

$$\varepsilon = \frac{Q_1}{W}$$

## Ripasso: Entropia

Dalle seguenti premesse:

- presi due stati A e B per un gas ideale
- presa una trasformazione reversibile che porta da A a B
- presa la temperatura T, che e' definita per ogni punto del percorso della trasformazione nel piano di Clapeyron
- presa la variazione di calore infinitesima dQ, definita per ogni punto del percorso della trasformazione
- preso il teorema di Clausius

Otteniamo che: la variazione di Entropia e' definita come l'integrale di dQ/T lungo il percorso della trasformazione reversibile

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_{A \text{ REV}}^B \frac{dQ}{T}$$

Se prendiamo una trasformazione irreversibile, la variazione di Entropia sara' sempre maggiore dell'integrale lungo il percorso irreversibile

$$\Delta S = S_B - S_A > \int_{A \text{ IRR}}^B \frac{dQ}{T}$$

Siccome questo vale per qualunque sistema, anche un universo isolato, in cui dQ e' sempre nullo, e quindi anche il suo integrale e' nullo.

Quindi:

$$\Delta S_U = \int_{A \text{ REV,U}}^B \frac{dQ}{T} = 0 \qquad \Delta S > \int_{A \text{ IRR,U}}^B \frac{dQ}{T} = 0$$

La conclusione generale e' che se c'e' stata una trasformazione l'Entropia aumenta o al massimo rimane invariata se la trasformazione e' reversibile:

$$\Delta S \geq 0$$