

# II PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA



# Le macchine termiche

- Il I principio:  $\Delta U = Q - W = 0 \Rightarrow Q = W$

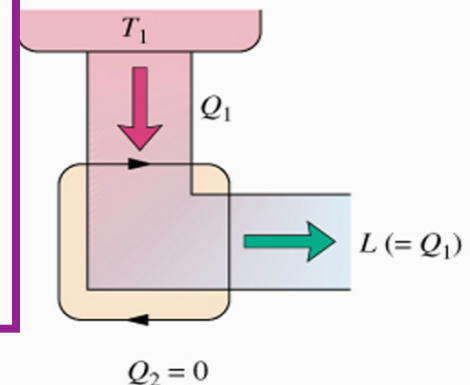
Calore può essere trasformato in lavoro meccanico.

- Un espansione isoterma trasforma tutto il  $Q$  in  $W$
- Le macchine termiche sono sistemi termodinamici che descrivono un ciclo. Una parte del ciclo assorbe calore da uno o più serbatoi, un'altra parte cede calore a uno o più serbatoi.
- Esempi di macchine termiche: il motore dell'automobile, le locomotive a vapore.
- Il rendimento della macchina:

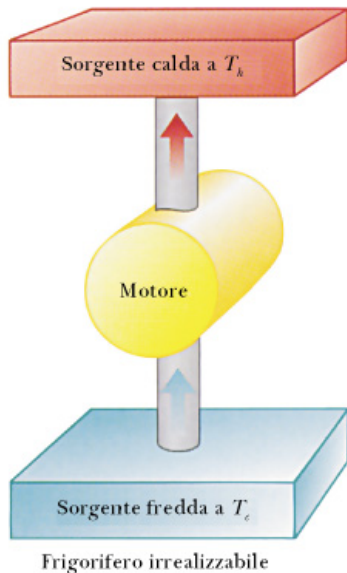
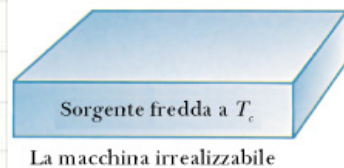
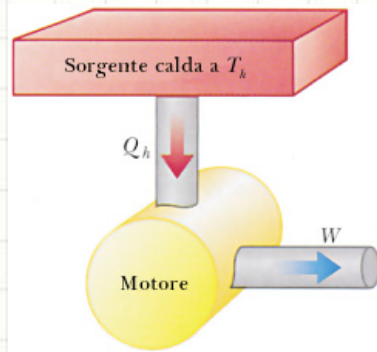
$$\eta = \frac{W}{Q_{ass}} = \frac{Q_{ass} + Q_{ced}}{Q_{ass}} = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{ass}}$$

È possibile realizzare un processo il cui unico risultato sia quello di assorbire calore da un serbatoio e di convertirlo completamente in lavoro??  $Q_{ceduto} = 0$

**Macchina mono-terma**



# Enunciato del 2° principio della Termodinamica



➤ **Enunciato** di Kelvin-Planck: è impossibile realizzare un processo che abbia come unico risultato la trasformazione in lavoro del calore fornito da una sorgente a temperatura uniforme.

➤ **non esiste la macchina mono-terma** ossia la macchina perfetta!!!

➤ **Enunciato** di Clausius: è 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.

➤ **SERVE W non esiste il frigorifero perfetto!!**

# Equivalenza degli enunciati II e III

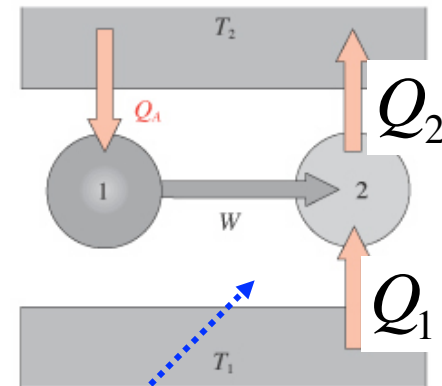


➤ Dimostriamo che la violazione di uno implichi la violazione dell'altro. Supponiamo sia **Violato enunciato Kelvin-Planck**

➤ Supponiamo che esista una macchina termica 1 che trasformi tutto il calore il lavoro.

$$W = Q_A$$

➤ Prendiamo un'altra macchina di Carnot 2 che lavori come frigorifero.



$$Q_1 + Q_2 = W' = -W$$

➤ Macchina compressiva:

Scambia T1	$Q_1$	← <b>Assorbe</b>	} <b>Viola l'enunciato di Clausius</b>
Scambia T2	$Q_A + Q_2 = W + Q_2 = -Q_1$	← <b>Cede</b>	

*Si dimostra quindi anche il viceversa ..*



# Teorema di Carnot

- tutte le macchine reversibili (tutte le macchine di Carnot) che lavorano tra gli stessi termostati hanno tutte lo stesso rendimento.
- Qualsiasi altra macchina che lavori tra due termostati hanno un rendimento che è minore, a quello di una macchina di Carnot che lavori tra gli stessi due termostati.
- Indipendentemente dal sistema termodinamico che compia il ciclo.

# Dimostrazione del teorema di Carnot

➤ **Consideriamo due macchine (X e C)** che lavorano tra i due termostati  $T_1$  e  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ )

$$\eta_C = \frac{|W|}{|Q_{2,C}|}$$

➤ Sia  $W$  il lavoro delle due macchine in un ciclo uguale

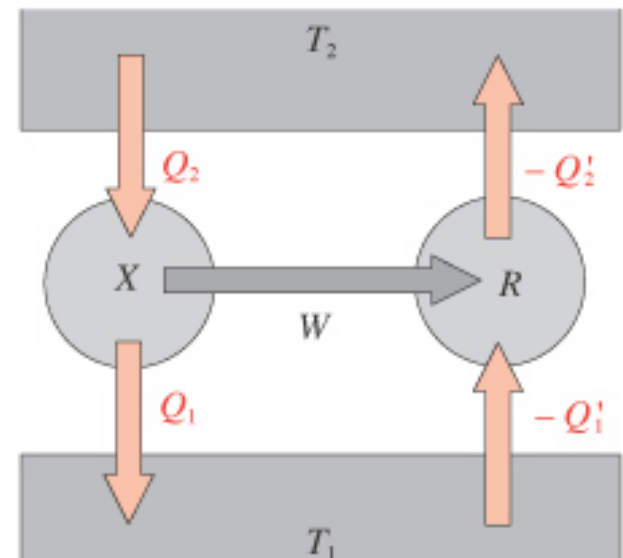
$$\eta_X = \frac{|W|}{|Q_{2,X}|}$$

Dimostrazione per assurdo, supponiamo che:

➤ La macchina X abbia un **rendimento**  $>$  della macchina di **Carnot** (reversibile) operante come **macchina frigorifera** tra gli stessi termostati.

➤ Assumiamo la macchina R reversibile

$$\eta_X > \eta_C$$



➤ **Combiniamo le due in una sola macchina (non si compie lavoro esterno)**

# Dimostrazione del teorema di Carnot



**Assunto**  $\eta_x > \eta_C \Leftrightarrow \frac{W}{Q_{2,X}} > \frac{W}{Q_{2,C}} \Rightarrow Q_{2,X} - Q_{2,C} = Q < 0$

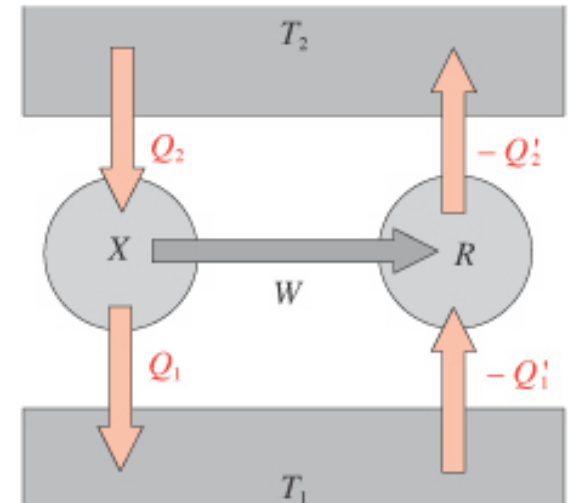
**Calore ceduto (@  $T_2$ )**

*Dal primo principio:*

$$W = Q_{1,X} + Q_{2,X} = Q_{1,C} + Q_{2,C}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow Q_{1,X} - Q_{1,C} &= Q_{2,C} - Q_{2,X} = \\ &= -Q > 0 \end{aligned}$$

**Calore assorbito (@  $T_1$ )**

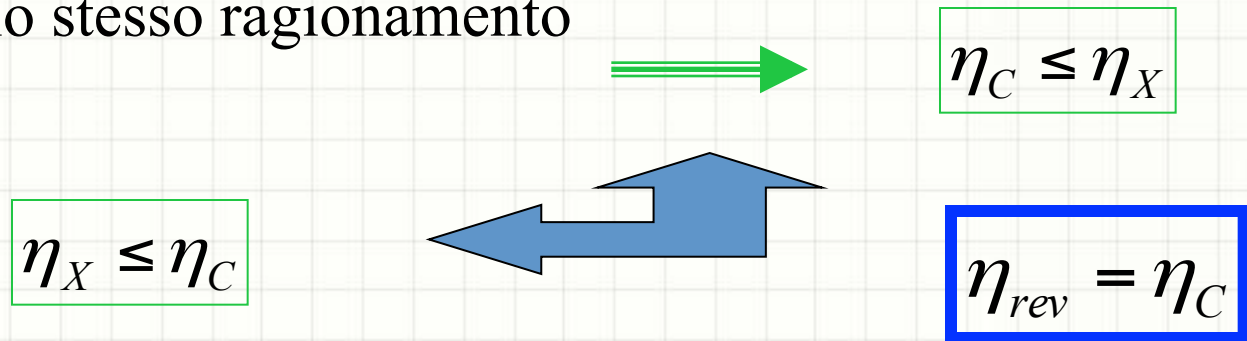


**→ Violato il principio di Clausius!! →  $\eta_x \leq \eta_C$**

# Dimostrazione del teorema di Carnot



- La macchina x sia reversibile: scambiamo  $x \leftrightarrow C$
- Ripetiamo lo stesso ragionamento



**Riassumendo:**

$$\eta_C > \eta_M$$

Se M è una macchina irreversibile

$$\eta_C = \eta_M$$

Se M è una macchina reversibile (ossia di Carnot)

***Indipendentemente dal fluido termodinamico***

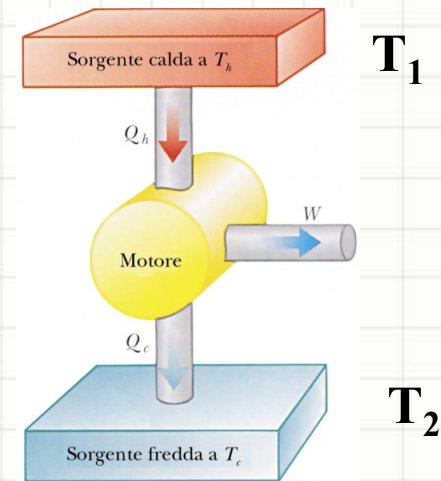


# Teorema di Clausius



## ■ Teorema di Carnot:

$$\eta_X \leq \eta_C$$



$$\eta_X = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \Rightarrow 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} \leq -\frac{T_2}{T_1}$$
$$\eta_C = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{Q_2}{T_2} \leq -\frac{Q_1}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^2 \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

# Teorema di Clausius



Generalizzando **per n serbatoi**: la somma dei calori scambiati in un ciclo dalla macchina M con gli n serbatoi, ciascun calore diviso per la temperatura del serbatoio con cui viene scambiato, è minore o uguale a zero.

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

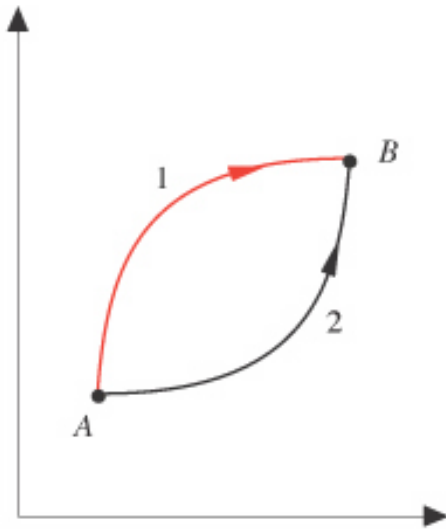
- Strettamente minore = macchina che compie un ciclo irreversibile
- Uguale = macchina che compie un ciclo reversibile

Se il numero di serbatoi con cui il sistema interagisce in un ciclo è infinito:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

- Strettamente minore = macchina che compie un ciclo irreversibile
- Uguale = macchina che compie un ciclo reversibile

# L'entropia

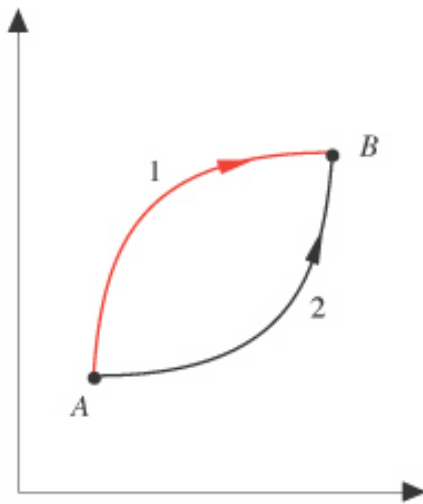


- Due trasformazioni reversibili  $R_1$  ed  $R_2$  che portano il sistema dallo stesso stato iniziale allo stesso stato finale
- L'insieme della prima trasformazione più la seconda percorsa al contrario costituiscono un **ciclo reversibile**.

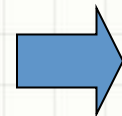
Applichiamo Clausius:

$$\oint_C \underbrace{\frac{\delta Q_R}{T}}_{\substack{dQ_R \text{ calore} \\ \text{scambiato} \\ \text{reversibilmente}}} = 0 \quad \text{perchè il ciclo} \\ \text{è reversibile} \quad \Rightarrow \quad \int_{R_1}^f \frac{\delta Q_R}{T} + \int_{R_2}^i \frac{\delta Q_R}{T} = 0$$

# L'entropia



$$\int_{R_1}^f \frac{\delta Q_R}{T} = - \int_{R_2}^i \frac{\delta Q_R}{T}$$



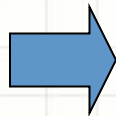
$$\int_{R_1}^f \frac{\delta Q_R}{T} = \int_{R_2}^f \frac{\delta Q_R}{T}$$

Per qualunque trasformazione che connette lo stato iniziale con lo stato finale: l'integrale del calore scambiato reversibilmente diviso per la T a cui avviene lo scambio, non dipende dalla **trasformazione** ma solo dallo stato iniziale e finale

# La funzione di stato entropia



- L'integrale del calore scambiato **reversibilmente** diviso per la T a cui avviene lo scambio, tra lo stato i e lo stato f, è dato dalla differenza dei valori della funzione S nello stato finale meno quello dello stato iniziale.


$$\int_i^f \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} = S_f - S_i = \Delta S$$

- La variazione di entropia non dipende dalla trasformazione, sia reversibile o irreversibile.
- **Attenzione:** il calcolo di  $\Delta S$  deve essere fatto SOLO su una trasformazione REVERSIBILE. SE la trasformazione fosse **irreversibile** bisognerà scegliere una trasformazione reversibile che vada dagli stessi stati iniziali e finali.



# Applicazioni

Trasformazione isoterma **reversibile**.

$$\Delta S_{sist} = \frac{Q}{T}$$

Trasformazione adiabatica **reversibile**.

$$\Delta S_{sist} = 0$$

Trasformazione ciclica (**reversibile e non**).

$$\Delta S_{sist} = 0$$

# Applicazione (1)



Cambiamento di fase:

$$\Delta S = S_{liq} - S_{sol} = \int_{sol}^{liq} \frac{\delta Q_R}{T_{fusione}} =$$

la temperatura di fusione è costante

$$\frac{1}{T_{fusione}} \int_{sol}^{liq} \delta Q_R = \frac{m\lambda_{fusione}}{T_{fusione}}$$

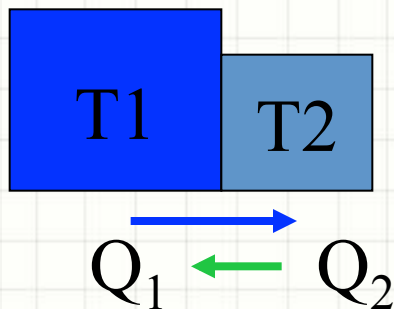
$$\Delta S = \frac{m\lambda_{fusione}}{T_{fusione}} > 0$$



# Applicazione (2)



- Consideriamo due corpi a  $T_1$  e  $T_2$ : il calore ceduto dal corpo 1 ed assorbito dal corpo 2, fino alla  $T$  di equilibrio.
- La trasformazione è **irreversibile**.
- Il calore trasferito da un corpo all'altro può essere calcolato come se la trasformazione fosse reversibile a pressione costante



$$T_1 > T_2$$

$$Q_1 = m_1 c_1 (T_m - T_1) < 0$$

$$Q_2 = m_2 c_2 (T_m - T_2) > 0$$

$$Q_2 + Q_1 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad m_2 c_2 (T_m - T_2) = -m_1 c_1 (T_m - T_1)$$

$$T_m = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$



# Applicazione (2)



$$\Delta S_1 = \int_i^f \frac{\delta Q_R}{T} = \int_1^m \frac{m_1 c_1 dT}{T} = m_1 c_1 \ln \frac{T_m}{T_1}$$

$$\Delta S_2 = \int_i^f \frac{\delta Q_R}{T} = \int_2^m \frac{m_2 c_2 dT}{T} = m_2 c_2 \ln \frac{T_m}{T_2}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m_1 c_1 \ln \frac{T_m}{T_1} + m_2 c_2 \ln \frac{T_m}{T_2} \neq 0$$



# Applicazione (3)



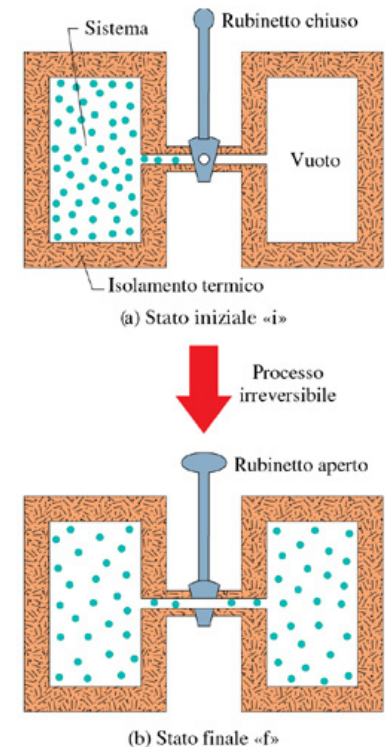
- L'espansione libera è una **trasformazione irreversibile**
- Per calcolo la variazione dell'entropia dobbiamo utilizzare **trasformazione isoterma reversibile**

$$dU = dQ - dW \quad dU = 0 \quad \Rightarrow \quad dQ = dW$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{sist} &= \int_i^f \frac{dQ_R}{T} = \int_i^f \frac{dQ_R}{T} = \int_i^f \frac{dW}{T} = \int_i^f \frac{pdV}{T} = \\ &= \int_i^f \frac{nRT}{T} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{amb} = 0$$

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb} > 0$$

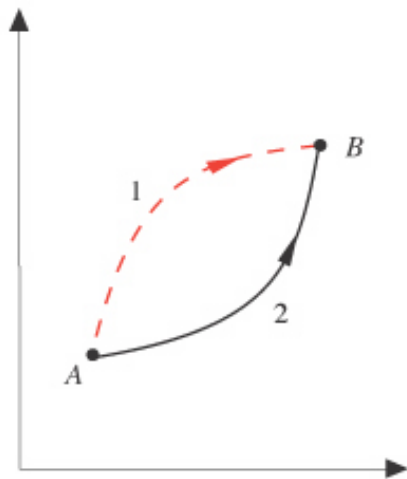




# Irreversibilità e Il principio

- L'evidenza sperimentale ci dice che le trasformazioni in natura sono **irreversibili!!!** **Procedono in un'unica direzione.**
- **Ossia non è possibile ritornare allo stato di partenza senza modificare il resto dell'universo.**
- per es. due corpi a temperatura differente: il calore può passare da quello più caldo a quello più freddo ma non il viceversa (per ripristinare la situazione bisogna compiere lavoro)
- Pendolo messo in oscillazione: parte dell'energia meccanica viene ceduta sotto forma di energia interna dell'aria. Non può accadere il viceversa.
- Perché?? → **Il II principio della termodinamica**

# L'aumento di entropia



$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \text{Dis. di Clausius}$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{i,I}^f \frac{\delta Q}{T} + \int_{f,II}^i \frac{\delta Q_{rev}}{T} =$$

$$\int_{i,I}^f \frac{\delta Q}{T} - \int_{i,II}^f \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{i,I}^f \frac{\delta Q}{T} - \Delta S_{sist} \leq 0$$



$$\Delta S_{sist} \geq \int_{i,I}^f \frac{\delta Q}{T}$$

# L'aumento di entropia

$$\Delta S_{\text{sist}} \geq \int_{i,I}^f \frac{\delta Q}{T}$$

Se il sistema è **isolato**:

$$\Delta S_{\text{sist}} \geq 0$$

**Il principio della Termodinamica:** se il sistema è isolato, l'entropia del sistema non può diminuire, aumenta se la trasformazione è irreversibile; resta costante se la trasformazione è reversibile.

# L'aumento di entropia dell'universo



$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb} \geq 0$$

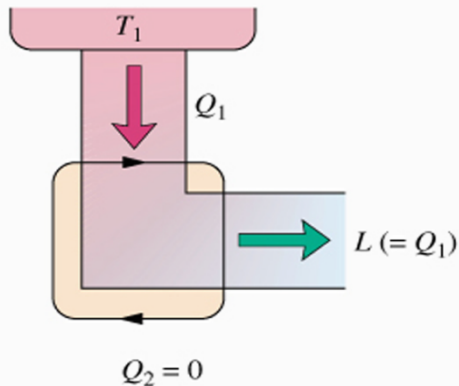
(L'Universo è un sistema isolato)

**L'irreversibilità è sempre accompagnata da un aumento di entropia!!**

**Ogni processo naturale evolve sempre nella direzione verso cui aumenta l'entropia del sistema ed ambiente.**

**L'evoluzione termina quando viene raggiunto il massimo valore di entropia cui corrisponde lo stato di equilibrio**

# L'entropia e le macchine termiche



Sorgente – Ambiente e sistema costituiscono un sistema isolato

**Altrimenti Violerebbe il II principio dell'entropia crescente**

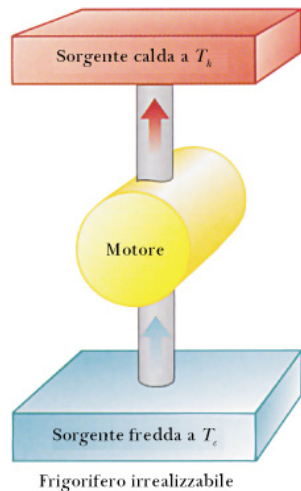
$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb} + \Delta S_{sorg} \geq 0$$

$$\Delta S_{sorg} = -\frac{Q_1}{T_1} < 0$$

$$\Delta S_{sorg2} = \frac{Q_2}{T_2} > 0$$

$$\Delta S_{sorg} = \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} \geq 0 \Rightarrow |Q_2| \geq |Q_1| \frac{T_2}{T_1}$$

# L'entropia e le macchine termiche



$T_1$

sistema e le due macchine costituiscono un sistema isolato

$T_2$

**Viola il II principio dell'entropia crescente**

$$\Delta S_{univ} = \cancel{\Delta S_{sist}} + \Delta S_{sorg1} + \Delta S_{sorg2} \geq 0$$

$$\Delta S_{univ} = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} < 0$$

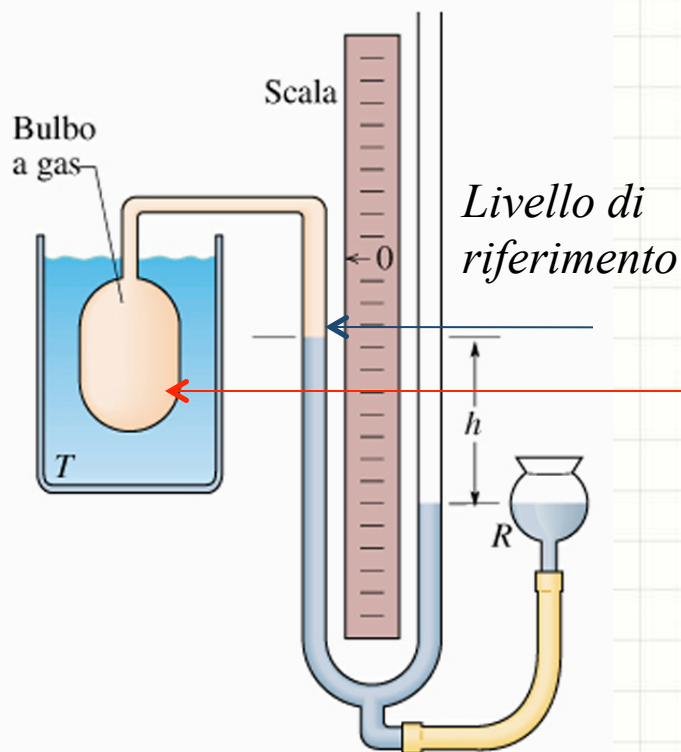
$$\Delta S_{sorg1} = \frac{Q_1}{T_1} > 0$$

$$\Delta S_{sorg2} = -\frac{Q_2}{T_2} < 0$$



# Termometro a gas a volume costante

Nei termometri a gas a volume costante la grandezza termometrica è la **pressione del gas**.



$$T = 273.16 \frac{p}{p_{tr}} K$$

1. Posti  $n_1$  moli di gas nel bulbo, si determinano le  $p$ ,  $p_{tr}$  e la  $T$

*La pressione del gas è misurata dal dislivello  $h$*

2. Posti  $n_2 < n_1$  moli di gas nel bulbo, si determinano le  $p$ ,  $p_{tr}$ , minori perché  $p = n RT/V$

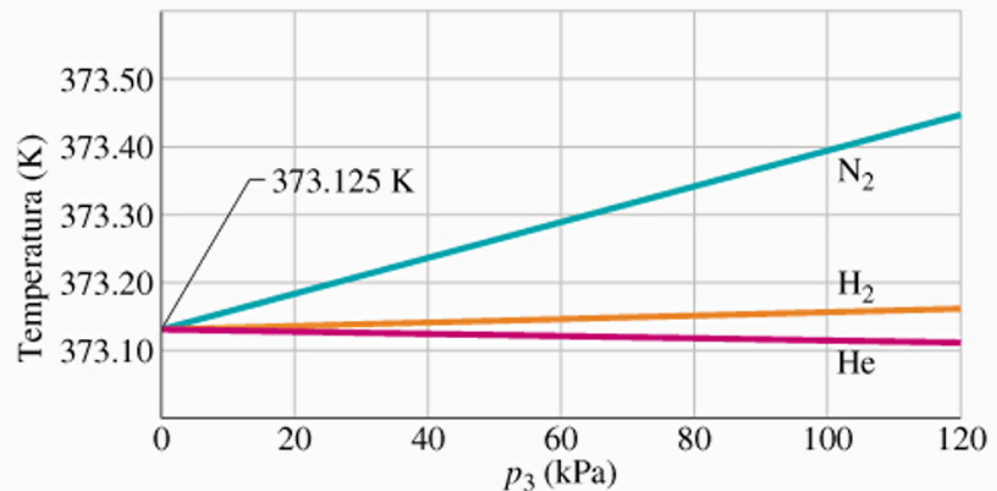
*Serbatoio di mercurio*

# Termometro a gas a volume costante



Temperatura vs della Pressione del gas.

- Varia linearmente con P in modo differente a seconda del gas.
- $p \rightarrow 0$  è lo stesso per tutti i gas (gas perfetti)



Nei termometri a gas a **volume costante**, la differenza di T tra un termometro e l'altro sono tanto più piccole quanto più il gas è rarefatto.

Scala di temperatura del termometro a **gas perfetto**

$$T_{\text{gas perfetto}} = \lim_{P_{\text{tr}} \rightarrow 0} \frac{P}{P_{\text{tr}}} 273.16 \text{ K}$$

# La temperatura termodinamica assoluta



- Prendiamo una macchina di Carnot che operi tra il corpo di cui si vuole misurare la  $T$  e il punto triplo dell'acqua.

$$\eta_{def} = 1 - \frac{Q_{tr}}{Q} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_{tr}}{Q} = \frac{T_{tr}}{T} \quad \Rightarrow \quad T = \underbrace{273.16}_{T_{tr}} \frac{Q}{Q_{tr}} K$$
$$\eta_C = 1 - \frac{T_{tr}}{T}$$

- Il  $Q$  scambiato è la **grandezza termometrica**