



# Secondo principio della termodinamica

- Macchine termiche
- Rendimento
- Secondo principio della Termodinamica
- Macchina di Carnot
- Entropia

# Introduzione al secondo principio della termodinamica

- Da quanto studiato fino ad ora vi sono due interrogativi a cui non sappiamo dare ancora una risposta.

1. Dalla prima legge della termodinamica abbiamo:

$$\Delta U = Q - L$$

Sappiamo che possiamo trasformare interamente del lavoro in calore, ad esempio con l'attrito.

È vero il viceversa?

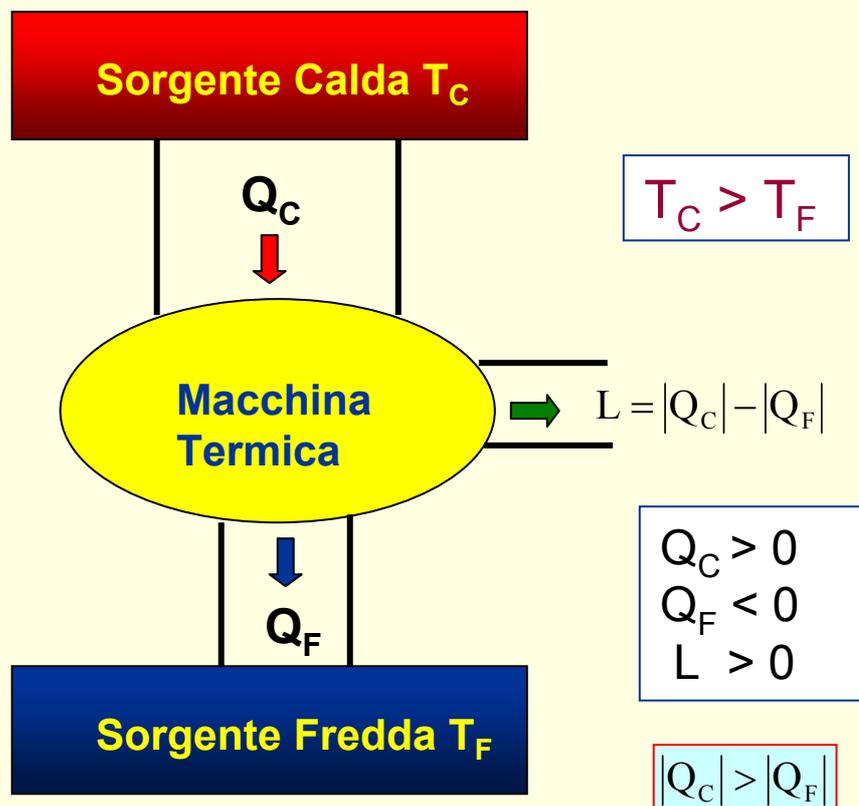
- ▶ Cioè, possiamo trasformare interamente del calore in lavoro?  
Se fosse possibile potremmo, ad esempio, ottenere del lavoro raffreddando il mare (moto perpetuo di seconda specie).
2. Come mai alcuni processi avvengono spontaneamente soltanto in una direzione temporale? Ad esempio il gas che esce spontaneamente da un contenitore.  
In altre parole, che cosa definisce il verso di scorrimento del tempo?
    - ▶ Per formalizzare l'aspetto di irreversibilità di una trasformazione si introduce il concetto di Entropia.
- È possibile rispondere a queste domande studiando il secondo principio della termodinamica.

# Macchina termica (motore termico)

- Una macchina termica è un dispositivo che scambia calore con l'ambiente (l'ambiente è tutto ciò che non costituisce la macchina termica stessa) e produce lavoro meccanico ripetendo continuamente la stessa sequenza di trasformazioni, detta ciclo.
- Dal primo principio:  $\Delta U = Q - L$
- Dato che l'energia interna è una funzione di stato, in un ciclo (cioè lo stato finale della trasformazione è uguale allo stato iniziale) si ha:  $\Delta U = 0$

$$\Delta U = 0 \Rightarrow Q = L$$

- Il lavoro prodotto dalla macchina è uguale al calore scambiato con l'ambiente.



# Rendimento di una macchina termica

- Il lavoro fatto da una macchina termica che assorbe il calore  $Q_C$  e cede il calore  $Q_F$  vale:

$$L = |Q_C| - |Q_F|$$

- Il rendimento di una macchina termica viene definito come:

$$\eta = \frac{L}{|Q_C|} = \frac{|Q_C| - |Q_F|}{|Q_C|} = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|} < 1$$

- La trasformazione ciclica che avviene nel motore può essere irreversibile (caso reale) o reversibile (caso ideale).
- Si dimostra, invocando il secondo principio della termodinamica, che il rendimento di una macchina irreversibile è sempre minore di quello di una macchina reversibile:

$$\eta_{\text{irr}} < \eta_{\text{rev}}$$

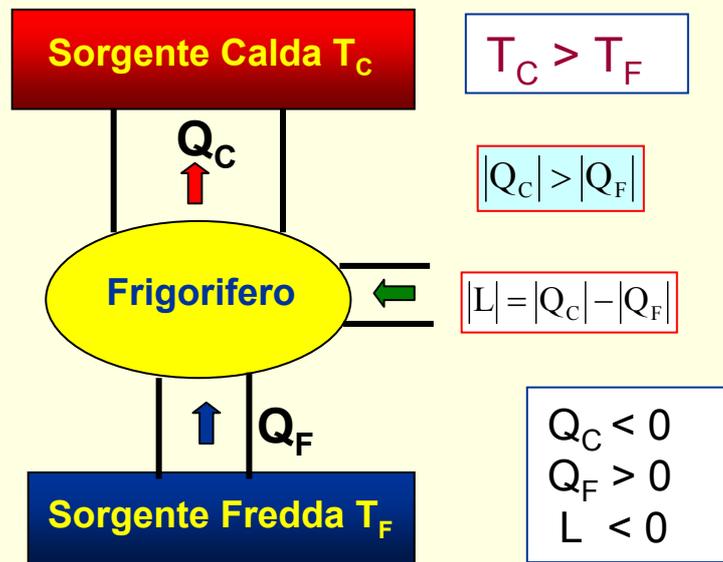
- Si può anche dimostrare che il rendimento di tutte le macchine termiche reversibili che operano tra le stesse temperature è uguale.
- Nel caso vi siano soltanto due sorgenti con le quali una macchina termica reversibile scambia calore, ovvero assorbe il calore  $Q_C$  da una sorgente a temperatura  $T_C$  e cede il calore  $Q_F$  ad una sorgente a temperatura  $T_F$  ( $T_C > T_F$ ), si può esprimere il rendimento nel modo seguente:

$$\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

**N.B. Utilizzando la relazione precedente, si può definire operativamente la temperatura termodinamica assoluta tramite il calore scambiato da una macchina termica reversibile**

# Macchine frigorifere e pompe di calore

- Prendiamo una macchina termica che funzioni al “contrario”:



- Viene assorbito un calore  $Q_F$  dalla sorgente fredda e viene ceduto un calore  $Q_C$  alla sorgente calda tramite un lavoro fatto sulla macchina termica.
- Nel caso in cui la funzione della macchina sia quella di raffreddare la sorgente fredda, a questa viene dato il nome di macchina frigorifera o frigorifero.
- Invece, nel caso in cui lo scopo della macchina termica sia quello di riscaldare la sorgente calda, a questa viene dato il nome di pompa di calore. Come vedremo, queste sono delle “stufe” molto più efficienti delle normali sorgenti di calore, quali ad esempio le stufe elettriche. Sono però anche molto più costose.
- Una macchina termica reversibile può funzionare indifferentemente come motore termico o come frigorifero (o pompa di calore) semplicemente invertendo il segno del calore e del lavoro scambiati. Cosa che non può essere fatta ovviamente da una macchina termica reale.

# Rendimento di una macchina termica

- Il rendimento è sempre definito come:

$$\text{rendimento} = \frac{\text{energia utile}}{\text{energia immessa}}$$

- Macchina termica (motore termico):

l'energia utile è il lavoro che fa la macchina e l'energia immessa è il calore fornito alla macchina dalla sorgente "calda":

$$\eta = \frac{L}{|Q_C|} = \frac{|Q_C| - |Q_F|}{|Q_C|} = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|} < 1$$

- Macchina frigorifera (frigorifera):

nel caso del frigorifero o della pompa di calore, non si parla di rendimento  $\eta$  ma si introduce il coefficiente di prestazione **COP**.

Per il frigorifero l'energia utile è il calore che si riesce a togliere alla sorgente "fredda" e l'energia immessa è il lavoro che occorre fare sulla macchina, tipicamente tramite l'utilizzo di energia elettrica:

$$\text{COP} = \frac{|Q_F|}{|L|} = \frac{|Q_C| - |L|}{|L|} = \frac{|Q_C|}{|L|} - 1 = \frac{1}{\eta} - 1$$

- Pompa di calore:

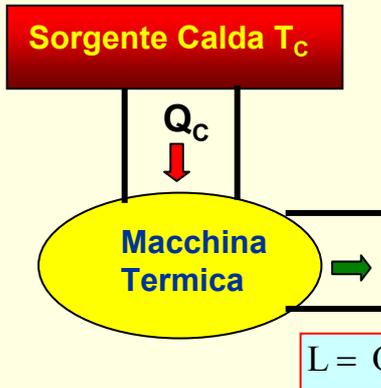
in questo caso l'energia utile è quella ceduta alla sorgente calda, mentre per il lavoro vale quanto detto per il frigorifero:

$$\text{COP} = \frac{|Q_C|}{|L|} = \frac{|Q_C|}{|Q_C| - |Q_F|} = \frac{1}{\eta} > 1$$

come si vede si ha sempre  $\text{COP} > 1$ , quindi per riscaldare una stanza, a parità di energia elettrica utilizzata, conviene utilizzare una pompa di calore rispetto ad una stufetta elettrica tradizionale basata sull'effetto Joule.

# Secondo principio della termodinamica

## Enunciato di Kelvin-Plank

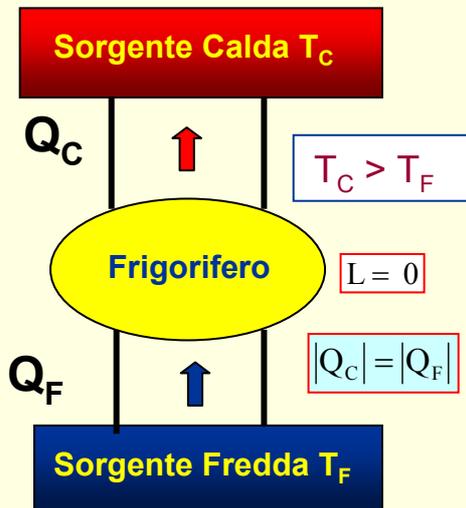


È impossibile una trasformazione ciclica il cui unico risultato sia la sottrazione di calore ad una sorgente a temperatura  $T$  e la conversione completa di questa energia termica in lavoro meccanico.

**[non esiste la macchina termica perfetta]**

Una macchina termica deve funzionare scambiando calore con almeno due sorgenti

## Enunciato di Clausius



È impossibile una trasformazione ciclica il cui unico risultato sia la trasmissione di calore da un corpo a temperatura più bassa ad uno a temperatura più alta.

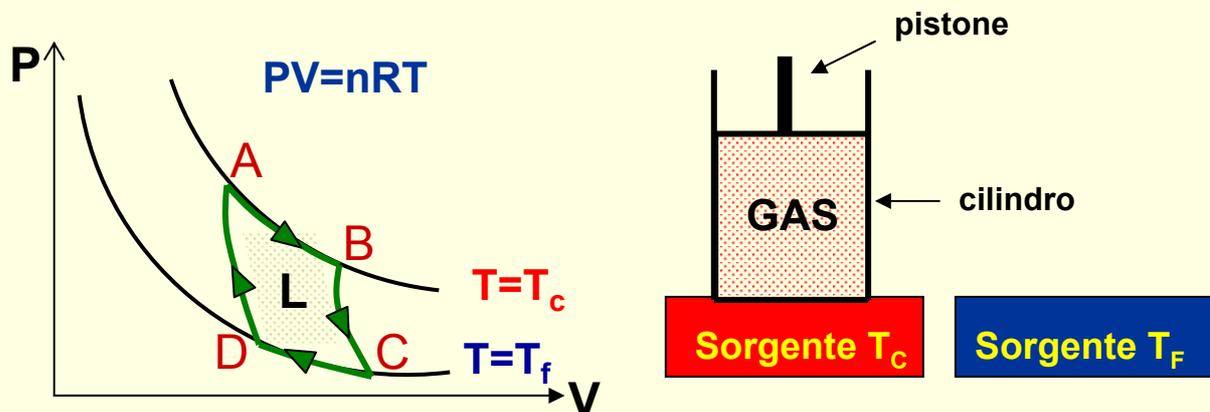
**[non esiste il frigorifero perfetto]**

Il calore fluisce spontaneamente solo dai corpi caldi a quelli freddi e non viceversa

I due postulati sono equivalenti. Se non è vero l'uno si può dimostrare che non è vero nemmeno l'altro e viceversa

# Macchina di Carnot (ciclo di Carnot)

Consideriamo una macchina termica che usi un gas perfetto come fluido termodinamico.



■ Immaginiamo la seguente trasformazione ciclica reversibile.

## 1. AB: espansione a T costante (isoterma reversibile)

$$\Delta U = Q - L \quad \text{dato che } \Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = nC_V \Delta T = 0$$

$$\Rightarrow Q_C = L_{AB}$$

il lavoro fatto dal gas è uguale al calore assorbito dalla sorgente a temperatura  $T_c$ .

## 2. BC: espansione adiabatica reversibile: $Q = 0$

in questo caso il lavoro fatto dal gas è pari alla variazione di energia interna.  $\Delta U_{BC} = -L_{BC}$

## 3. CD: compressione isoterma reversibile

in questo caso viene ceduto il calore  $Q_F$  alla sorgente a temperatura  $T_f$ .  $Q_F = L_{CD}$

## 4. DA: compressione adiabatica reversibile: $Q = 0$

$$\Delta U_{DA} = -L_{DA}$$

**N.B. Il lavoro è uguale all'area racchiusa dal ciclo.  
Verso orario: L positivo; verso antiorario: L negativo.**

## ... macchina di Carnot

- L'effetto totale del ciclo di Carnot è l'assorbimento della quantità di calore  $Q_C$ , il compimento del lavoro meccanico  $L$  da parte della macchina e la cessione del calore  $Q_F$ .

$$L = |Q_C| - |Q_F| \quad \eta = \frac{|Q_C| - |Q_F|}{|Q_C|} = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|}$$

$$Q_C = L_{AB} = \int_A^B PdV = nRT_C \int_A^B \frac{dV}{V} = nRT_C (\ln V_B - \ln V_A) = nRT_C \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$Q_F = L_{CD} = nRT_F \ln \frac{V_D}{V_C} \quad \Rightarrow |Q_F| = nRT_F \ln \frac{V_C}{V_D}$$

$$\frac{|Q_F|}{|Q_C|} = \frac{T_F \ln \frac{V_C}{V_D}}{T_C \ln \frac{V_B}{V_A}}$$

- I volumi  $V_A$ ,  $V_B$ ,  $V_C$ ,  $V_D$  non sono indipendenti gli uni dagli altri perché sono collegati da isoterme e adiabatiche.

$$\frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A} \quad \Rightarrow \quad \frac{|Q_F|}{|Q_C|} = \frac{T_F}{T_C}$$

- Allora il rendimento della macchina vale:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

- Tramite il secondo principio della termodinamica si dimostra che  $\eta = 1 - T_F/T_C$  vale per qualsiasi macchina reversibile che lavori tra le due temperature  $T_C$  e  $T_F$  e non solo per la macchina di Carnot

# Entropia (S)

---

- Il secondo principio della termodinamica è stato descritto con riferimento a enunciati su quali trasformazioni sono possibili e quali sono impossibili.
- Nel 1865 Clausius introdusse il concetto di Entropia per esprimere in forma astratta il secondo principio senza riferirsi a nessun dispositivo particolare.
- Si può definire la variazione di entropia di un sistema in due modi:
  1. In termini di energia scambiata sotto forma di calore e di temperatura alla quale avviene lo scambio.
  2. Contando le disposizioni microscopiche con cui è possibile realizzare lo stesso stato macroscopico (meccanica statistica).
    - L'entropia è una misura del disordine di un sistema
    - Un sistema, a parità di energia, tende a portarsi verso lo stato di massimo disordine.

# Definizione dell'entropia

- Immaginiamo un sistema che faccia una trasformazione infinitesima reversibile scambiando il calore  $\delta Q$  alla temperatura  $T$ .

[dato che la trasformazione è reversibile, la temperatura della sorgente e del sistema è la stessa. Se fossero diverse, come succede nei casi reali, la trasformazione sarebbe irreversibile].

- Si definisce come variazione infinitesima di entropia la quantità:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

- La variazione di entropia tra uno stato iniziale  $i$  ed uno stato finale  $f$  è pari a:

$$\Delta S = S(f) - S(i) = \int_{i^{\text{rev}}}^f \frac{\delta Q}{T}$$

- La trasformazione per andare da  $i$  a  $f$  deve essere reversibile, altrimenti vale la disuguaglianza di Clausius nel caso la trasformazione sia irreversibile.

$$\Delta S = S(f) - S(i) > \int_{i^{\text{irr}}}^f \frac{\delta Q}{T}$$

N.B.  $T$  è sempre la temperatura della sorgente e non del sistema.  
Solo per trasformazioni reversibili le due sono le stesse.

# Entropia: proprietà

---

- Si dimostra che  $S$  è una funzione di stato, cioè la sua variazione dipende solo dallo stato iniziale e dallo stato finale, ma non dal percorso.
- L'entropia è una grandezza estensiva, vale a dire è una grandezza additiva.
- La grandezza che interessa in una trasformazione è la variazione di entropia e non il suo valore assoluto.
- L'entropia è definita a meno di una costante arbitraria. Il terzo principio della termodinamica stabilisce il valore di questa costante.
- In una trasformazione reversibile l'entropia dell'universo (sistema più ambiente) rimane costante, mentre in una trasformazione irreversibile l'entropia dell'universo aumenta sempre.
- Le trasformazioni spontanee (che sono irreversibili) avvengono in modo tale da aumentare l'entropia dell'universo.

# Entropia come funzione di stato

- Prendiamo un ciclo di Carnot:

$Q_C$  = calore assorbito dal sistema alla temperatura  $T_C$

$Q_F$  = calore ceduto dal sistema alla temperatura  $T_F$

- Abbiamo che:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|} = 1 - \frac{T_F}{T_C} \Rightarrow \frac{|Q_F|}{|Q_C|} = \frac{T_F}{T_C}$$

- Quindi:

$$\frac{|Q_F|}{T_F} = \frac{|Q_C|}{T_C} \Rightarrow \frac{|Q_C|}{T_C} - \frac{|Q_F|}{T_F} = 0$$

- Consideriamo il calore con il segno opportuno, si ha:

$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} = 0$$

- Se il sistema scambiasse calore con  $n$  sorgenti, si avrebbe:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \dots + \frac{Q_i}{T_i} + \dots + \frac{Q_n}{T_n} = 0 \quad ; \quad \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

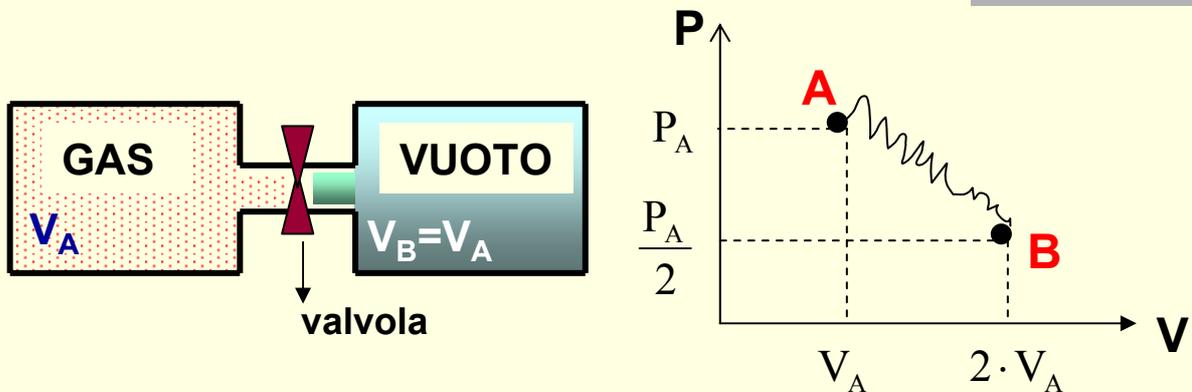
- $Q_i$  è il calore scambiato, in modo reversibile, dal sistema con la sorgente  $i$ -esima a temperatura  $T_i$ .

- Se facciamo tendere  $n$  all'infinito, la sommatoria si trasforma in un integrale ciclico:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

- $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$  è la condizione affinché la grandezza  $dS = \frac{\delta Q}{T}$  sia il differenziale di una funzione di stato

# Variazioni di entropia nelle trasformazioni irreversibili: espansione libera di un gas perfetto



- L'espansione libera di un gas è un processo irreversibile
  - Stato iniziale:  $V = V_A$  ;  $P = P_A$  ;  $T = T_A$
  - Stato finale:  $V = 2 \cdot V_A$  ;  $P = P_A/2$  ;  $T = T_A$
- La trasformazione è un'espansione libera nel vuoto. Non viene scambiato né calore e né lavoro.
  - $Q = 0$  ;  $L = 0$  ;  $\Delta U = 0$  ;  $\Delta T = 0$
- Valutiamo l'integrale di Clausius:

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_A} \int_A^B \delta Q = \frac{Q}{T_A} = 0$$

- Allora  $\Delta S = 0$  ? ➔ **NO**

perché il calcolo dell'entropia va fatto lungo una trasformazione reversibile che abbia lo stesso stato iniziale e lo stesso stato finale della trasformazione irreversibile.

# $\Delta S$ : espansione libera nel vuoto

- Dato che la temperatura dello stato iniziale e dello stato finale è la stessa, si può scegliere come trasformazione reversibile un'isoterma.

$$\Delta S = \int_{A^{\text{rev}}}^B \frac{\delta Q}{T}$$

- Nell'isoterma si ha:  $\Delta U = Q - L = 0 \Rightarrow Q = L$

$$\delta Q = \delta L = PdV = \frac{nRT}{V}dV$$

$$\Delta S = \int_{A^{\text{rev}}}^B \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{nRT}{TV}dV = nR \int_A^B \frac{dV}{V} = nR \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}$$

- Dato che nel nostro esempio  $V_B = 2V_A$ , si ha:

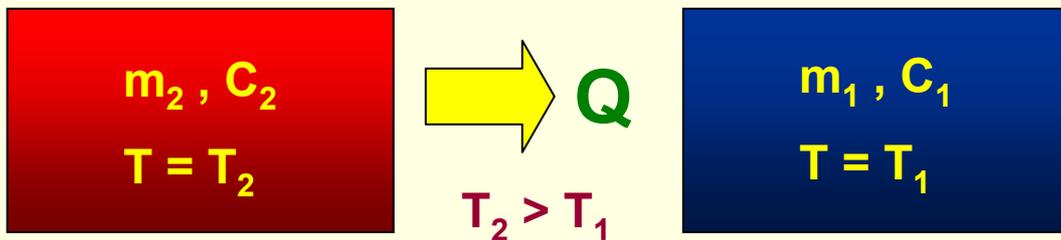
$$\Delta S = S(B) - S(A) = nR \cdot \ln 2 > 0$$

- In una espansione libera l'entropia  $S$  è aumentata, cioè è aumentato il disordine del sistema.
- N.B. vale sempre la disuguaglianza di Clausius

$$\int_{A^{\text{irr}}}^B \frac{\delta Q}{T} \leq S(B) - S(A)$$

Il segno di uguale vale solo per trasformazioni reversibili

# $\Delta S$ : scambio di calore



- Abbiamo un corpo di massa  $m_2$ , calore specifico  $c_2$  e temperatura  $T_2$  che viene messo in contatto termico con un altro di massa  $m_1$ , calore specifico  $c_1$  e temperatura  $T_1$ .
- Se  $T_2 > T_1$  si avrà uno scambio di calore tra i due corpi fino a quando questi non raggiungeranno l'equilibrio termico a temperatura  $T_f$ .

- Il calore “ceduto” dal corpo 2 vale:

$$Q_2 = m_2 \cdot c_2 \cdot (T_f - T_2) \quad [\text{negativo}]$$

- Il calore “assorbito” dal corpo 1 vale:

$$Q_1 = m_1 \cdot c_1 \cdot (T_f - T_1) \quad [\text{positivo}]$$

- Se non c'è dispersione di calore verso l'ambiente si deve avere:

$$Q_1 + Q_2 = 0$$

$$m_1 \cdot c_1 \cdot (T_f - T_1) + m_2 \cdot c_2 \cdot (T_f - T_2) = 0$$

$$T_f = \frac{m_1 \cdot c_1 \cdot T_1 + m_2 \cdot c_2 \cdot T_2}{m_1 \cdot c_1 + m_2 \cdot c_2} \quad [\text{Temperatura finale di equilibrio}]$$

$$T_2 > T_f > T_1$$

# $\Delta S$ : scambio di calore

- Per calcolare  $\Delta S$  dobbiamo scegliere una trasformazione reversibile che unisca gli stessi stati iniziali e finali
- Immaginiamo di mettere a contatto i due corpi con delle sorgenti e variamo poi la temperatura delle stesse

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{mc dT}{T} \quad \text{cmdT: calore infinitesimo scambiato con la sorgente}$$

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{m_1 c_1 dT}{T} = m_1 c_1 \ln \frac{T_f}{T_1} > 0 \quad \text{[il corpo si è scaldato]}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_f} \frac{m_2 c_2 dT}{T} = m_2 c_2 \ln \frac{T_f}{T_2} < 0 \quad \text{[il corpo si è raffreddato]}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

- Esempio numerico: immaginiamo che i due corpi siano identici.

$$m_1 = m_2 = m \quad \text{e} \quad c_1 = c_2 = c$$

e che le temperature siano  $T_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_2 = 60 \text{ }^\circ\text{C}$

$$T_f = \frac{m \cdot c \cdot T_1 + m \cdot c \cdot T_2}{m \cdot c + m \cdot c} = \frac{T_1 + T_2}{2} = \frac{20 + 60}{2} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta S_1 = mc \cdot \ln \frac{273 + 40}{273 + 20} = mc \cdot 0.0660$$

$$\Delta S_2 = mc \cdot \ln \frac{273 + 40}{273 + 60} = -mc \cdot 0.0619$$

$$\Delta S = mc \cdot 0.0041 > 0$$

L'entropia è aumentata perché lo scambio di calore è un processo irreversibile