

# Il secondo principio della Termodinamica

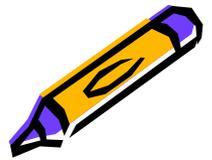
**I Principio:** legge di **conservazione energia**

[**NON** ho limiti sulle trasformazioni possibili]

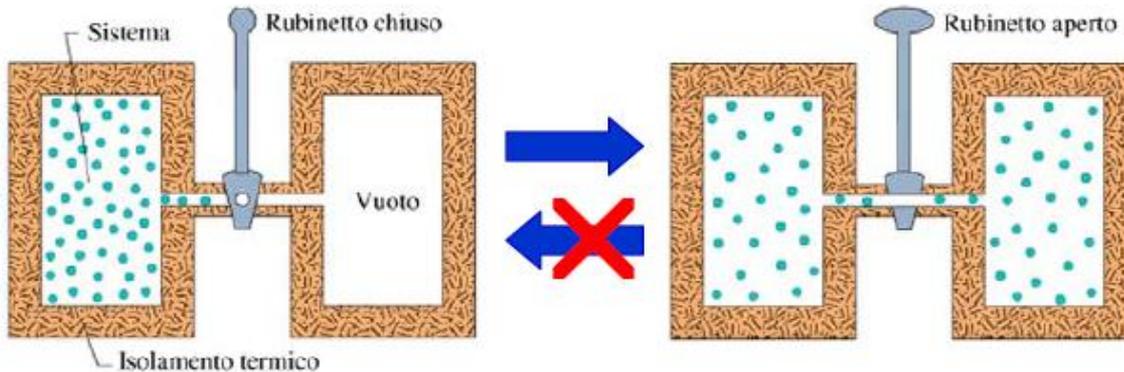
**II Principio:** spiega perché **certi tipi** di trasformazioni avvengono in una sola direzione



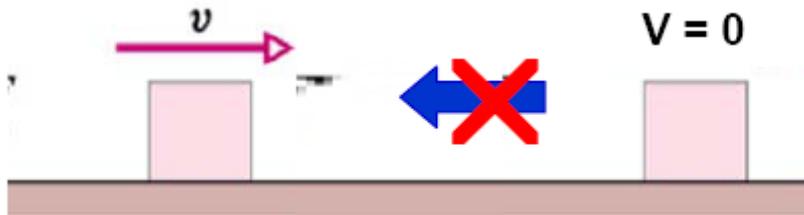
**uovo** cade in un portauovo e si **rompe**:  
non osservo mai  
uovo rotto che si ricompone



# ... in pratica



espansione libera  
di un gas



cassa che scivola su superficie  
si arresta [attrito]

**sono processi irreversibili**

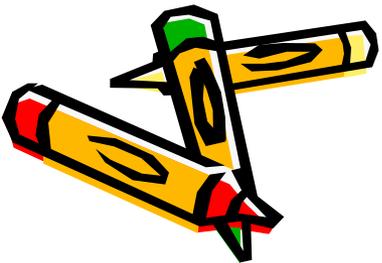
[avvengono spontaneamente in **una sola direzione**]

*tutti i processi che avvengono in natura procedono in un solo senso.  
Mai, di loro spontanea volontà, procedono  
in senso inverso.*



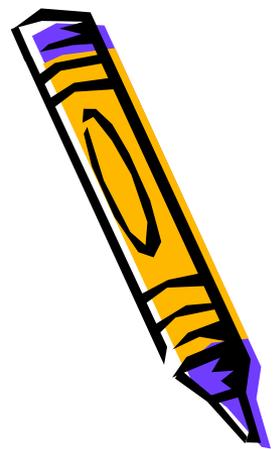
# Non si torna indietro...

- Definiamo questi processi a senso unico come *irreversibili*, un termine che significa: una volta avviato un processo(irreversibile), esso continua a procedere.
- Più precisamente, si vuol dire che è impossibile, con piccole modifiche dell'ambiente in cui si svolge, far sì che il processo cambi verso. Sostanzialmente, tutti i processi che avvengono in natura sono irreversibili.



# Entropia

- Non è l'*energia* del sistema che controlla il senso dei processi irreversibili; è un'altra proprietà : l'*entropia* (simbolo  $S$ ) del sistema.



*Principio di entropia:  
quando in un sistema chiuso avviene un processo  
irreversibile, l'entropia del sistema aumenta sempre;  
non  
diminuisce mai.*

L'entropia si differenzia dall'energia anche perché non obbedisce ad alcun principio di conservazione. Qualunque sia la variazione che avviene all'interno di un sistema, la sua energia rimane costante, mentre la sua entropia aumenta inesorabilmente non appena vi si svolgono processi irreversibili.

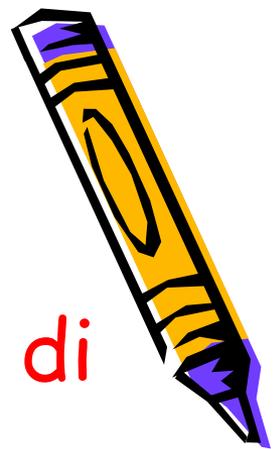


# Entropia Macroscopica

- Come possiamo esprimere l'entropia in termini macroscopici?
  - Le molecole di un sistema ad alta  $T$  sono molto 'disordinate', sia nella loro posizione sia in termini degli stati energetici occupati (traslazionali, vibrazionali, rotazionali)
  - Le molecole di un corpo a bassa  $T$  (ad esempio un solido) sono molto piu' 'ordinate', sia nella posizione sia negli stati energetici permessi.
  - Un sistema a bassa  $T$  ha meno stati energetici e posizioni permesse di un sistema ad alta  $T$



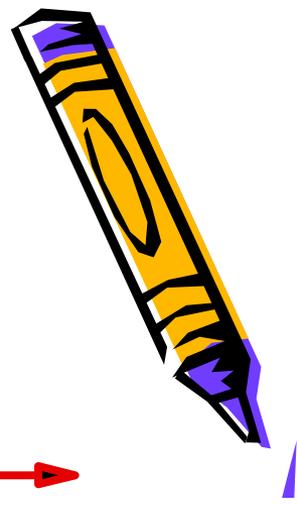
# Entropia Macroscopica



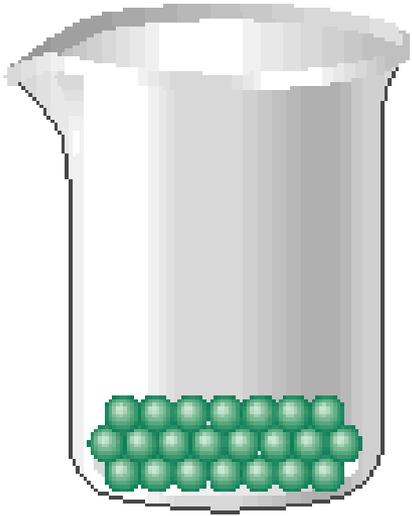
- Consideriamo ora l'effetto di un **trasferimento reversibile infinitesimo di calore** ad un corpo.
- Dal punto di vista dell'ordine molecolare e della redistribuzione energetica interna, fornire una quantità  $dq_{rev}$  al sistema ha un effetto maggiore se la temperatura è bassa.
- Se il sistema è già ad alte temperature, avrà già una grande redistribuzione interna dell'energia, e fornire  $dq_{rev}$  al sistema ha **meno** effetto.



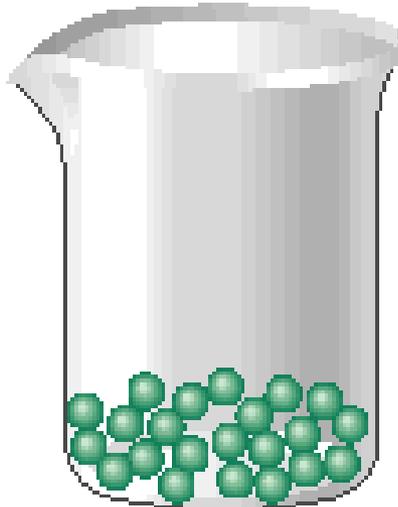
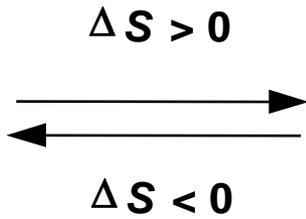
$S(T)$



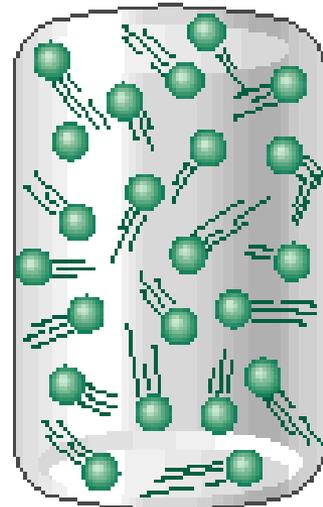
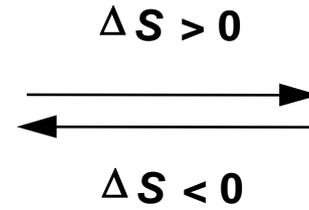
Entropia crescente



Solido Cristallino



Liquido

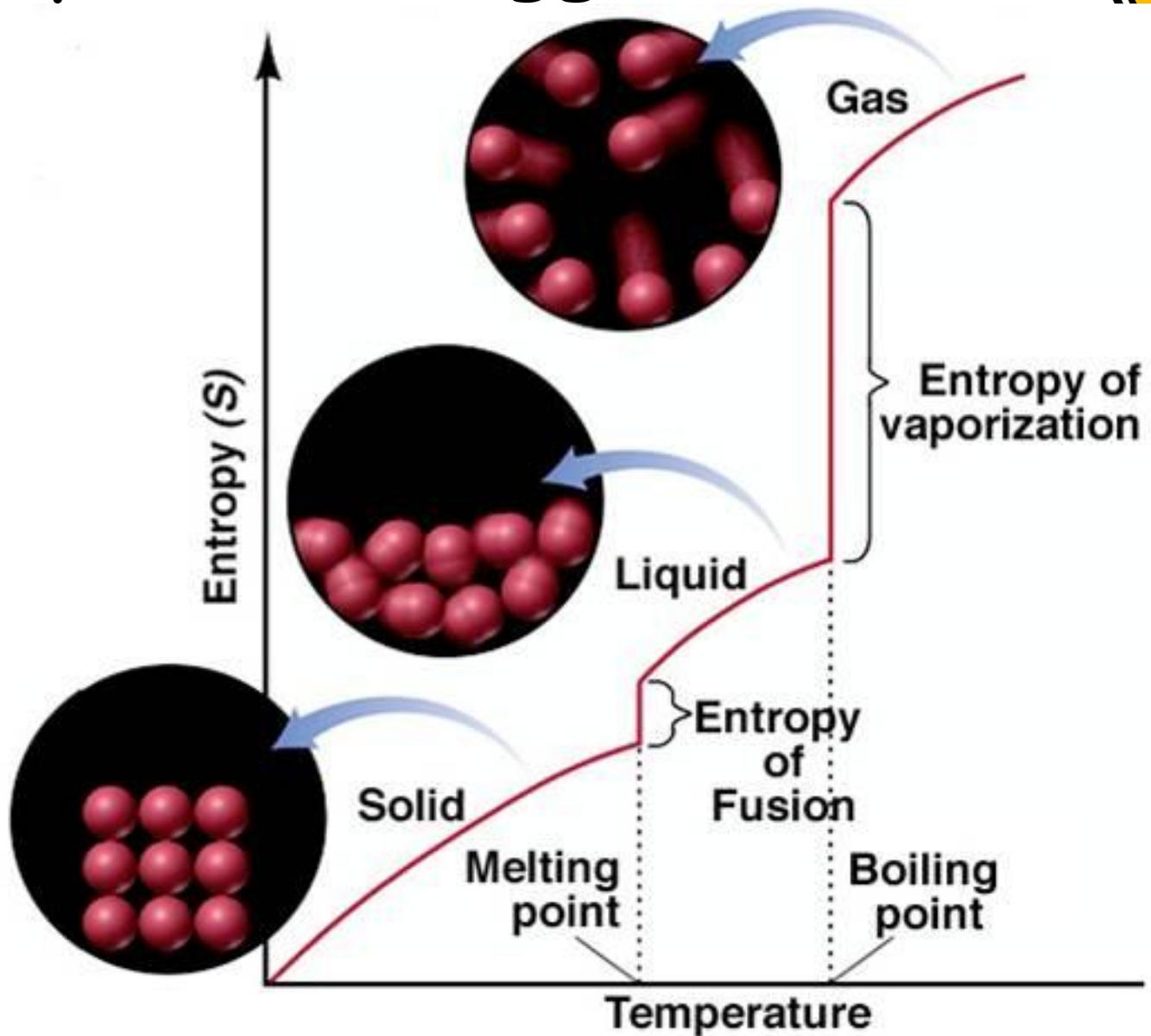


Gas



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

# Entropia e Passaggi di Fase



# Le macchine termiche

## Macchina Termica

[dispositivo utile per comprendere II principio]

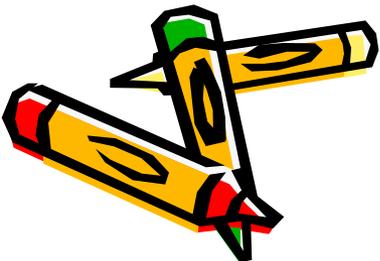
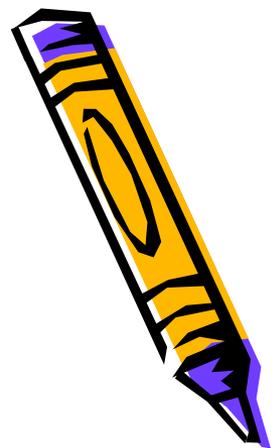
*trasforma energia interna in  
forme utili di energia [energia cinetica]*

### **funzionamento:**

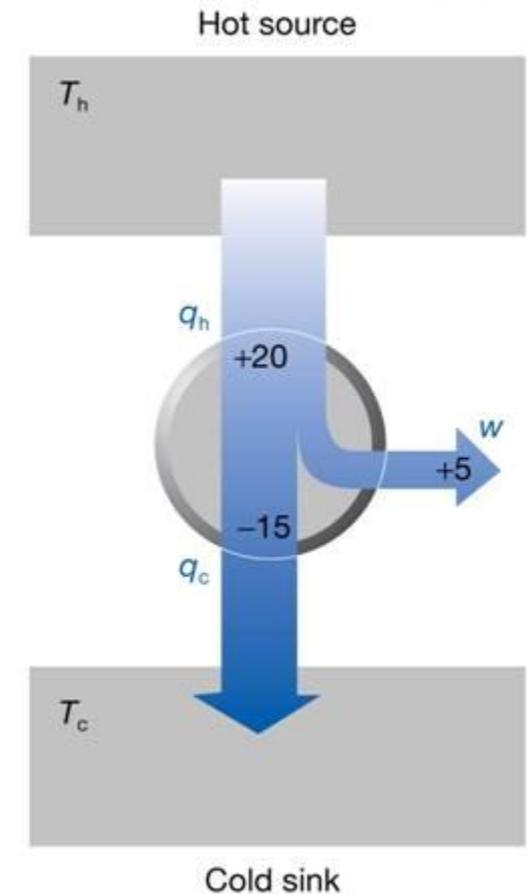
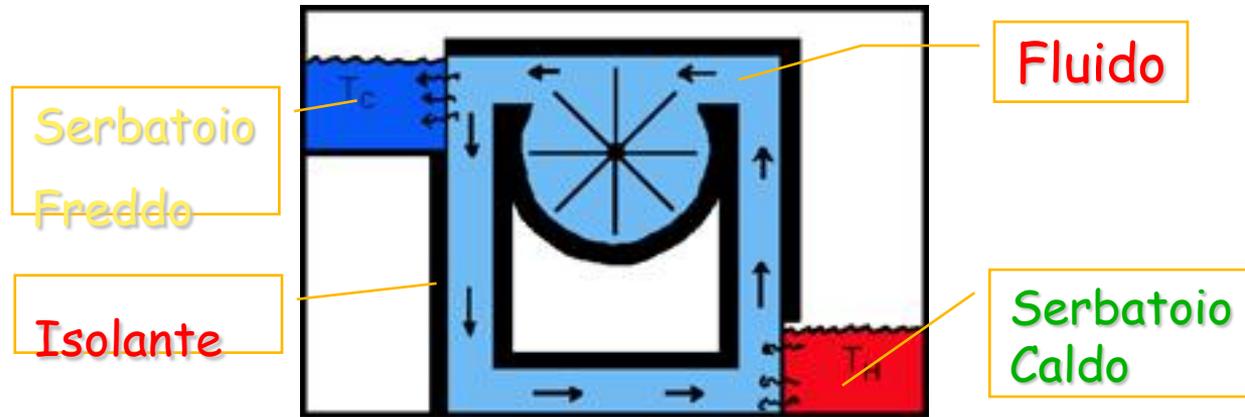
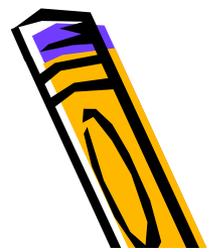
fa compiere lavoro a sostanza [fluido motore]  
mediante **trasformazione ciclica**

### **modello semplificato:**

- 1) trasferisco energia da **termostato caldo**
- 2) la macchina compie **lavoro**
- 3) cedo energia a **termostato freddo**



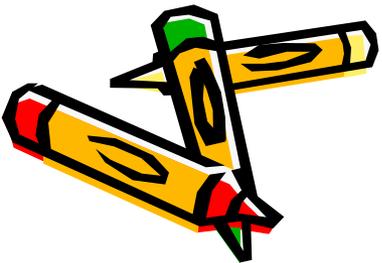
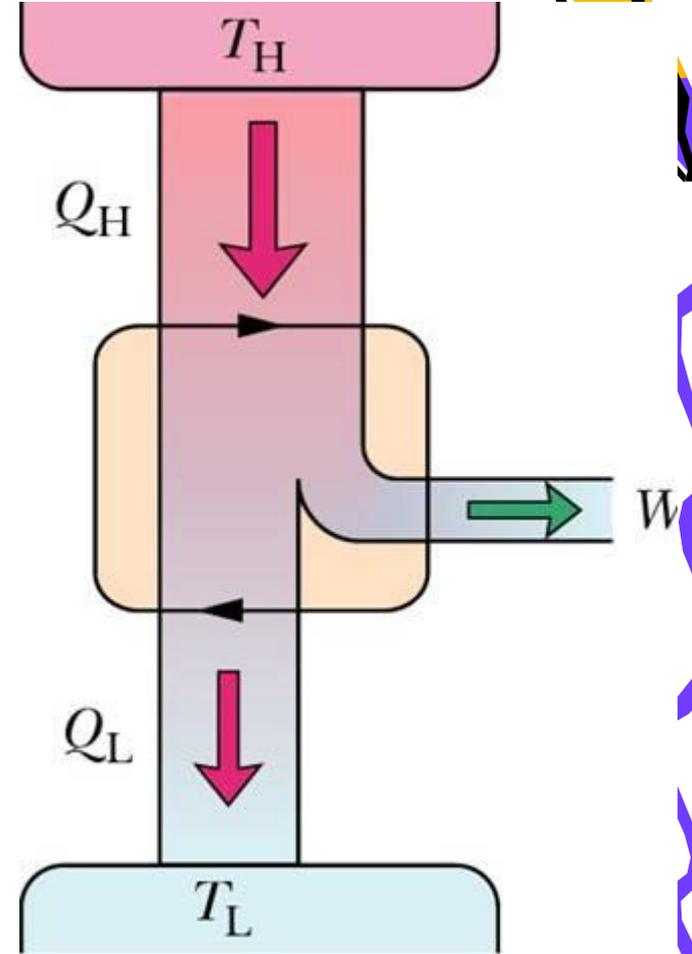
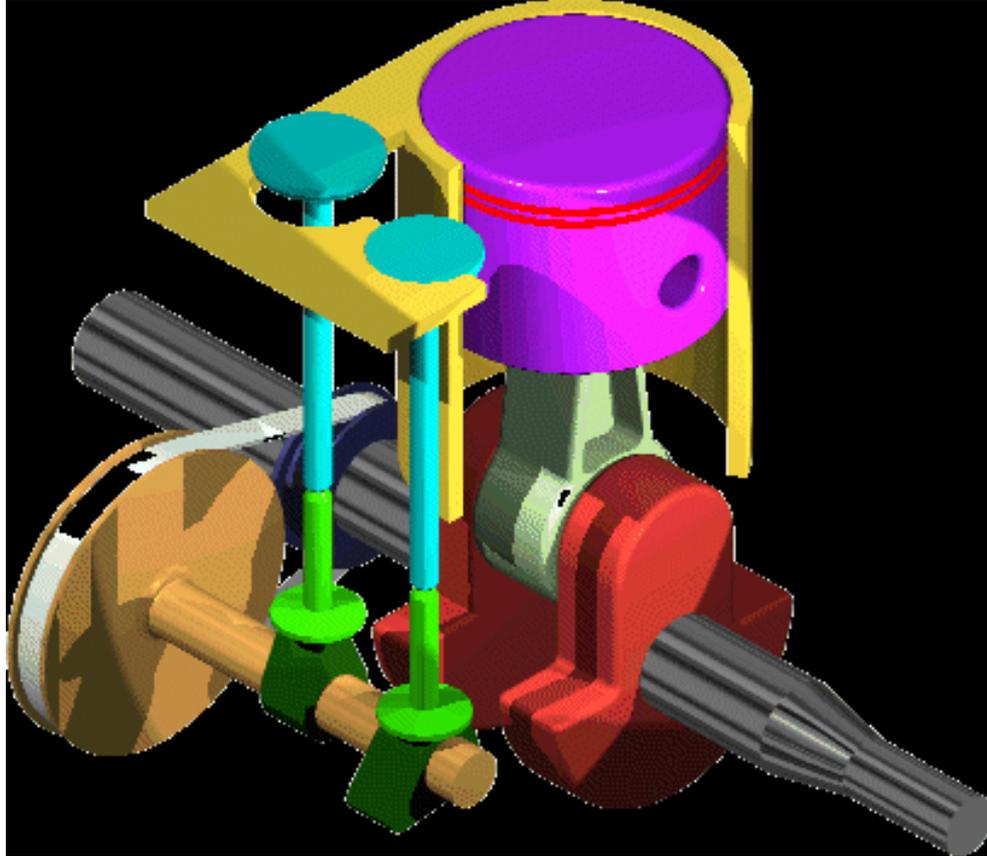
# Macchine Termiche



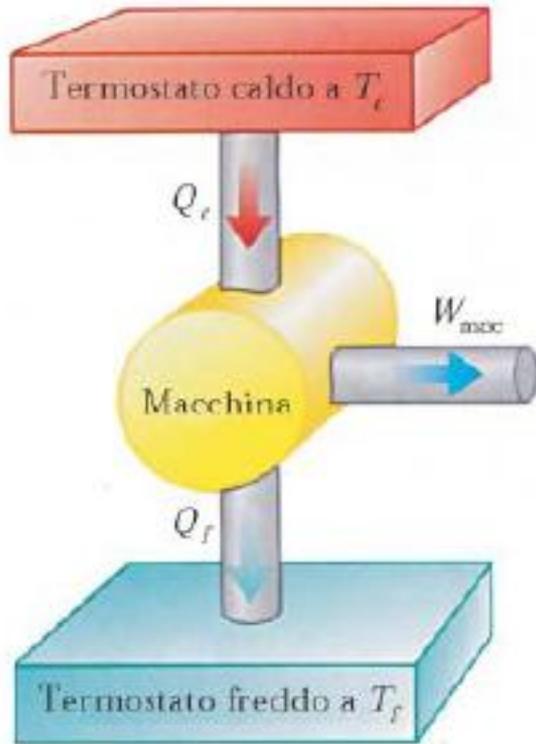
- Una macchina termica opera tra due temperature diverse e trasforma **parte** del calore in lavoro. Il fluido interno compie un ciclo



# Motore



# Macchina termica



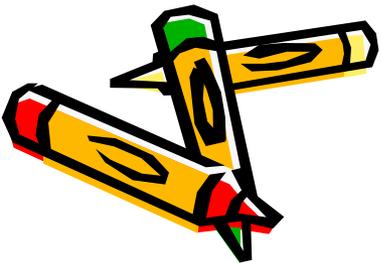
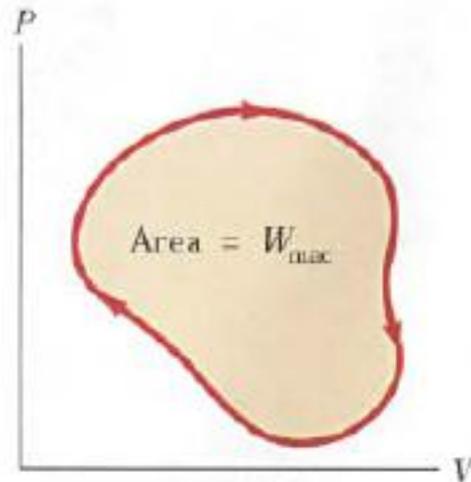
$$\Delta E_{int} = 0 = Q_{net} - W_{mac}$$

$$W_{mac} = Q_{net} = |Q_c| - |Q_f|$$

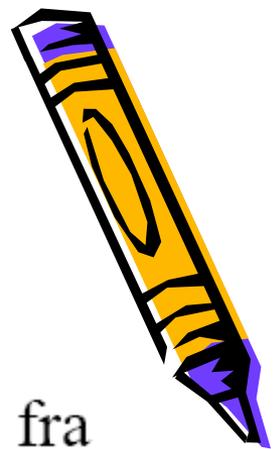
trasformazione  
**ciclica**

nel caso di **gas perfetto**:

$$(p_i, V_i, T_i) = (p_f, V_f, T_f)$$



# Il rendimento



$$\eta = \frac{W_{mac}}{|Q_c|} = \frac{|Q_c| - |Q_f|}{|Q_c|} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|}$$

**rendimento:** rapporto fra ciò che ottiene (lavoro) e ciò che si spende (energia)

**N.B.**  $\eta = 1 = 100\%$  solo se  $Q_f = 0$   
[trasformo **tutta** energia assorbita in lavoro]



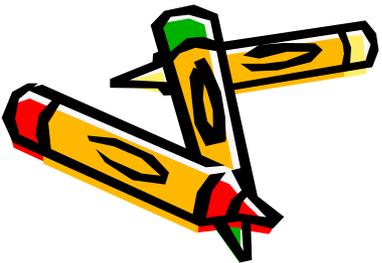
# Esempi

**esempio: macchina a vapore**

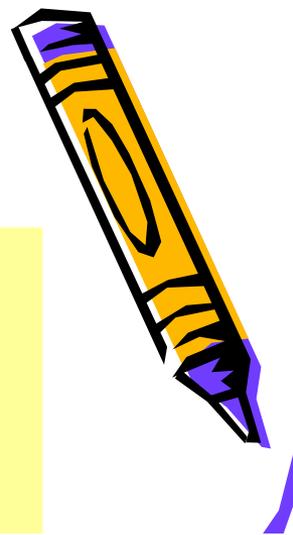
**fluido motore: acqua**

l'acqua compie un ciclo:

- 1) in caldaia diventa vapore;
- 2) vapore muove pistone;
- 3) vapore è condensato  
in acqua fredda;
- 4) acqua fredda torna in caldaia.



# Il II principio (Kelvin-Plank)



è *impossibile* costruire macchina termica che, operando su un ciclo, trasformi *tutta energia* assorbita in *lavoro*

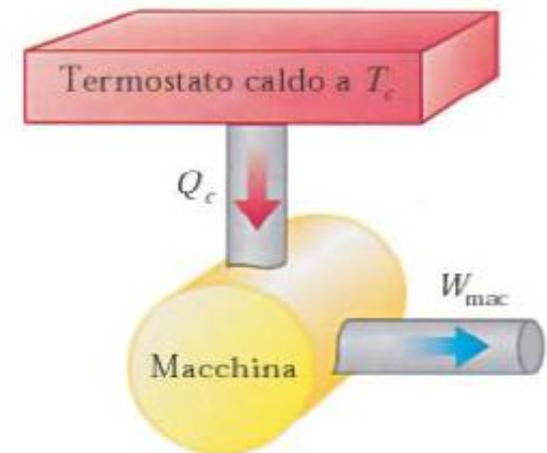
ossia

è *teoricamente* impossibile costruire una macchina che lavori al *100% di rendimento*

ossia

*non esiste il motore perfetto*

è **impossibile recuperare tutto il calore** (disperso in attriti presenti nella macchina) e **trasformarlo in lavoro meccanico**



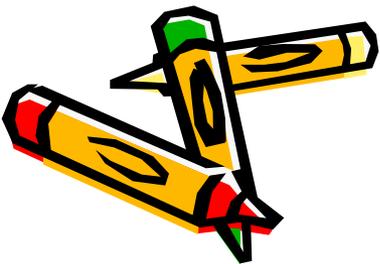
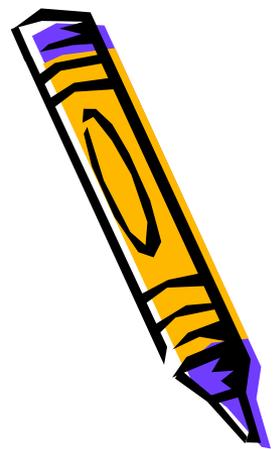
**macchina impossibile**

# In Sostanza.....

⇒ quantità (anche infinitesima) di calore **deve sfuggire**  
qualunque moto è destinato a cessare  
[**NON** esiste **moto perpetuo** !!!]

⇒ qualità di **energia** si **degrada**

⇒ **asimmetria** in trasformazioni energetiche

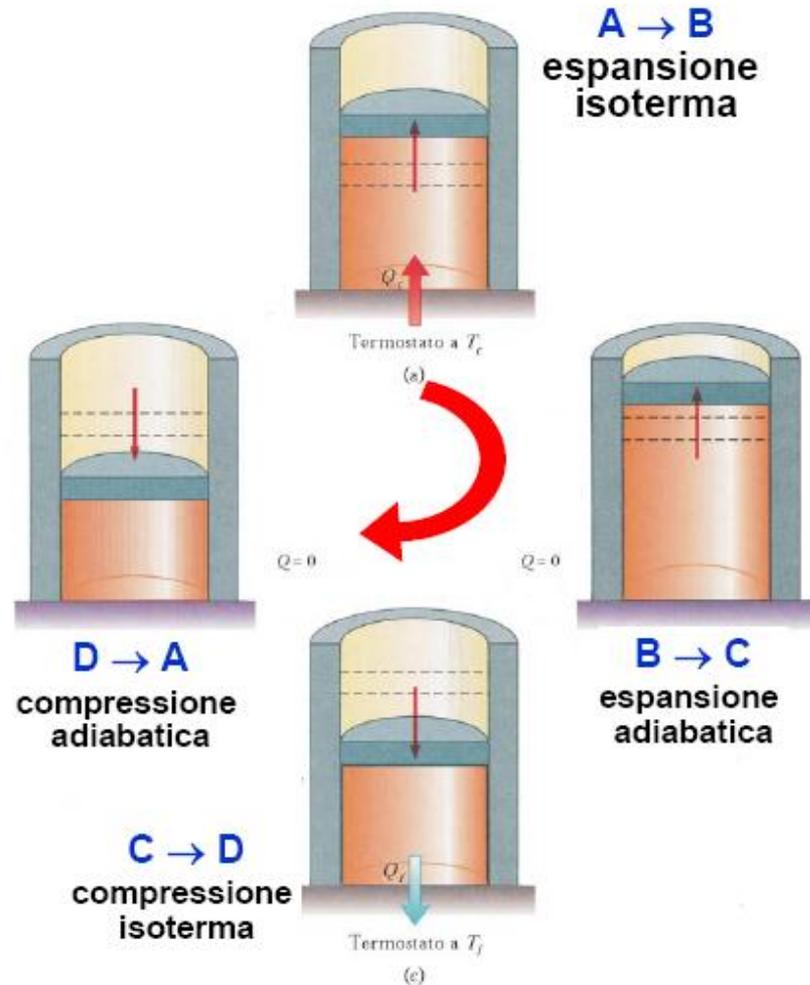
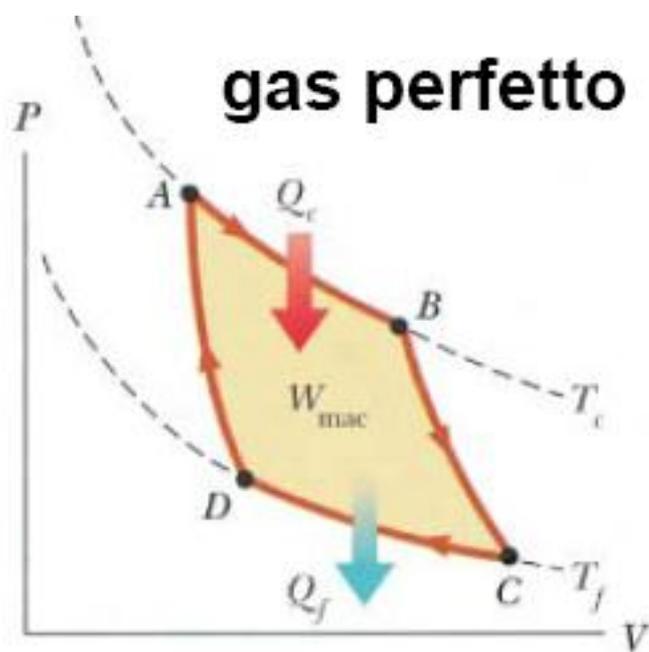


# La macchina di Carnot

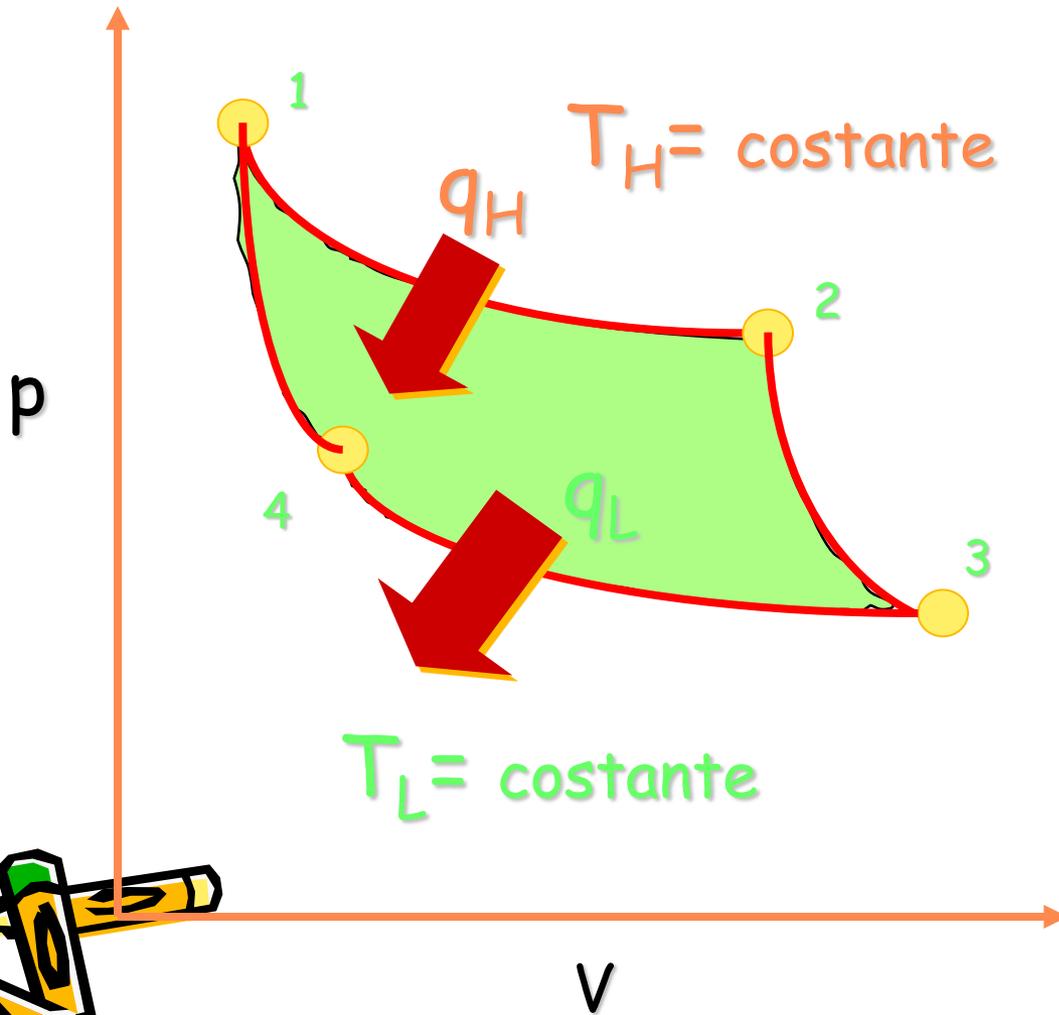
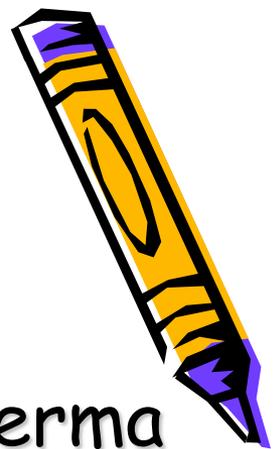
[macchina più efficiente possibile, teorica]

## motore ideale:

- ▶ trasformazioni **reversibili**  
[molto lente, quasi-statiche]
- ▶ **NO** attriti o turbolenze  
[disperdono energia]



# Ciclo di Carnot



1-2 : Isotherma

2-3 : Adiabatica

3-4 : Isotherma

4-1 : Adiabatica

Lavoro Estratto



# La macchina di Carnot



il *lavoro* svolto da sostanza sottoposta a *ciclo di Carnot*  
è la *massima quantità* di lavoro possibile  
per una data quantità di energia fornita dal termostato caldo

$$\eta = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

## Teorema di Carnot

$$\eta = 1 \quad T_f = 0 \text{ K}$$

**impossibile !**

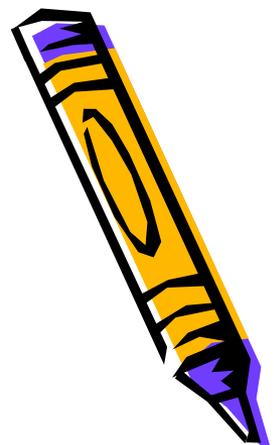
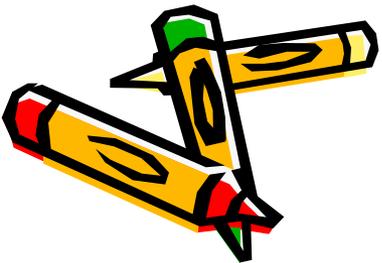
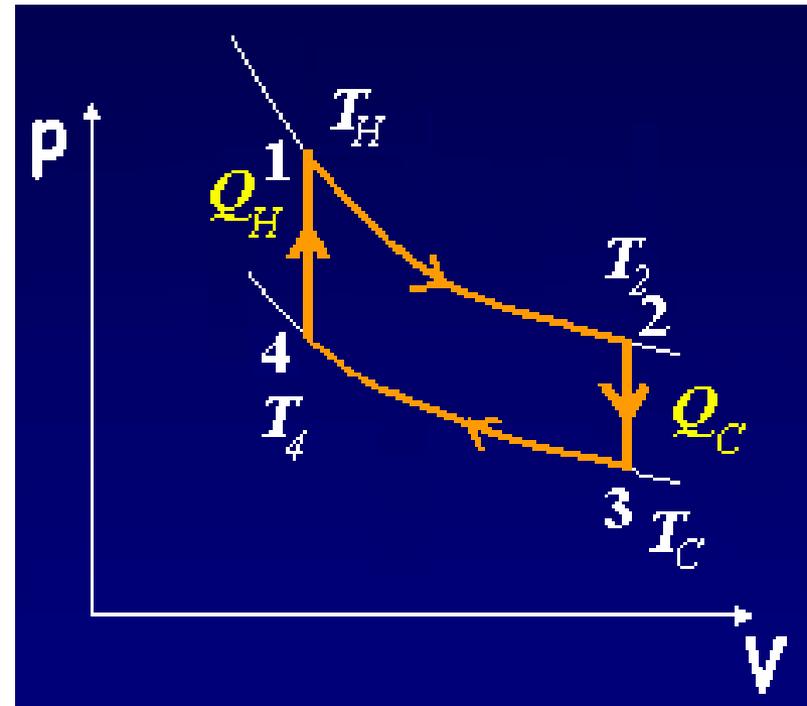
[dovrei spendere  
**energia infinita**  
per arrivare a 0 K]

tutte le macchine *reali* sono *meno efficienti* di macchina di Carnot  
[trasformazioni irreversibili (veloci), attriti interni, ...]



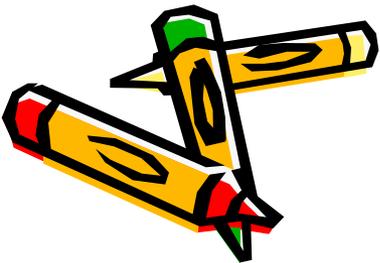
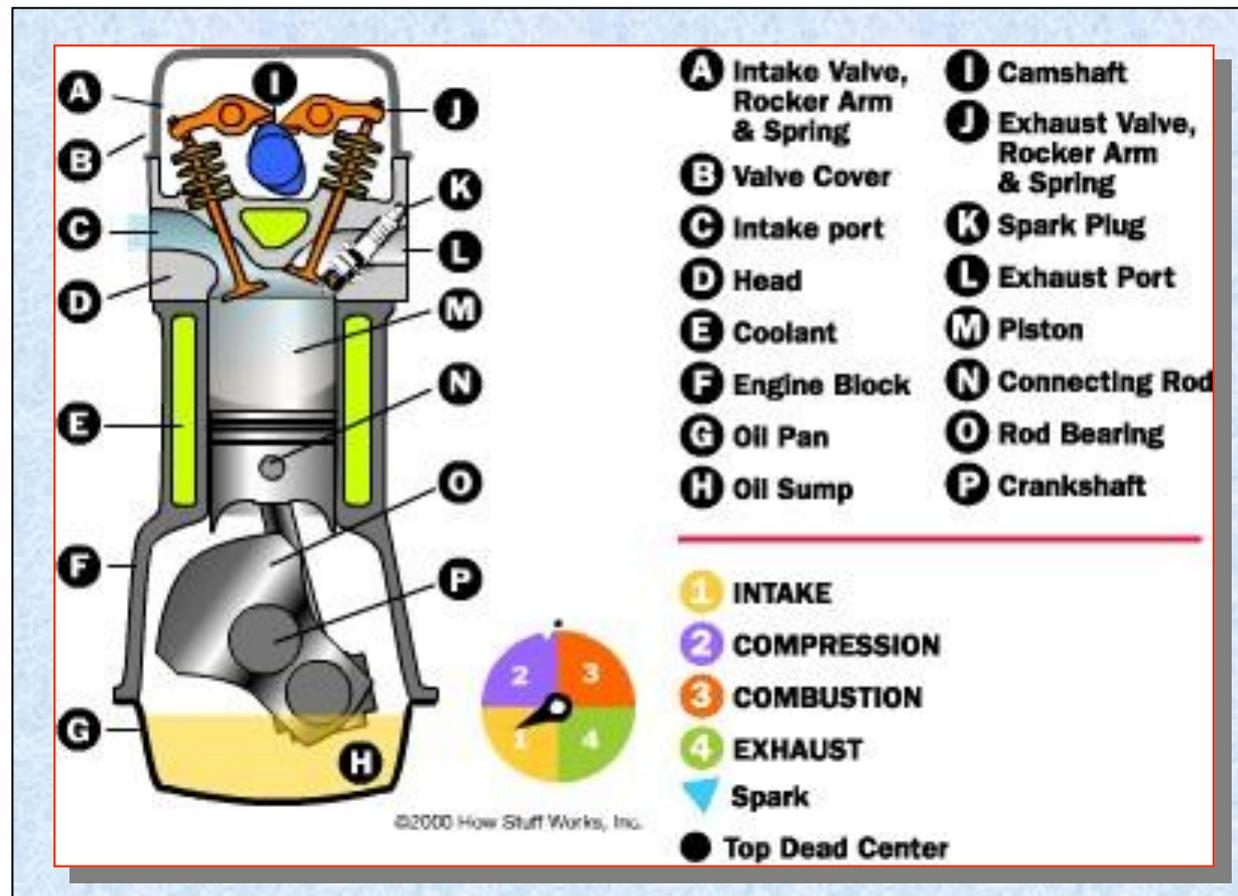
# Il Ciclo di Otto

- Quattro Tempi
- 1→2: adiabatica lenta
- 2→3: isocora veloce
- 3→4: adiabatica lenta
- 4→1: isocora veloce

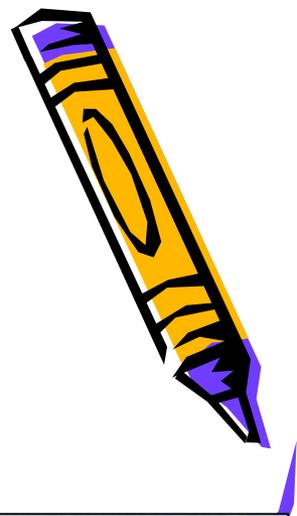


# Motore a ciclo di Otto

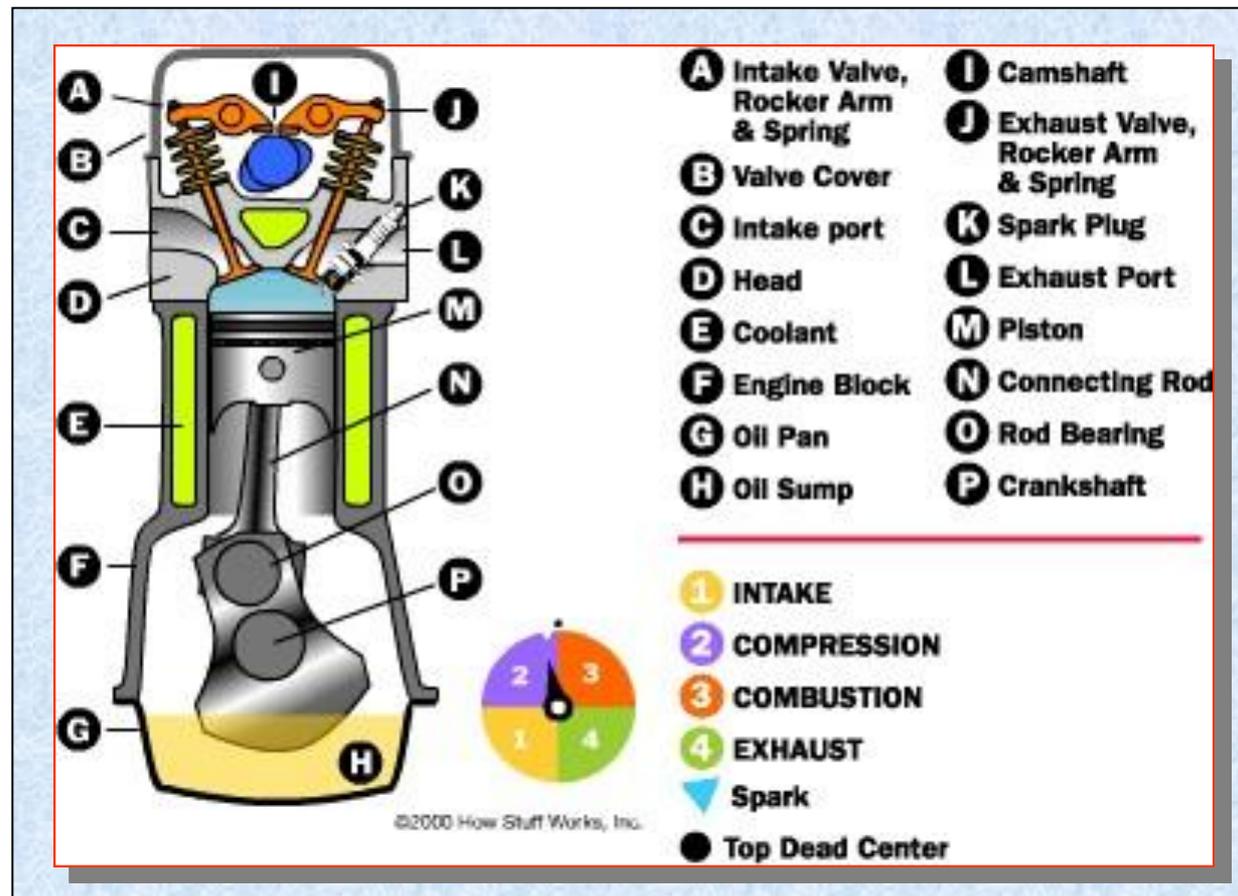
Passo 1: Entra la miscela aria benzina dal carburatore



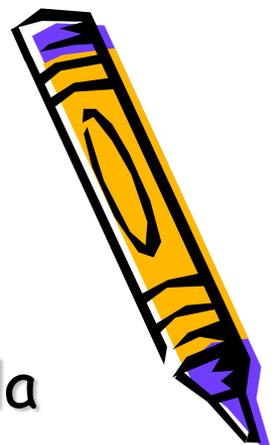
# Motore a ciclo di Otto



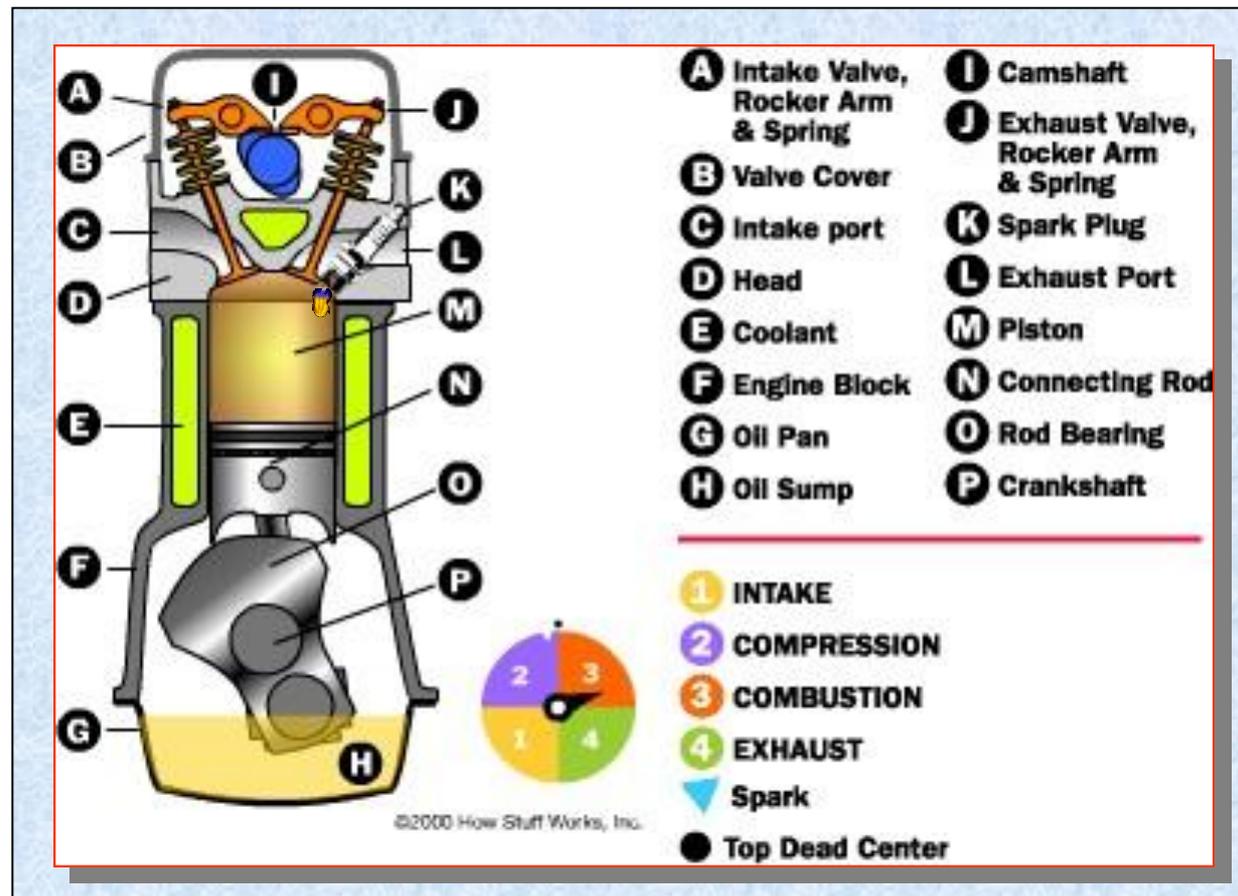
Passo 2: Compressione della miscela



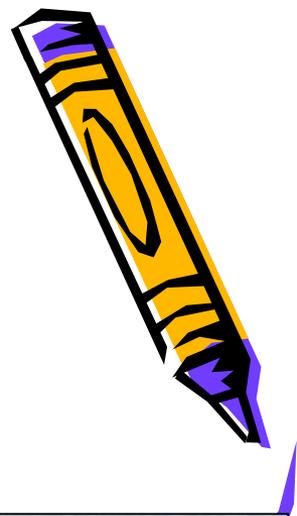
# Motore a ciclo di Otto



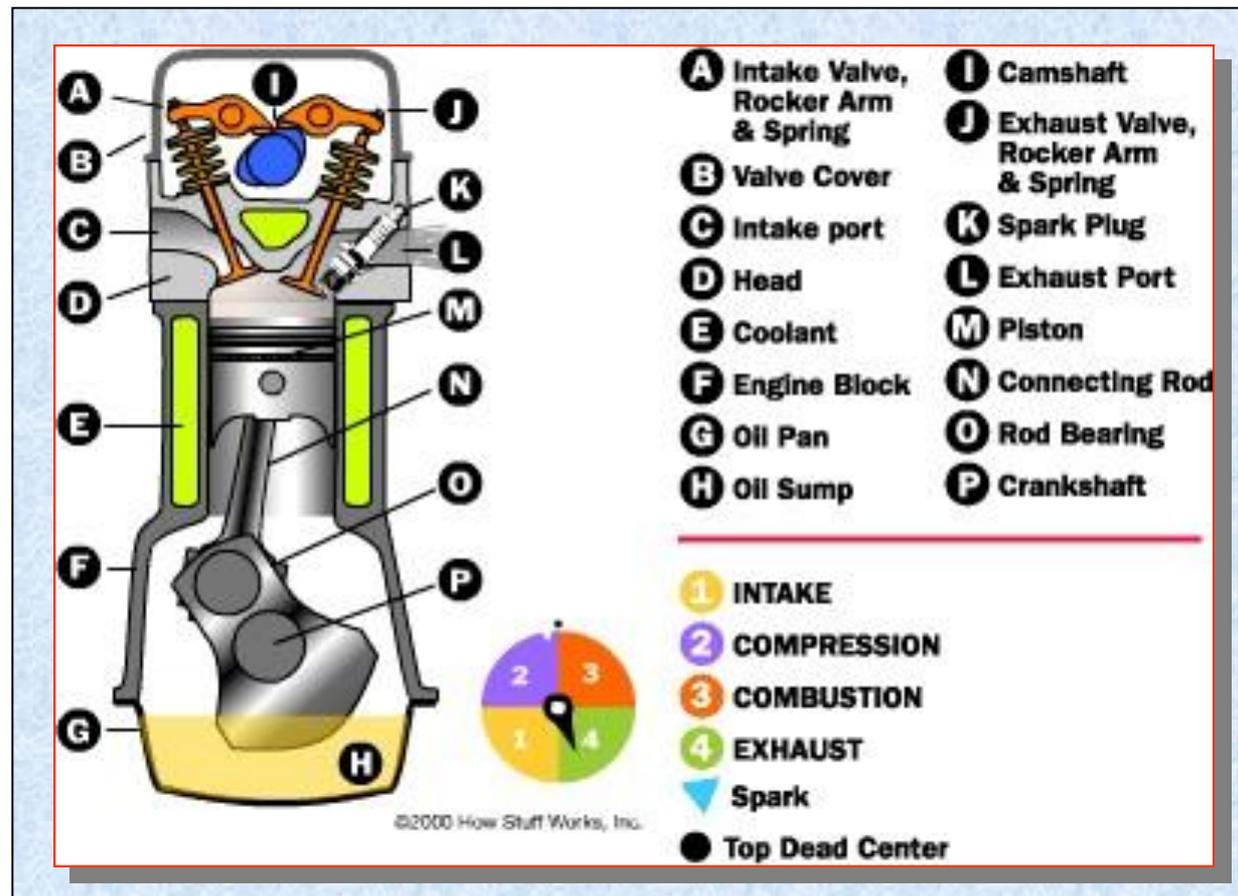
Passo 3: Accensione ed espansione della miscela



# Motore a ciclo di Otto



## Passo 4: Scarico dei Gas



# La macchina frigorifera

applicazione: **macchina frigorifera**

[frigorifero, condizionatore d'aria...]

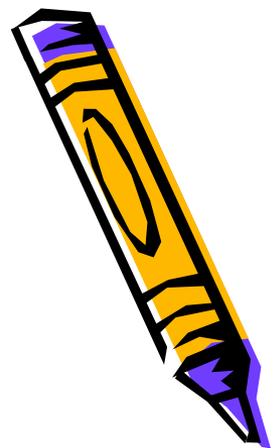
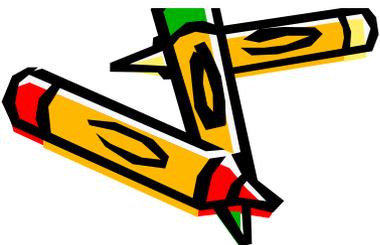
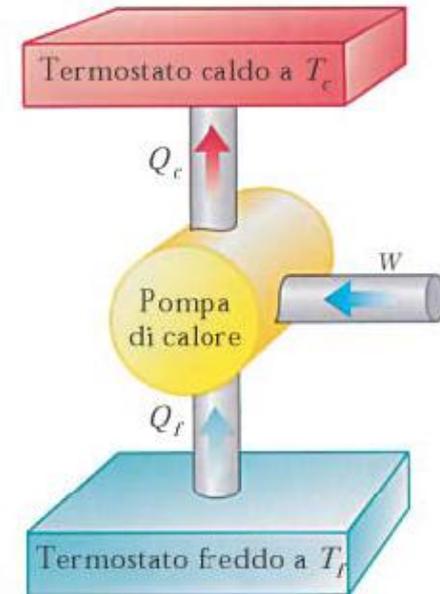
macchina di Carnot opera con **processi reversibili**

⇒ posso **invertirne** il funzionamento

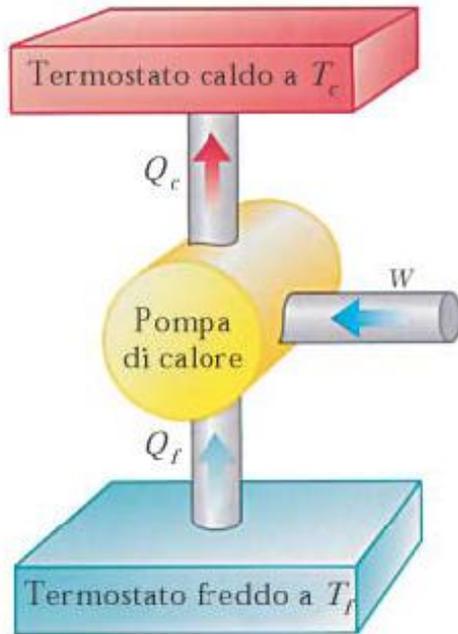
**pompa di calore:**

per trasferire energia  
da termostato **freddo** a **caldo**  
devo immettere energia / lavoro

[inverto flusso naturale]



# Il COP



coefficiente di **prestazione**  
(analogo a rendimento)

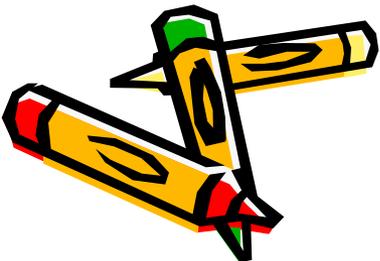
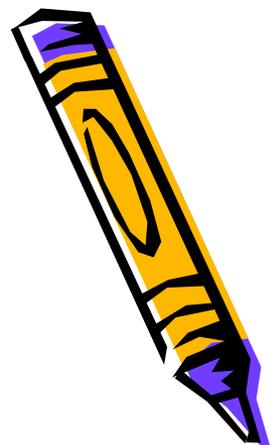
$$\begin{aligned} COP &= \frac{\text{energia estratta}}{\text{lavoro svolto}} \\ &= \frac{|Q_f|}{W} = \frac{|Q_f|}{|Q_c| - |Q_f|} \end{aligned}$$

$$= \frac{T_f}{T_c - T_f} \quad \text{per macchina di Carnot}$$

**N.B.** le pompe di calore sono ora utilizzate per

- ▶ **raffreddare** le case (condizionatori)
- ▶ **riscaldare** le case:

fluido refrigerante assorbe energia da **fuori** (termostato freddo)  
cede energia **interno casa** (termostato caldo)



# Il principio delle Termodinamica (Clausius)

*l'energia **non** fluisce mai spontaneamente  
da un corpo **freddo** ad un corpo **caldo***

ossia

*è **teoricamente** impossibile costruire  
una macchina che come unico risultato  
trasferisca calore **da** corpo **freddo** a  
corpo **caldo***

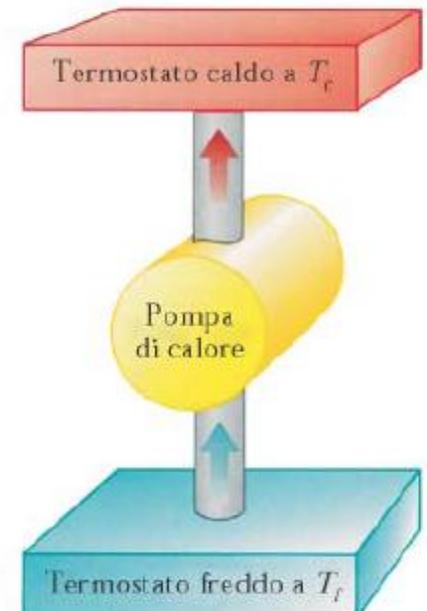
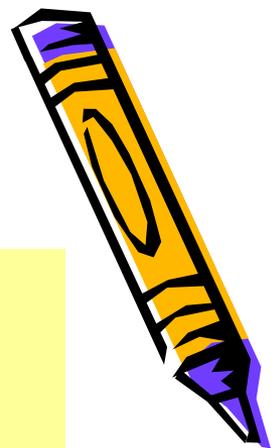
*(**COP= 100%**)*

ossia

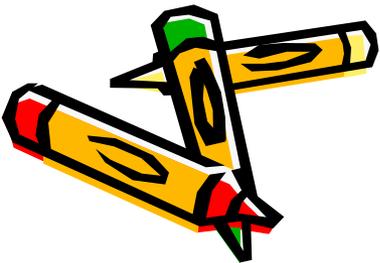
*in natura esistono processi **irreversibili**  
ossia trasformazioni che avvengono in  
una **direzione ben precisa***

ossia

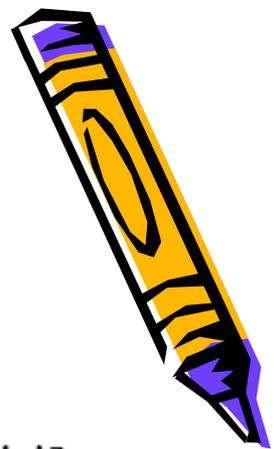
*il **tempo** ha una **direzione** !!!*



**macchina impossibile**



# Torniamo all'Entropia



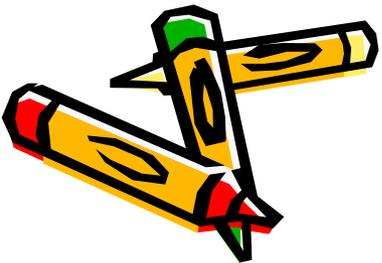
**I Principio:** la **quantità** di energia si conserva

**II Principio:** la **qualità** di energia **NON** si conserva  
[energia si degrada **irreversibilmente** in attriti]

→ i **fenomeni naturali** avvengono tutti in una determinata direzione  
[pur non violando il I principio se avvenissero in senso opposto]

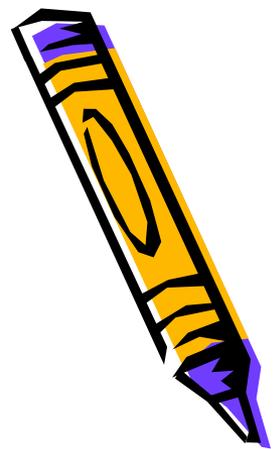
la direzione dei fenomeni naturali  
è controllata dalla **variazione** di **entropia S**:

*se in un sistema chiuso avviene un processo **irreversibile**,  
l'**entropia** del sistema **aumenta**,  
resta **costante** per trasformazioni **reversibili**,  
**NON diminuisce mai***



$$\Delta S \geq 0$$

# Entropia: definizione macroscopica [Clausius]



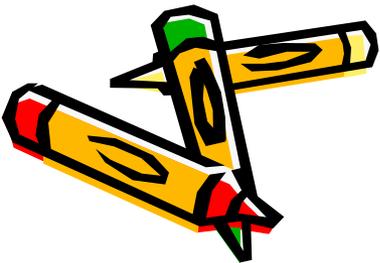
$$\frac{|Q_f|}{|Q_c|} = \frac{T_f}{T_c} \Rightarrow \frac{|Q_f|}{T_f} = \frac{|Q_c|}{T_c} \quad \text{dal teorema di Carnot}$$

dato che  $Q_c$  è calore **assorbito** e  $Q_f$  è calore **ceduto**:

$$-\frac{Q_f}{T_f} = \frac{Q_c}{T_c} \Rightarrow -\frac{Q_f}{T_f} = \frac{Q_c}{T_c} \Rightarrow \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0$$

in un ciclo di Carnot [**processo reversibile**]  
**somma calori scambiati**  
divisi per corrispondenti **temperature** in K  
è nulla

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



*vale in generale per **qualsiasi** ciclo **reversibile** !!*

# ...ancora Entropia

## entropia $S$

[trasformazione **infinitesima reversibile**]

$$dS \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

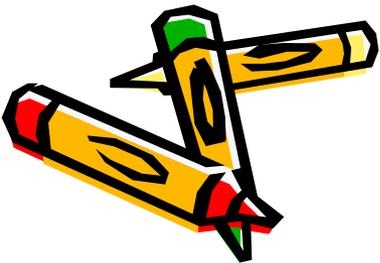
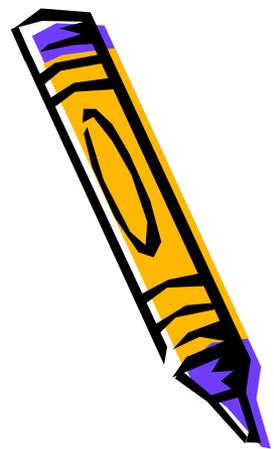
$$[S]=[Q]/T \Rightarrow \text{J/K}$$

in una trasformazione da **i** a **f**:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

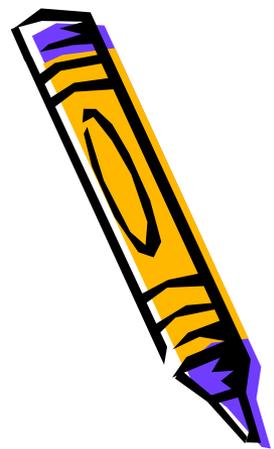
**NON** dipende dal **percorso**  
solo da stati **i** ed **f**

*entropia è funzione di stato* [come **p**, **V**, **T**, **E<sub>int</sub>**]



# applicazioni: calcolo di S in trasformazioni reversibili

$$dS \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \rightarrow \Delta S_{\text{rev}} = \int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$



## ► adiabatica:

$$dQ_{\text{rev}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{rev}} = 0$$

## ► isobara:

$$dQ_{\text{rev}} = nc_p dT$$

$$\Delta S_{\text{rev}} = \int_A^B \frac{nc_p dT}{T} = nc_p \int_A^B \frac{dT}{T} = nc_p \ln \frac{T_B}{T_A}$$

## ► isocora:

$$dQ_{\text{rev}} = nc_V dT$$

$$\Delta S_{\text{rev}} = \int_A^B \frac{nc_V dT}{T} = nc_V \int_A^B \frac{dT}{T} = nc_V \ln \frac{T_B}{T_A}$$

## ► isoterma:

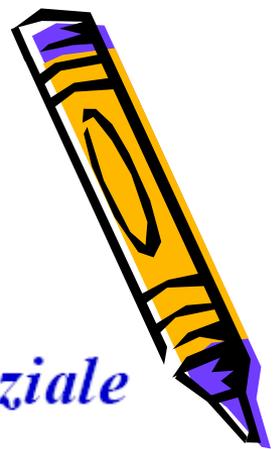
$$dE_{\text{int}} = dQ_{\text{rev}} - dW = 0$$

$$dQ_{\text{rev}} = dW = pdV$$

$$\Delta S_{\text{rev}} = \int_A^B \frac{pdV}{T} = \int_A^B \frac{nRdV}{V} = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

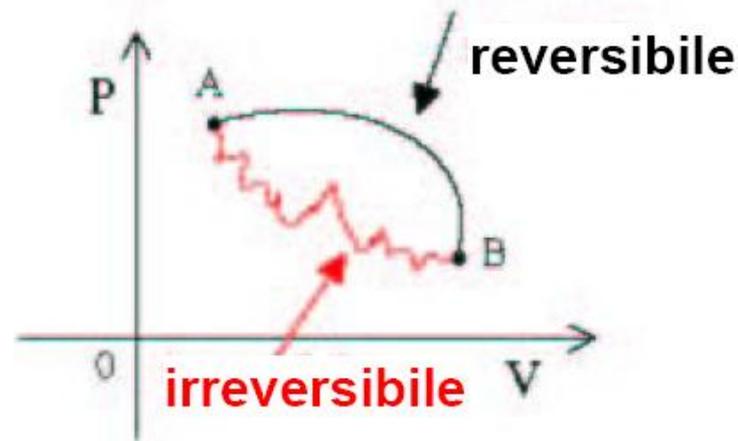


# applicazioni: calcolo di S in trasformazioni **irreversibili**

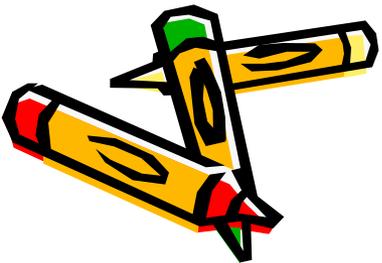


- ▶ in Natura processi *irreversibili* hanno *direzione preferenziale*
- ▶ *entropia* fornisce una *misura* di questa tendenza della Natura

$$\begin{aligned}\Delta S_{irrev} &= \Delta S_{rev} \\ &= \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}\end{aligned}$$



poiché **S** è **funzione di stato** calcolo  $\Delta S$  lungo trasformazione **reversibile** tra stessi stati A e B

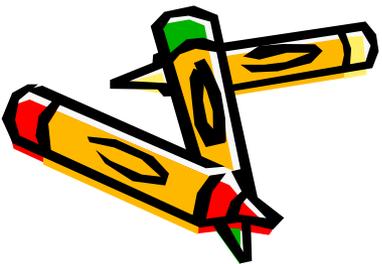
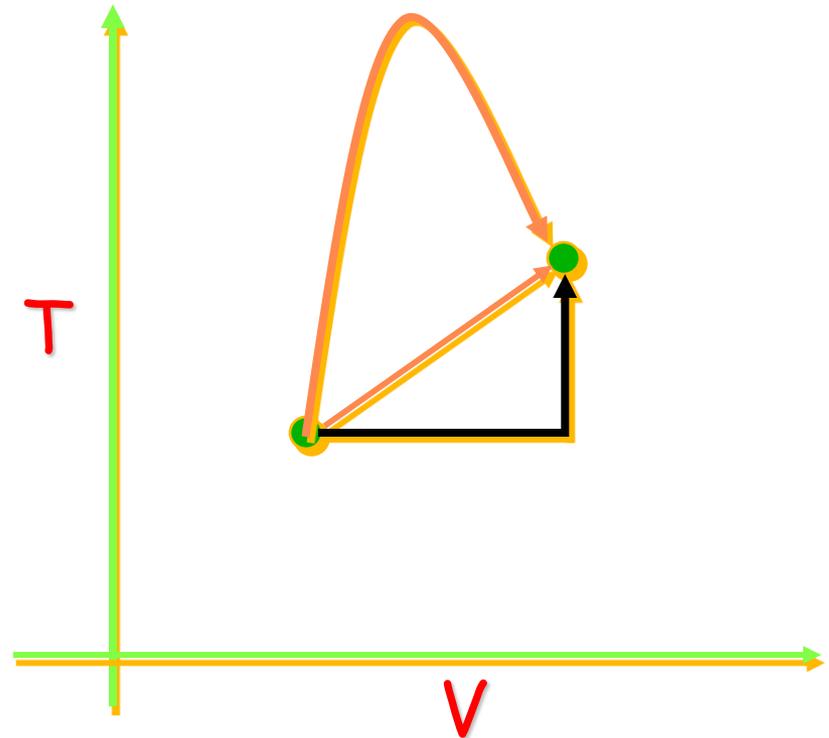


# Esercizio

- Calcolare il  $\Delta S$  quando Argon a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1\text{ atm}$  e  $500\text{ cm}^3$  viene espanso a  $1000\text{ cm}^3$  e  $100\text{ }^\circ\text{C}$



- $S$  è una funzione di stato, quindi posso usare il cammino mi è più comodo.



# Soluzione

- Per il cammino prescelto,

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \text{ (isoterma + isocora)}$$

$$\Delta S_1: (500 \text{ cm}^3, 25 \text{ }^\circ\text{C}), \rightarrow (1000 \text{ cm}^3, 25 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$\Delta S_2: (1000 \text{ cm}^3, 25 \text{ }^\circ\text{C}), \rightarrow (1000 \text{ cm}^3, 100 \text{ }^\circ\text{C})$$

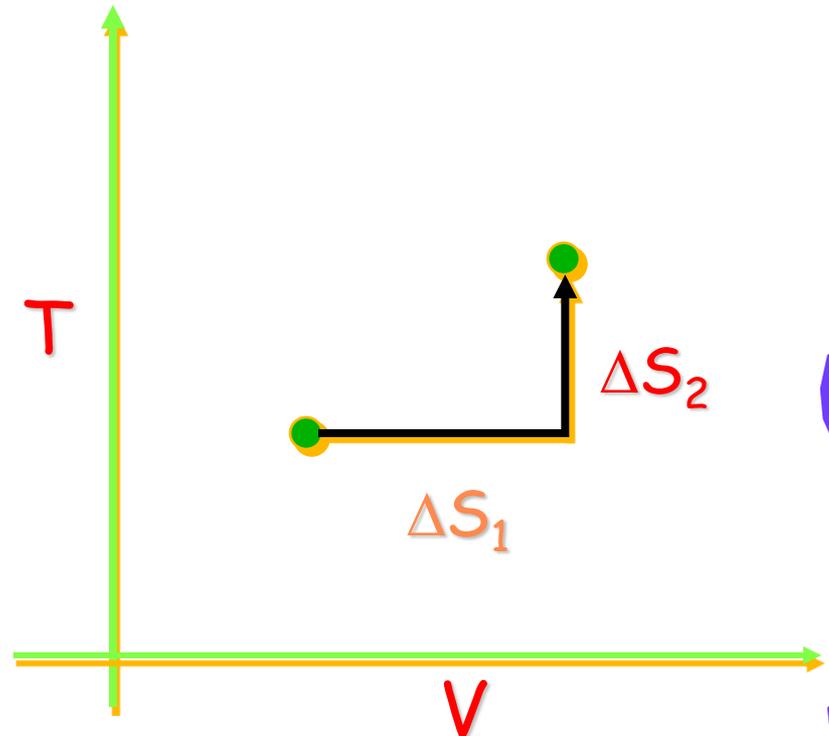
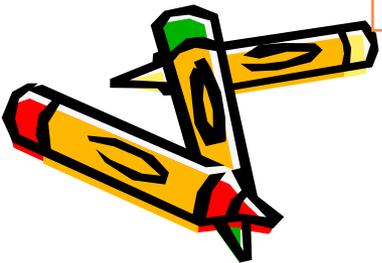
$$\Delta S_1 = nR \ln(V_f/V_i)$$

$$V_f = 1000 \text{ cm}^3$$

$$V_i = 500 \text{ cm}^3$$

$$n = pV/RT = 0.0204 \text{ moli}$$

$$\Delta S_1 = 0.118 \text{ JK}^{-1}$$



# Soluzione

$$\Delta S_2 = n C_{V,m} \ln(T_f/T_i)$$

$$T_f = 373.15 \text{ K}$$

$$T_i = 298.15 \text{ K}$$

$$n = 0.0204 \text{ moli}$$

$$C_{V,m} = 12.48 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = 0.057 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0.175 \text{ JK}^{-1}$$

