

II Principio Termodinamica

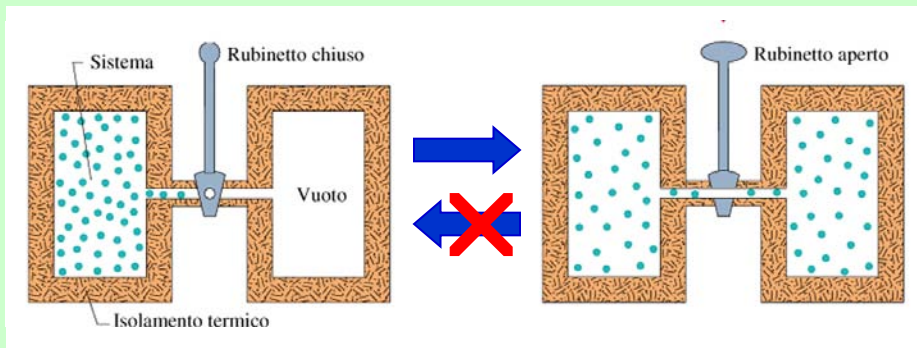
I Principio: legge di **conservazione energia**

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

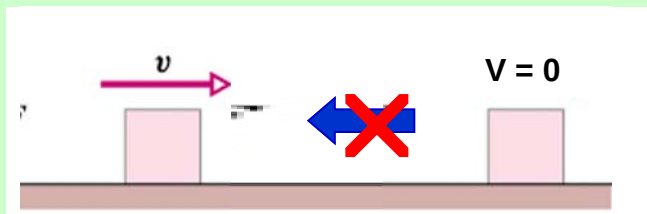
II Principio: spiega perché **certi tipi** di trasformazioni avvengono in una sola direzione



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



espansione libera
di un gas



cassa che scivola su superficie
si arresta [attrito]

sono processi irreversibili
[avvengono spontaneamente in **una sola direzione**]

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**

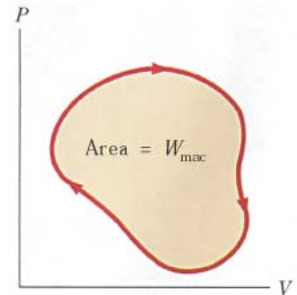
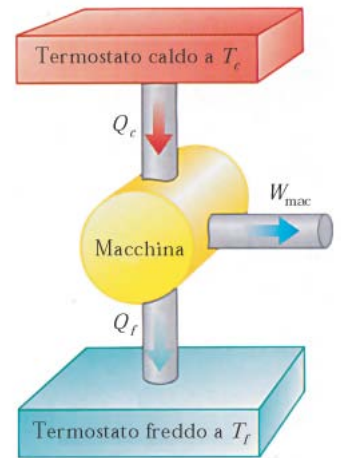
$$\Delta E_{\text{int}} = 0 = Q_{\text{net}} - W_{\text{mac}} \quad \text{trasformazione ciclica}$$

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

nel caso di **gas perfetto:**

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

$$W_{\text{mac}} = \text{Area}$$



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

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

N.B. $\eta = 1 = 100\%$ solo se $Q_f = 0$

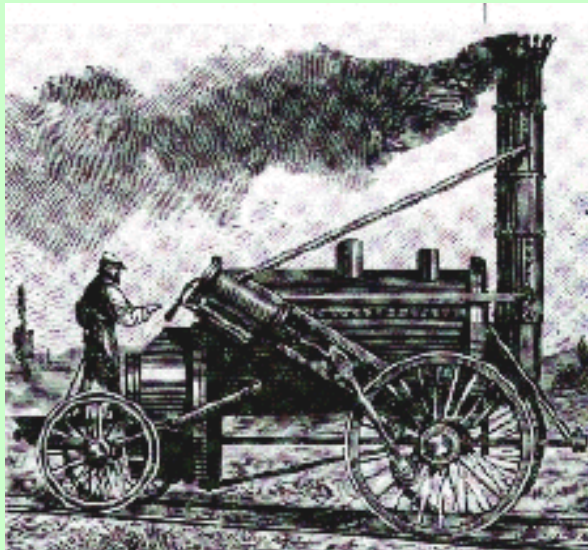
[trasformo **tutta** energia assorbita in lavoro]

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.



II Principio termodinamica [Kelvin-Plank]:

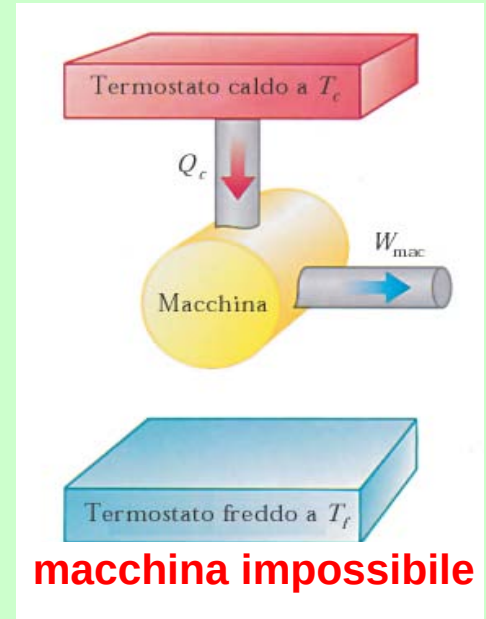
è **impossibile** costruire macchina termica che,
operando su un ciclo,
trasformi **tutta energia** assorbita in **lavoro**

ossia

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

ossia

non esiste il **motore perfetto**

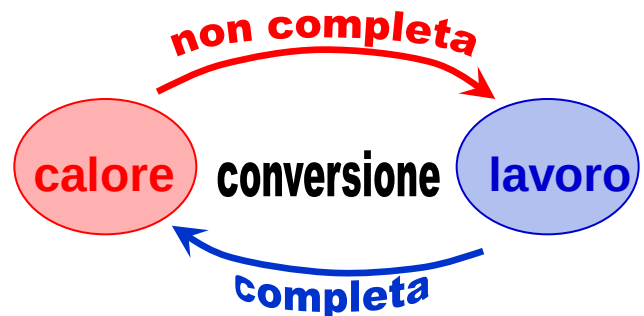


è **impossibile** recuperare tutto il calore
(disperso in attriti presenti nella macchina)
e **trasformarlo in lavoro meccanico**

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

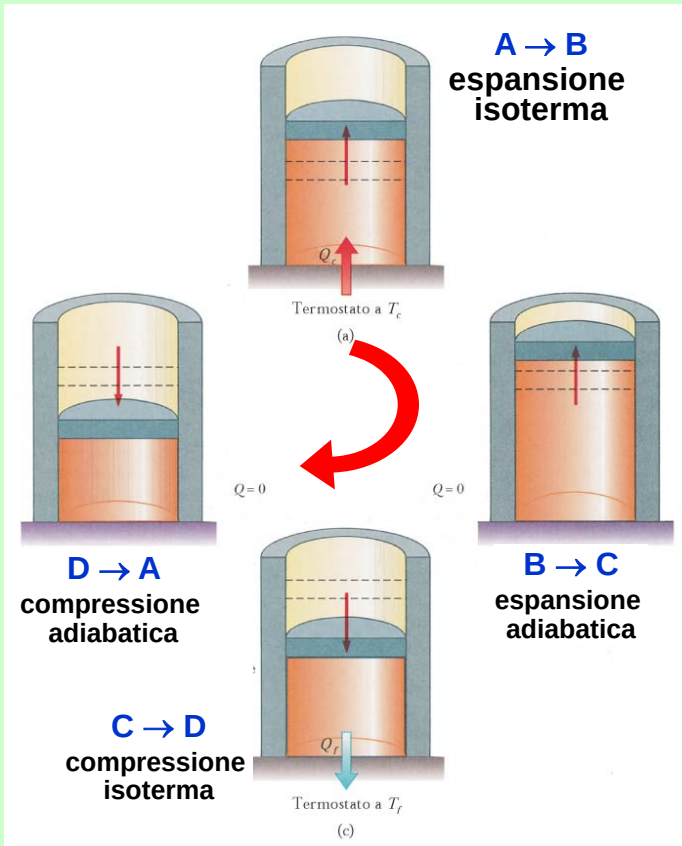
⇒ qualità di **energia** si **degrada**

⇒ **asimmetria** in trasformazioni
energetiche



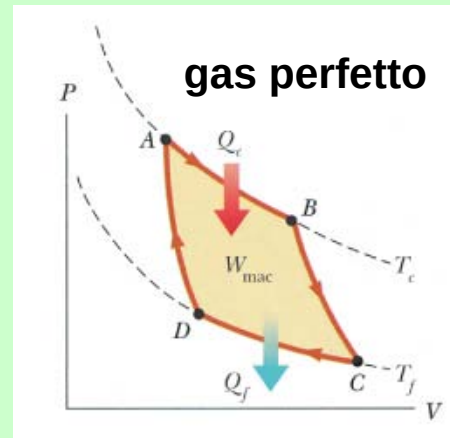
Macchina di Carnot (1824)

[macchina più efficiente possibile, teorica]



motore ideale:

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



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, ...]

esempio:

motori auto
centrali elettronucleari

rendimento	ideale	55%	reale	25%
rendimento	ideale	40%	reale	30%

applicazione: **macchina frigorifera**

[frigorifero, condizionatore d'aria...]

macchina di Carnot opera con **processi reversibili**
⇒ posso **invertirne** il funzionamento

pompa di calore:

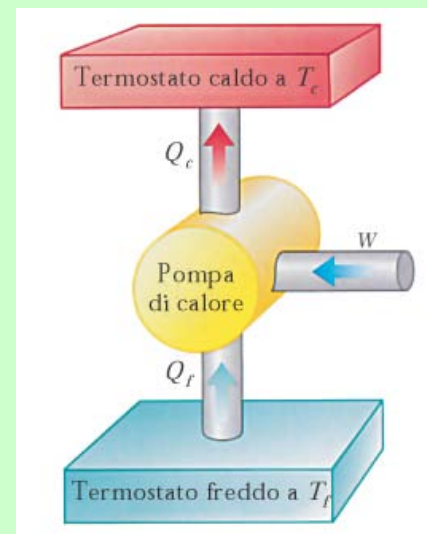
per trasferire energia
da termostato **freddo** a **caldo**
devo immettere energia / lavoro
[inverto flusso naturale]

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

$$COP = \frac{\text{energia estratta}}{\text{lavoro svolto}}$$

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

per macchina di Carnot

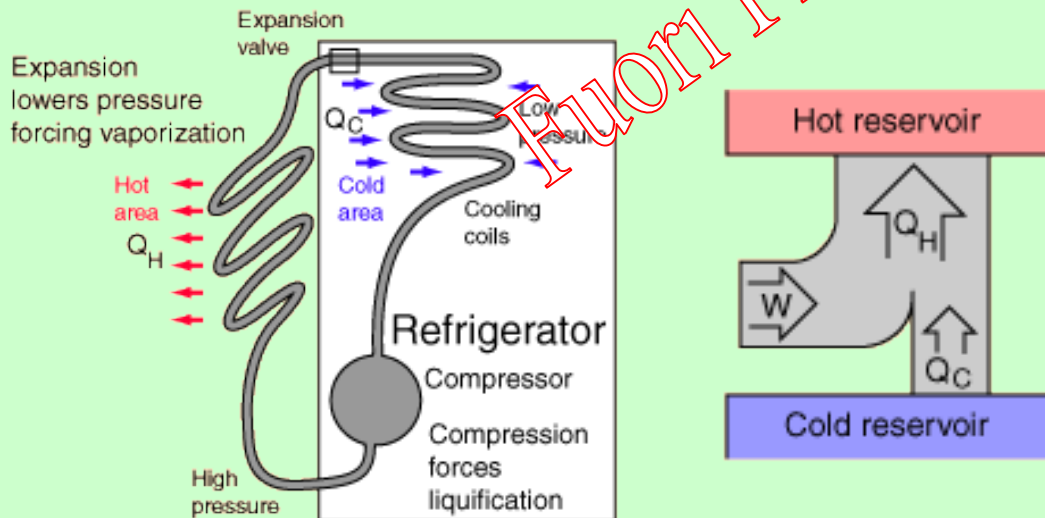


N.B. le pompe di calore sono ora utilizzate per

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

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

esempio: frigorifero



fluido motore: **ammoniaca** (NH_3), **freon** (C Cl F_2)

tali sostanze possono essere liquefatte
a temperature ordinarie e pressione non elevata

compressore mantiene pressione elevata

valvola regola **espansione** (evaporazione) liquido;

- 1) sostanza **evapora** a contatto termico
con sorgente fredda (assorbe calore);
- 2) sostanza passa a **stato liquido** a contatto termico
con sorgente sorgente calda (cede calore);
- 3) pompa svolge lavoro.

II Principio termodinamica [Clausius]:

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

ossia

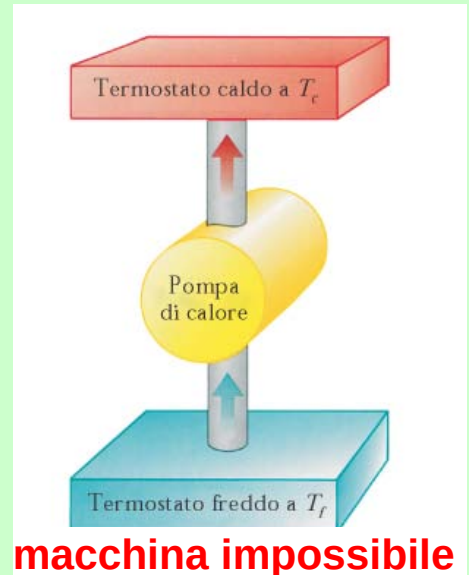
*è **teoricamente** impossibile costruire una macchina che come unico risultato trasferisca calore **da** corpo **freddo** a corpo **caldo**
(**COP= 100%**)*

ossia

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

ossia

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



enunciato di **Kelvin** e **Clausius** sono **equivalenti**:
[dimostrazione per assurdo: negazione di uno implica **negazione** altro]

→ **irreversibilità** a livello **microscopico** (passaggio di calore)
pone **limiti** su trasformazioni fra **forme** di **energia**

esercizi macchine di Carnot

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 **NON** segue leggi di conservazione, aumenta sempre !!
[tutti i fenomeni naturali sono irreversibili]

entropia S è funzione di stato:

[dipende solo da stato del sistema e non dal modo in cui si arriva]

definizione:

- (1) scala **macroscopica**: mediante **temperatura** e **calore**
- (2) scala **microscopica**: mediante **numero** di possibili **posizioni**
di **atomi e molecole**

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** !!*

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_{int}**]

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:

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

$$dQ_{\text{rev}} = dW = p dV$$

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

► generica trasformazione:

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

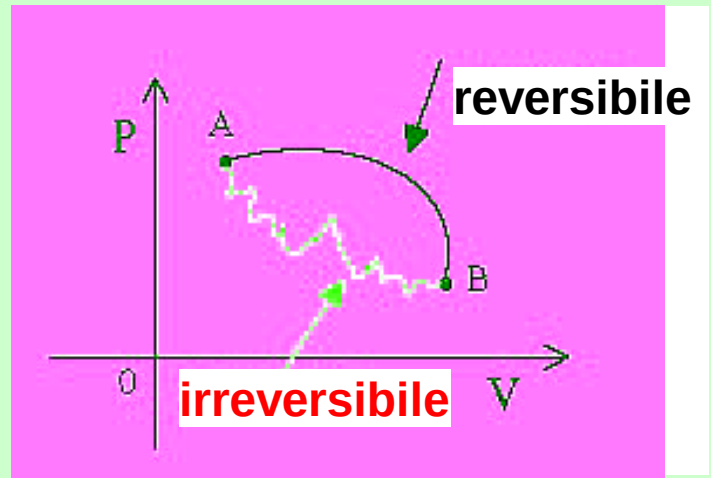
$$dQ_{\text{rev}} = dE_{\text{int}} + dW = nc_V dT + p dV = nc_V dT + \frac{nRT}{V} dV$$

$$\Delta S_{\text{rev}} = \int_A^B \frac{nc_V}{T} dT + \int_A^B \frac{nRT}{TV} dV = nc_V \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

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

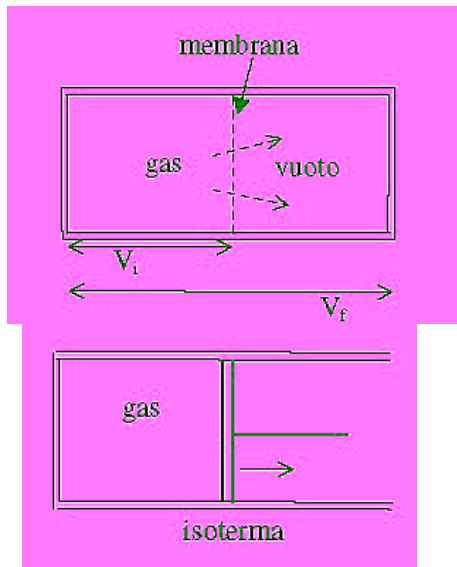
- ▶ in Natura processi **irreversibili** hanno **direzione preferenziale**
- ▶ **entropia** fornisce una **misura** di questa tendenza della Natura

$$\Delta S_{irrev} = \Delta S_{rev} = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$$



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

esempio: **espansione libera di un gas**



processo irreversibile:

$$Q = 0, W = 0 \Rightarrow \Delta E_{int} = 0, \Delta T = 0$$

processo reversibile equivalente:

espansione isoterma del gas tra V_i e V_f

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

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_i^f \frac{pdV}{T} = \int_i^f \frac{nRdV}{V} = nR[\ln V]_i^f = nR \ln \frac{V_f}{V_i} > 0$$

**entropia
aumenta !**

aumento di entropia: segnale che trasformazione avviene
× spontaneamente
× irreversibilmente

entropia indica anche **evolvere** verso **equilibrio:**

entropia **aumenta** se sistema evolve spontaneamente
verso equilibrio

all'**equilibrio** ogni trasformazione finisce
entropia non aumenta più

*stato di **equilibrio** di un sistema $\equiv$ stato di **massima entropia***

entropia dell'universo aumenta sempre

[in Natura ci sono moltissimi fenomeni
spontanei ed irreversibili]

$$\Delta S_U \geq 0$$

entropia è un indicatore della **freccia** del **tempo:**

***direzione** in cui avvengono i processi Naturali
è quella di **massima entropia***

Entropia: definizione microscopica

[Boltzmann]

meccanica statistica: descrive una sostanza in base al comportamento **statistico** di **grande numero** di atomi e molecole

esempio: teoria cinetica dei gas spiega **p** e **T** in termini molecolari

*sistemi isolati tendono al **disordine***

*entropia misura lo stato di **ordine** e **disordine** del sistema*

$$S = k_B \ln W$$

W = **numero** di **microstati** possibili per un dato **macrostato** [configurazione]

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

esempio: lancio dei dadi

[analogo **distribuzione molecole gas** in contenitore]



macrostato = 7

[somma dei numeri]

6 microstati

[alto grado di **disordine**, sono possibili diversi microstati]



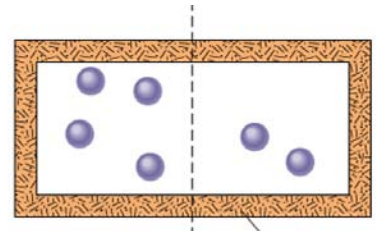
macrostato = 2

[somma dei numeri]

1 microstato

[alto grado di **ordine**]

in un gas



→ **macrostati** più **probabili** sono quelli più **disordinati**

→ tutte le **trasformazioni fisiche** tendono verso **stati più probabili**
stato più probabile è quello di maggior disordine [**S maggiore**]

definizioni equivalenti di entropia

variabile di stato

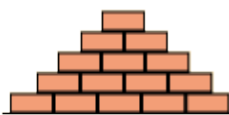
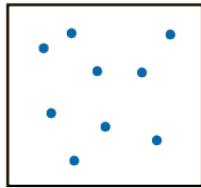
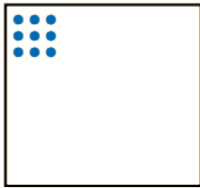
$$\Delta S = Q / T$$

misura di energia

non convertibile in lavoro [attriti, turbolenze, ...]

ordine
bassa entropia

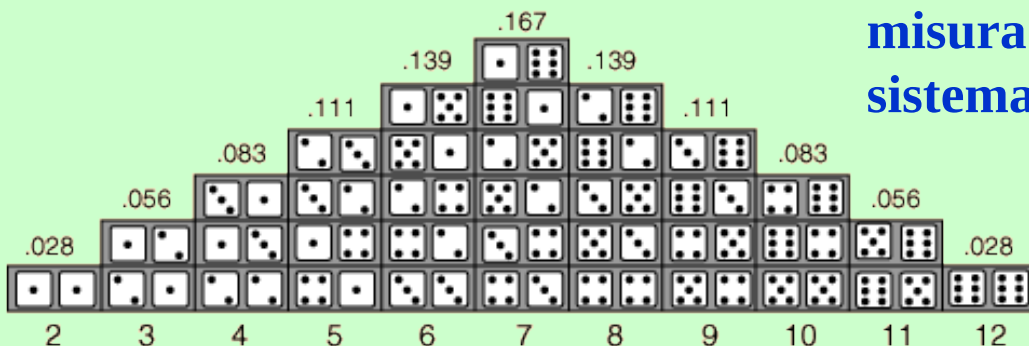
disordine
alta entropia



misura dello stato di
disordine del sistema

freccia del tempo

disordine è
più probabile
di ordine



misura molteplicità
sistema

esercizi entropia