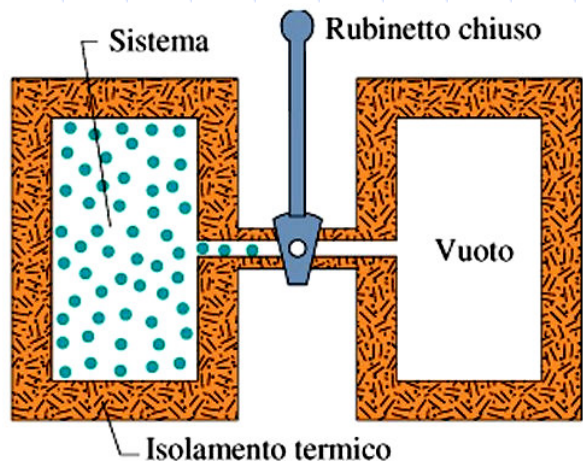
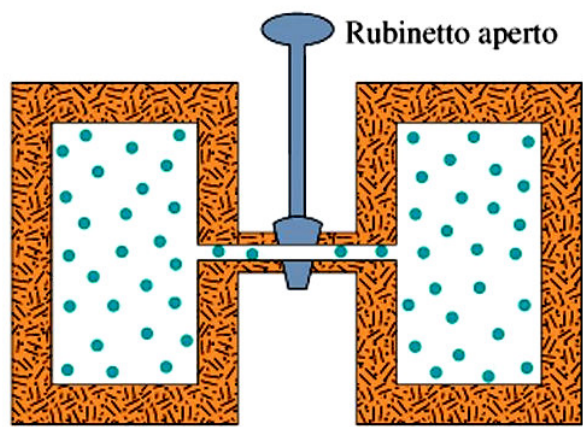


Il secondo principio della Termodinamica



(a) Stato iniziale «i»

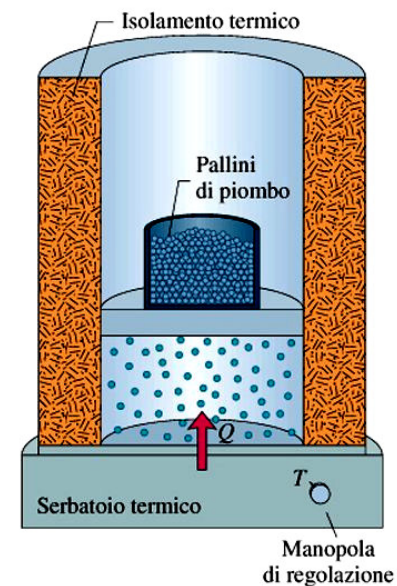
Processo irreversibile



(b) Stato finale «f»

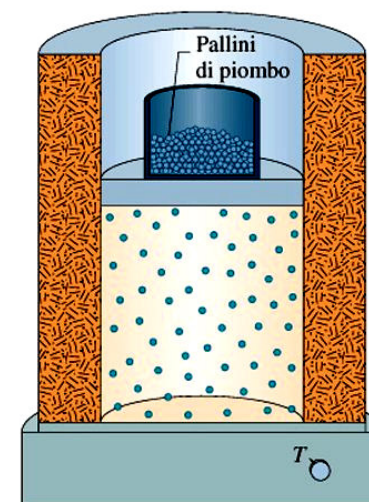
non tutte le trasformazioni sono possibili
(es.: passaggio di calore, cascata, attrito, espansione libera)

le trasformazioni naturali sono irreversibili ed avvengono spontaneamente in una sola direzione



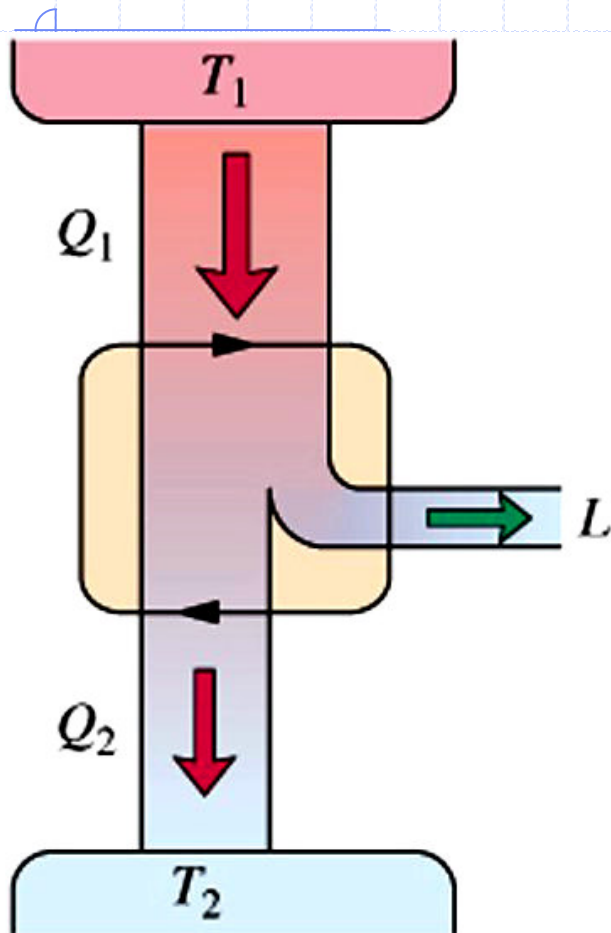
(a) Stato iniziale «i»

Processo reversibile



(b) Stato finale «f»

Lavoro e rendimento di una macchina termica



Macchina termica: dispositivo che trasforma calore in lavoro, energia termica in altre forme di energia. Funzionamento ciclico.

$$W = L = Q_1 - Q_2$$

$$e = \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Enunciato di **Lord Kelvin** del II principio della termodinamica:
è impossibile costruire una macchina termica il cui unico risultato sia
di trasformare in lavoro il calore assorbito da un termostato



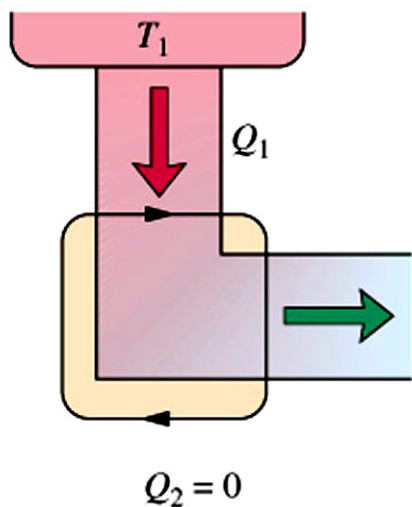
il rendimento di una macchina termica è sempre inferiore ad uno

esempio: espansione isoterma $\rightarrow Q = L$
Viola il II principio ? NO, perché varia il volume

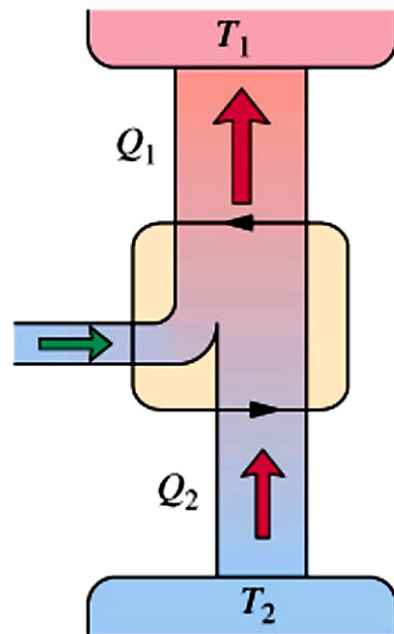
Enunciato di **Clausius** del II principio della termodinamica:
è impossibile costruire una macchina termica il cui unico risultato
sia il passaggio di calore da un corpo a temperatura inferiore ad uno
a temperatura superiore

esempio: il frigorifero

i due enunciati sono equivalenti

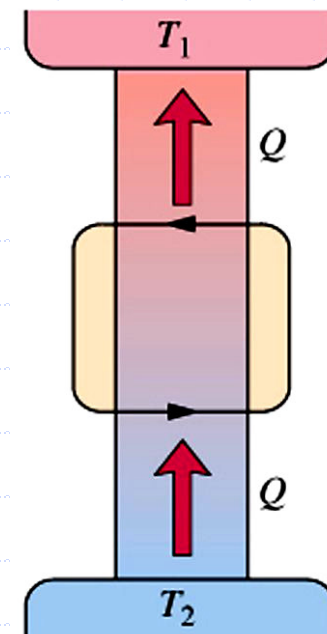
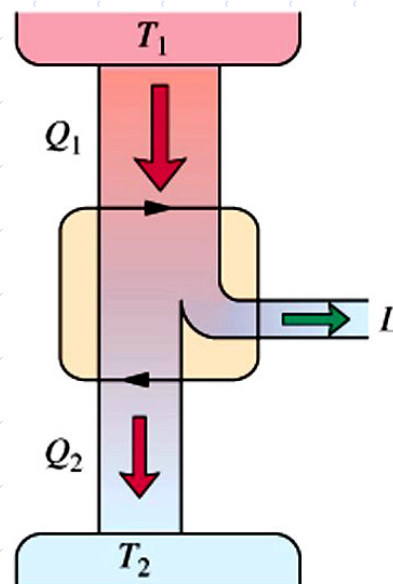


macchina termica ideale



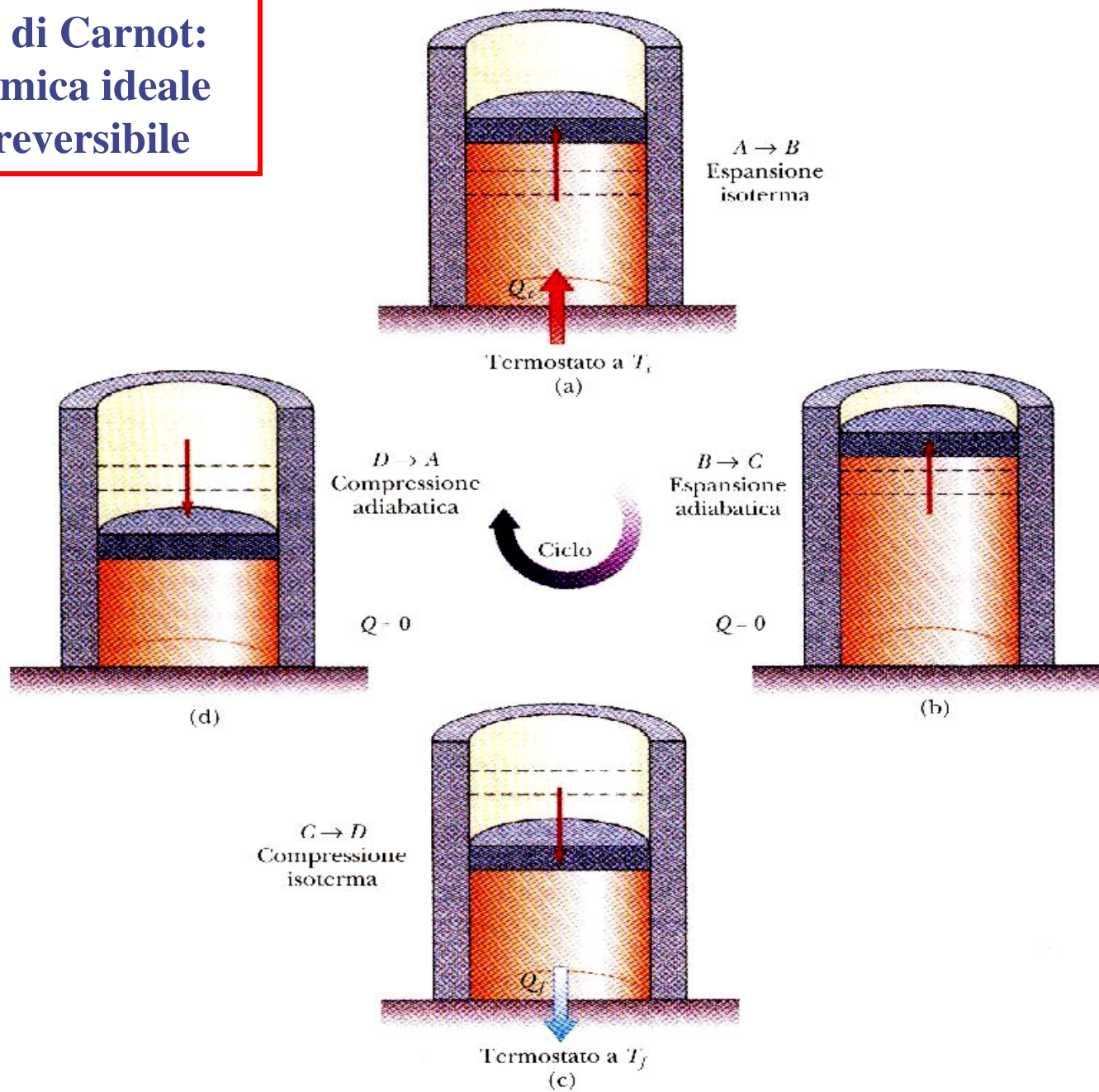
macchina frigorifera reale

macchina termica reale



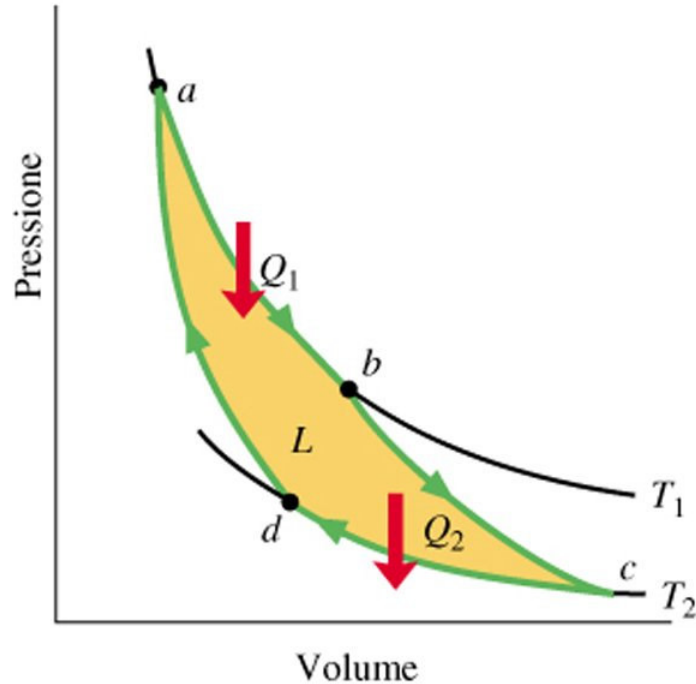
frigorifero ideale

**La macchina di Carnot:
macchina termica ideale
ciclo ideale reversibile**



animazione

La macchina di Carnot



2) espansione adiabatica ($Q = 0$):
il gas si raffredda fino a $T = T_2$
senza scambio di calore e
compiendo un lavoro

1) espansione isoterma ($T = T_1$): il gas
assorbe Q_1 e compie un lavoro L_1

$$L_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

3) compressione isoterma ($T = T_2$): il
gas cede Q_2 e subisce un lavoro L_2
compiuto dall'ambiente esterno

$$L_2 = \int_{V_3}^{V_4} p dV = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

4) compressione adiabatica ($Q = 0$): il gas si riscalda fino
a $T = T_1$ senza scambio di calore e subisce un lavoro
compiuto dall'esterno

Teorema di Carnot

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

$$e_{rev} \geq e_{irr}$$

Entropia

Consideriamo un ciclo di Carnot:

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

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} - \left(-\frac{Q_2}{T_2}\right) = 0 \rightarrow \sum \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

Consideriamo una trasformazione infinitesima tra 2 stati di equilibrio

$$dS = \frac{dQ_r}{T} \Rightarrow \Delta S = \oint \frac{dQ_r}{T} = 0$$

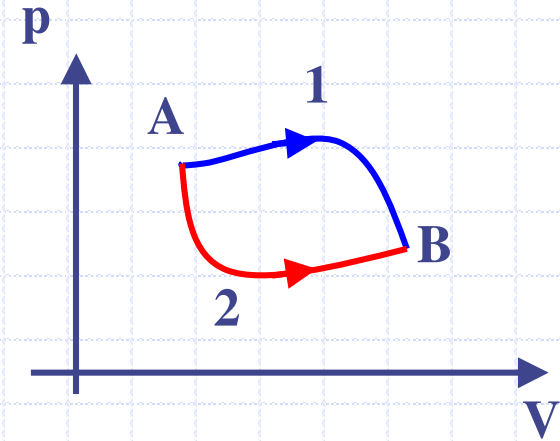
L'entropia è una funzione di stato

in una trasformazione reversibile qualunque tra due stati di equilibrio:

$$\int_A^B dS = \int_A^B \frac{dQ_r}{T} = S(B) - S(A)$$

per una
trasformazione
irreversibile

$$\frac{dQ_{irr}}{T} < \frac{dQ_r}{T} = dS$$



disuguaglianza di Clausius

$$\int_A^B \frac{dQ_{irr}}{T} < \int_A^B \frac{dQ_r}{T} = \int_A^B dS = S(B) - S(A)$$

**nelle trasformazioni naturali
l'entropia aumenta sempre**

in un sistema isolato ($dQ = 0$)

se la trasformazione è reversibile $\Rightarrow \Delta S = 0$

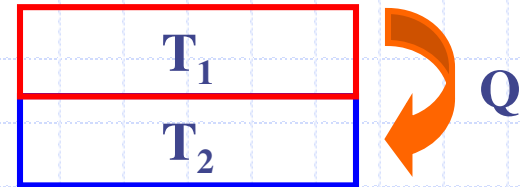
(trasformazione isoentropica, es. adiabatica reversibile);

se la trasformazione è irreversibile $\Rightarrow \Delta S > 0$

$$0 < (\Delta S)_r = S(B) - S(A) \Rightarrow S(B) > S(A)$$

esempio: conduzione di calore

$$T_1 > T_2$$



$$\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1} < 0 \quad \Delta S_2 = \frac{Q}{T_2} > 0$$

$$\Delta S = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} > 0 \iff T_1 > T_2$$

esempio: espansione adiabatica libera

$$A \equiv (p_1, V_1) \quad B \equiv (p_2, V_2) \quad \Delta S = ?$$

consideriamo la variazione di entropia in una trasformazione reversibile che avvenga tra i medesimi stati di equilibrio (espansione isoterma):

$$\Delta E = 0 \quad Q = L$$

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ_r}{T} = \int_A^B \frac{pdV}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \implies S(B) > S(A)$$

una trasformazione tra stati di equilibrio si svolge sempre in una direzione tale da causare un aumento dell'entropia dell'universo (sistema + ambiente)

l'entropia indica il verso delle trasformazioni naturali

Interpretazione statistica dell'entropia

l'entropia è una misura del disordine di un sistema

Esempio: fusione del ghiaccio

$$Q = 80 \text{ kcal / kg} \quad m = 1 \text{ kg}$$

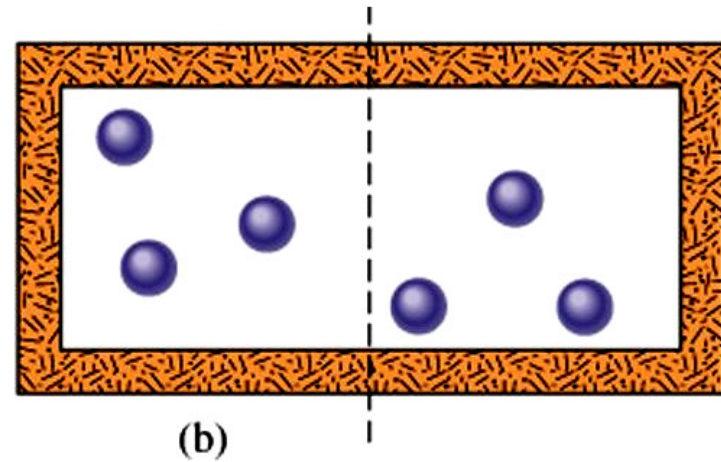
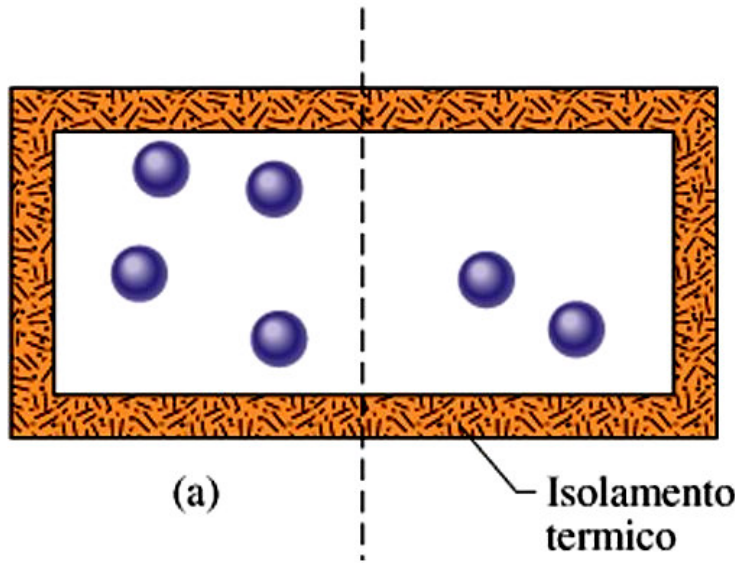
$$\Delta S_1 = \frac{80 \text{ kcal}}{273 \text{ kg} \cdot \text{k}} = 0.294 \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot \text{k}} > 0$$

evaporazione di H₂O

$$Q = 540 \text{ kcal / kg} \quad m = 1 \text{ kg}$$

$$\Delta S_2 = \frac{540 \text{ kcal}}{373 \text{ kg} \cdot \text{k}} = 1.45 \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot \text{k}} > 0$$

$$\Delta S_2 > \Delta S_1$$



le trasformazioni di un sistema isolato conducono il sistema verso lo stato di maggior probabilità

$$S = S(w)$$

$$S = k_b \ln w$$

Entalpia

$$p = \text{cost.}$$

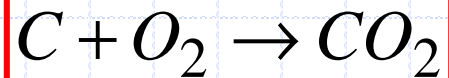
$$\Delta E = Q - L = Q - p\Delta V$$

$$Q = p\Delta V + \Delta E = p(V_2 - V_1) + (E_2 - E_1)$$

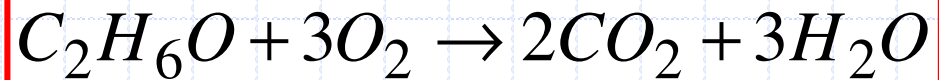
$$Q = (pV_2 + E_2) - (pV_1 + E_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

H = entalpia (funzione di stato) = calore scambiato a p = cost.

Esempi:



$$Q_{mol} = 94.03kcal \rightarrow \Delta H = -94.03kcal$$



$$\Delta H = -327.6kcal$$