

Il Secondo Principio della Termodinamica

- Abbiamo visto che il primo principio regola la relazione, in una trasformazione termodinamica, fra variazione di energia interna, calore scambiato e lavoro effettuato (subìto)
- Ma il 1° principio non ci dice nulla a riguardo del fatto se una trasformazione può avvenire davvero.
- Per esempio, nell'esp. di Joule-Thomson è palese che lo spontaneo ritorno del gas dalla 2^a ampolla alla 1^a non avviene, ma non sarebbe in contrasto col 1° principio
- Così anche che il calore ceduto all'acqua nell'esp. di Joule non possa tirare su i pesi collegati al mulinello o che del calore possa spontaneamente trasferirsi da un corpo freddo ad uno caldo
- E' il 2° principio a dirci quali processi, non in contrasto col 1° principio, possano realmente accadere

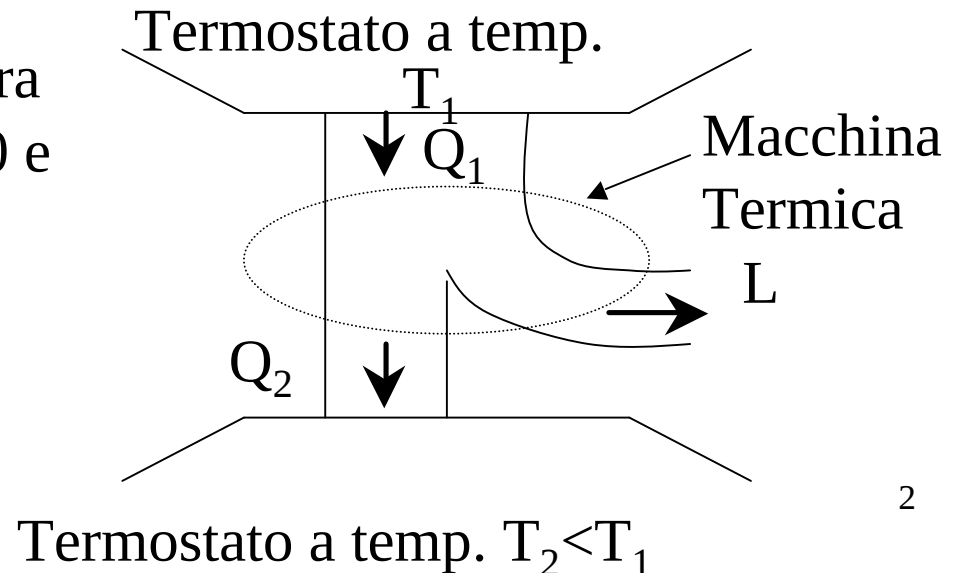
Macchine Termiche

- Del 2° principio esistono diverse formulazioni equivalenti. Le prime che troviamo sono quelle relative alle macchine termiche dovute a Kelvin-Plank e a Clausius
- Una macchina termica (schematizzata in figura) costituita da un fluido operante, sottrae ad ogni ciclo una quantità di calore Q_1 ad un termostato a temperatura T_1 , ne converte una parte in lavoro L e versa una quantità di calore Q_2 non utilizzata in un termostato a temperatura $T_2 < T_1$.
- Siccome la macchina opera ciclicamente risulta $\Delta U = 0$ e quindi

$$L = Q_{Tot} = Q_1 + Q_2$$

$$Q_1 > 0 \quad ; \quad Q_2 < 0$$

$$L = |Q_1| - |Q_2|$$



... macchine termiche 2

- Un parametro di fondamentale importanza è il **rendimento**:

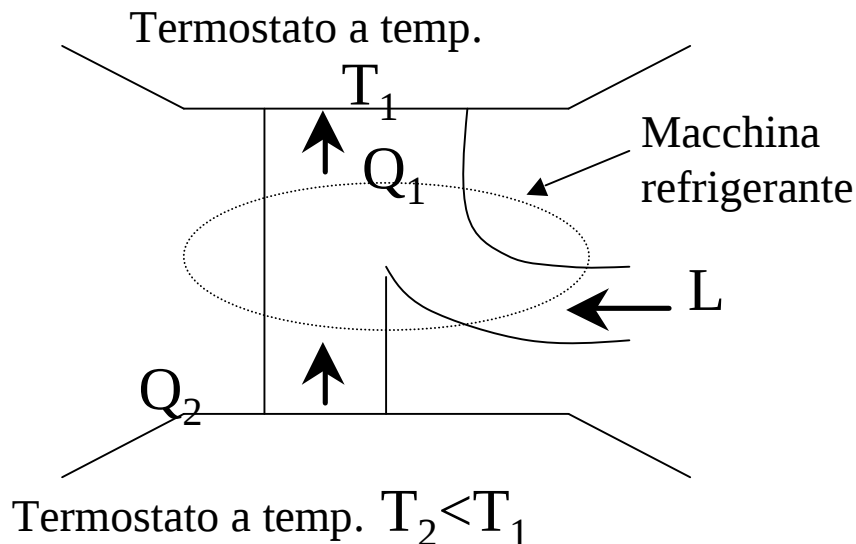
$$e = \frac{L}{|Q_1|} = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|}$$

- Matematicamente è: $0 \leq e \leq 1$; è ovvio che la condizione ottimale per il progettista sarebbe $e \rightarrow 1$, perché si minimizza l'energia $|Q_2|$ “sprecata” sotto forma di calore ceduto a T_2 e pressochè tutto il calore $|Q_1|$ prelevato da T_1 è convertito in lavoro. Il caso limite (perfetto) si avrebbe quando $|Q_2|=0$ (nessun calore scambiato con T_2) $\rightarrow e=1$
- Il **2° principio della termodinamica**, nell'enunciato di **Kelvin-Planck** proibisce il raggiungimento di questo limite ($e=1$) e recita:
 - *è impossibile realizzare una macchina che, lavorando **ciclicamente**, trasformi in lavoro meccanico il calore scambiato con una unica sorgente*
- Il termine ciclicamente è essenziale. Infatti è possibile creare una macchina che trasformi tutto il calore in lavoro (espansione isoterma $\Delta U=0 \rightarrow L=Q$) ma non lo può fare ciclicamente

Enunciato di Clausius

- La seconda formulazione del 2° principio della termodinamica, dovuta a Clausius, riguarda quel particolare tipo di macchine termiche dette macchine refrigeranti
- La macchina preleva del calore Q_2 dal termostato a temp. $T_2 < T_1$, subisce del lavoro L dall'esterno e cede una quantità di calore Q_1 al termostato a temp. T_1
- Dall'applicazione del 1° principio della termodinamica (o semplicemente dal disegno) risulta:

$$|Q_1| = |L| + |Q_2| \Rightarrow |Q_1| \geq |Q_2|$$



- Per una macchina refrigerante è caratterizzante il parametro detto **coefficiente di effetto frigorifero**:

$$e = \frac{Q_2}{L}$$

... enunciato di Clausius 2

- Ovviamente il caso “perfetto” sarebbe $L=0 \rightarrow \varepsilon=\infty$ e tutto il calore prelevato da T_2 (più freddo) viene ceduto a T_1 (più caldo) realizzando un frigorifero perfetto che lavora senza lavoro esterno. L'enunciato di Clausius del 2° princ. della termodinamica nega questa possibilità:
- *è impossibile costruire una macchina, operante **ciclicamente**, il cui unico risultato sia il trasferimento continuo di calore da un corpo a temperatura inferiore ad un altro a temperatura superiore*
- *L'enunciato di Clausius e quello di Kelvin-Plank sono equivalenti*

Processi Reversibili

- Un processo si dice reversibile quando in esso è possibile “invertire l’asse dei tempi”, cioè quando è possibile riportare tutto nella situazione iniziale in modo tale che il sistema ripercorra gli stessi stati di equilibrio.
- Per esempio, un corpo che scivola su un piano con attrito perdendo tutta la sua energia cinetica K : essa è trasformata in calore, cioè in energia interna delle molecole coinvolte nel processo d’attrito: $\Delta U = -\Delta K$. Per invertire questo processo occorrerebbe prelevare l’energia interna U da un’unica sorgente e trasformarla per intero in energia meccanica contro il 2° principio.
- Analogamente per un processo di trasf. di calore da un corpo caldo ad uno freddo.
- I requisiti affinché una trasformazione sia reversibile sono:
 - sia quasistatica
 - assenza di trasformazioni di energia meccanica in calore (assenza di attrito)
 - assenza di scambi di calore tra corpi a temperatura diversa
- Sono reversibili la trasformazione adiabatica e isoterma del gas perfetto
- Tutte le trasformazioni reali, spontanee o non, sono irreversibili, ma le trasf. reversibili sono una utile astrazione

Teorema di Carnot

- Una macchina termica che effettua un ciclo fatto di trasf. reversibili è anch'essa detta reversibile. Lo studio di una tale macchina è fondamentale in termodinamica per capire i limiti di rendimento di un processo. Vale il:
- Teorema di Carnot:
 - *nessuna macchina termica, operante fra T_1 e T_2 , può avere un rendimento maggiore di quello di una macchina reversibile che operi fra le stesse temperature;*
 - *macchine reversibili operanti fra eguali temperature hanno eguale rendimento*

$$e_{irr} < e_{rev}$$

Temperatura termodinamica (assoluta)

- Precedentemente abbiamo introdotto la scala termodinamica delle temperature dicendo che coincideva con quella del gas (perfetto) ove questa era definita. Giustificiamo questa affermazione
- Data una macchina reversibile, sappiamo che:

$$e = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} \Rightarrow \frac{|Q_2|}{|Q_1|} = 1 - e$$

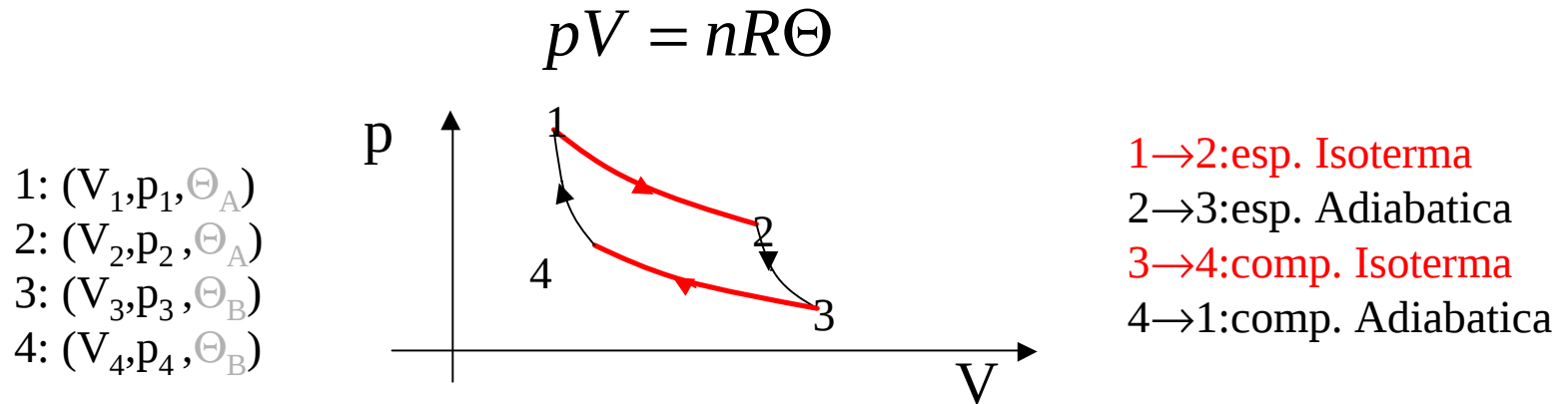
- Definiamo la scala di temperatura termodinamica (misurata in gradi Kelvin) in modo tale che risulti:

$$\frac{T_2}{T_1} \equiv \frac{|Q_2|}{|Q_1|}$$

- Dimostriamo che la scala della temperatura termodinamica, così definita, coincide con quella del gas perfetto

Ciclo di Carnot

- Consideriamo una macchina termica reversibile che operi a gas perfetto. Per evitare confusione, indichiamo la scala della temperatura a gas perfetto con Θ :



- Nelle due trasf. Isoterme è $\Delta U=0$, quindi:

$$L_{1 \rightarrow 2} = Q_{1 \rightarrow 2} = nR\Theta_A \ln \frac{V_2}{V_1} > 0 \Rightarrow |Q_{1 \rightarrow 2}| = nR\Theta_A \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$L_{3 \rightarrow 4} = Q_{3 \rightarrow 4} = nR\Theta_B \ln \frac{V_4}{V_3} < 0 \Rightarrow |Q_{3 \rightarrow 4}| = nR\Theta_B \ln \frac{V_3}{V_4}$$

➡

$$e = 1 - \frac{|Q_{3 \rightarrow 4}|}{|Q_{1 \rightarrow 2}|} = 1 - \frac{\Theta_B}{\Theta_A} \cdot \frac{\ln \frac{V_3}{V_4}}{\ln \frac{V_2}{V_1}}$$

... ciclo di Carnot

- Gli stati 1 e 4 e quelli 2 e 3 sono estremi di trasf. adiabatiche per le quali vale:

$$\left. \begin{aligned} p_1 V_1^g &= p_4 V_4^g \Rightarrow \frac{V_4^g}{V_1^g} = \frac{p_1}{p_4} = \frac{\frac{nR\Theta_A}{V_1}}{\frac{nR\Theta_B}{V_4}} \Rightarrow \frac{V_4^{g-1}}{V_1^{g-1}} = \frac{\Theta_A}{\Theta_B} \\ p_2 V_2^g &= p_3 V_3^g \Rightarrow \frac{V_3^g}{V_2^g} = \frac{p_2}{p_3} = \frac{\frac{nR\Theta_A}{V_2}}{\frac{nR\Theta_B}{V_3}} \Rightarrow \frac{V_3^{g-1}}{V_2^{g-1}} = \frac{\Theta_A}{\Theta_B} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} \frac{V_4^{g-1}}{V_1^{g-1}} &= \frac{V_3^{g-1}}{V_2^{g-1}} \Rightarrow \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{g-1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{g-1} \Rightarrow \frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1} \\ \frac{\ln \frac{V_3}{V_4}}{\ln \frac{V_2}{V_1}} &= 1 \end{aligned} \right.$$

- Dalla relazione trovata in precedenza ho:
$$e = 1 - \frac{\Theta_B}{\Theta_A} \cdot \frac{\ln \frac{V_3}{V_4}}{\ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{\Theta_B}{\Theta_A}$$

- Quindi: Il rendimento della macchina di Carnot dipende solo dalle temperature fra cui essa opera e la scala del termometro a gas coincide con quella termodinamica

Entropia

e 2° principio della termodinamica

- Come al 1° principio della termodinamica è connessa una funzione di stato (U) anche al secondo principio possiamo associare una funzione di stato detta Entropia (S)
 - Prendiamo l'esperienza di Joules-Thomson. Se invece di far espandere liberamente il gas avessi messo un pistone, il gas avrebbe compiuto lavoro. Nella condizione finale, con le due ampole “riempite” egualmente di gas, si è persa questa capacità di compiere lavoro e se la volessi riacquistare devo effettuare del lavoro dall'esterno
 - Consideriamo il passaggio di calore da un corpo caldo ad uno freddo. In una macchina termica questo passaggio potrebbe compiere lavoro, ma se semplicemente mettiamo a contatto i due corpi si ha passaggio di calore e alla fine si perde questa possibilità di compiere lavoro
 - Ci deve essere una grandezza che testimonia la capacità del sistema di compiere lavoro e la perdita di tale capacità. Questa grandezza sarà l'Entropia
 - Anche se essa è legata allo stato microscopico del sistema è più facile fondare la sua definizione su parametri macroscopici
- “Disordine”

... entropia 2

- Ripartiamo dal 1° principio per un gas perfetto:

$$\begin{aligned} dQ &= dU + dL = dU + p dV \\ &\quad \downarrow \qquad \qquad \qquad \nearrow \\ dQ &= nC_V dT + \frac{nRT}{V} dV \end{aligned}$$

- Integrando da uno stato 1 ad uno stato 2, tramite una trasf. reversibile:

$$\int_1^2 dQ = nC_V \int_{T_1}^{T_2} dT + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{T}{V} dV = nC_V (T_2 - T_1) + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{T}{V} dV$$

- Il secondo integrale dipende dalla particolare trasformazione usata per passare da 1 a 2 (cioè da come T dipende da V) e testimonia il fatto che Q non è una funzione di stato o, equivalentemente, che dQ non è un differenziale esatto.

... entropia 3

- Riproviamo ad effettuare l'integrazione, dividendo però prima per T

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = nC_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- dove ho potuto effettuare subito l'integrazione perchè T è scomparso dal 2° integrale
- Questo vuol dire che $dS = dQ/T$ è differenziale esatto di una funzione S che è **funzione di stato** la cui variazione da uno stato A ad uno stato B è

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T} \longrightarrow \text{J/}^\circ\text{K}$$

- Occorre sottolineare che **tale definizione dell'Entropia ha senso solo per trasformazioni reversibili**

... entropia 4

- Essendo S una funzione di stato, se effettuiamo una trasformazione ciclica, tornando al punto di partenza, la variazione dell'entropia deve essere nulla:

$$\Delta S = \oint \frac{dQ}{T} = 0$$

- Ritorniamo al gas perfetto. Troviamo le espressioni di ΔS per una trasformazione reversibile isoterma ed una reversibile isocora:

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \begin{cases} \nearrow \text{isoterma } T_2 = T_1 \Rightarrow \Delta S_{\text{isoterma}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ \searrow \text{isocora } V_2 = V_1 \Rightarrow \Delta S_{\text{isocora}} = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} \end{cases}$$

- Se la quantità di calore è scambiata a T costante è:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ = \frac{Q}{T}$$

- Questo per esempio succede negli scambi di calore di una macchina termica che opera fra i termostati a temperature T_1 e T_2 ove le variazioni di entropia sono rispettivamente Q_1/T_1 e Q_2/T_2 .

... entropia 5

- Se il processo è irreversibile **la formula che abbiamo usato per definire l'entropia non è usabile**, anche se l'entropia (essendo una funzione di stato) esiste e varia di una quantità che è indipendente dal particolare processo
- Chiariamo meglio, se **erroneamente** usassimo la definizione di ΔS all'esperienza di Joule-Thomson: $\int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ = \frac{Q}{T} = 0$ Perchè il processo è adiabatico ed isoterma
- Ma sicuramente non è $\Delta S=0$ (perchè ho perso capacità di compiere lavoro).
- Dato che S è funzione di stato, per calcolare correttamente ΔS devo sostituire all'espansione irreversibile un qualunque processo reversibile che mi porti dal medesimo stato iniziale a quello finale; per esempio posso usare una trasformazione ISOTERMA REVERSIBILE:

$$\left. \begin{aligned} \Delta U = 0 \Rightarrow Q = L &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \\ \Delta S &= \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

... entropia 6

- Quindi, anche se non c'è stato scambio di calore e non è stato effettuato lavoro ($\Delta U=0$) nell'espansione libera dell'esp. di Joule Thomson c'è stato un aumento di Entropia ($\Delta S>0$).
- Questo accade in tutti i processi irreversibili.
- Nei processi reversibili la variazione di Entropia (del sistema+ambiente) è nulla.
- Infatti, prendiamo ad esempio l'espansione isoterma reversibile di un gas: $\Delta U=0$, $L>0 \rightarrow Q>0$ e il gas aumenta la sua entropia di Q/T . Ma nel frattempo il termostato cede tale quantità Q diminuendo la sua Entropia. Il bilancio totale dell'insieme termostato+sistema (=universo) è variazione totale di entropia NULLA

... entropia 7

- Arriviamo quindi ad una nuova formulazione del 2° principio della Termodinamica:
 - *Ogni processo conduce ad una variazione positiva o nulla dell'entropia dell'universo;*
 - *la variazione è nulla solo se il processo è reversibile*
- L'entropia può essere usata quindi come criterio di irreversibilità di un processo

... entropia 8

- Giustificiamo questa formulazione del 2° principio della termodinamica. Consideriamo una macchina reversibile:

$$e_{rev} = 1 - \frac{|Q_{2,rev}|}{|Q_{1,rev}|} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{|Q_{2,rev}|}{T_2} = \frac{|Q_{1,rev}|}{T_1} \Rightarrow \frac{|Q_{1,rev}|}{T_1} - \frac{|Q_{2,rev}|}{T_2} = 0$$

$$Q_{1,rev} > 0 \quad Q_{2,rev} < 0 \quad \leftarrow \text{Per la convezione sui segni}$$

$$\Rightarrow \frac{Q_{1,rev}}{T_1} + \frac{Q_{2,rev}}{T_2} = 0$$

- Il primo termine rappresenta la variazione di entropia che si ha nel fluido della macchina termica a seguito dello scambio di calore col termostato T_1 , mentre il secondo rappresenta la variazione di entropia relativa allo scambio con il termostato T_2 .
- Si è quindi ottenuto che, in un ciclo reversibile, risulta:

$$\Delta S = \oint \frac{dQ_{rev}}{T} = 0$$

... entropia 9

- Consideriamo una macchina irreversibile che operi ciclicamente fra le due temperature T_1 e T_2 . Dal teorema di Carnot risulta:

$$e_{irr} < e_{rev} \Rightarrow \left(1 - \frac{|Q_{2,irr}|}{|Q_{1,irr}|}\right) < \left(1 - \frac{|Q_{2,rev}|}{|Q_{1,rev}|}\right) = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$$
$$\frac{|Q_{2,irr}|}{|Q_{1,irr}|} > \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{|Q_{2,irr}|}{T_2} > \frac{|Q_{1,irr}|}{T_1} \Rightarrow \frac{|Q_{1,irr}|}{T_1} - \frac{|Q_{2,irr}|}{T_2} < 0$$
$$Q_{1,irr} > 0 \quad Q_{2,irr} < 0$$
$$\frac{Q_{1,irr}}{T_1} + \frac{Q_{2,irr}}{T_2} < 0 \Rightarrow \oint \frac{dQ_{irr}}{T} < 0$$

- Attenzione a non commettere l'errore di dire che la variazione di entropia è in questo caso negativa.
- Tale integrale, nel caso di processi irreversibili, **NON** rappresenta la variazione dell'entropia!

... entropia 10

- Consideriamo ora un processo ciclico fra i punti A e B che proceda, da A a B secondo un processo irreversibile e che venga ricondotto su A (B→A) con un processo reversibile
- Nel suo complesso il ciclo è irreversibile, quindi:

$$\left(\int_A^B \frac{dQ_{irr}}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{rev}}{T} \right) < 0 \Rightarrow \int_A^B \frac{dQ_{irr}}{T} + (S_A - S_B) < 0 \Rightarrow \int_A^B \frac{dQ_{irr}}{T} - (S_B - S_A) < 0$$

$$(S_B - S_A) > \int_A^B \frac{dQ_{irr}}{T}$$

- Cioè il massimo valore che l'integrale a secondo membro può raggiungere è proprio la variazione di entropia tra gli stati A e B (e lo raggiunge solo in caso di trasformazione reversibile)

... entropia 11

- Se la trasformazione è irreversibile ed adiabatica non c'è scambio di calore con l'esterno $\rightarrow dQ=0$ e quindi

$$\left[\int_A^B \frac{dQ_{irr}}{T} \right]_{adiab.} = 0 \quad \Rightarrow \quad (S_B - S_A) > 0$$

- Cioè in ogni trasformazione reale di un sistema isolato l'entropia del sistema aumenta!
- Se, al limite, il sistema coincide con l'universo fisico, si ritorna alla nuova formulazione del 2° principio della termodinamica:
 - *la variazione dell'entropia dell'universo, e di qualsiasi sistema isolato, non può mai essere negativa ed è nulla se il processo attraverso il quale evolve il sistema, è reversibile*

Potenziali Termodinamici

- Energia interna ed Entropia sono esempi di funzioni, dette **Potenziali Termodinamici**, molto usati in chimica
- Supponiamo di avere un processo chimico a volume costante: $\Delta U = Q$
- Se nella reazione chimica si sviluppa calore ($Q < 0$) l'energia interna del sistema diminuisce ($\Delta U < 0$), cioè l'energia interna dei prodotti di reazione è inferiore all'energia interna dei reagenti (reazione **esotermica**)
- Se invece nella reazione viene assorbito calore ($Q > 0$) si parla di reazione **endotermica**.
- Il problema è che le reazioni chimiche avvengono solitamente a pressione costante (p atmosferica). Occorre definirsi un'altra funzione per dare una misura del calore assorbito o ceduto nella reazione.
- Questa funzione è l'**Entalpia**:

$$H = U + pV$$

...potenziali termodinamici 2

- Supponendo **p costante** e differenziando si dimostra che ΔH coincide con il calore scambiato nella trasformazione:

$$dH = dU + pdV = (dQ - pdV) + pdV = dQ$$

$$\Delta H = Q$$

- Se anche V è costante risulta $\Delta H \approx \Delta U$. Questo può essere vero per reazione chimiche fra solidi o liquidi, ma quasi sempre, specie come prodotti di reazione, entrano in gioco sostanze gassose e quindi il volume non può essere ritenuto costante
- Abbiamo visto che l'entropia è una misura del grado di reversibilità (o anche spontaneità) della reazione. In pratica però, a meno che il sistema sia isolato, occorre tener conto anche della variazione di entropia dell'ambiente. Questa difficoltà è superata, per processi che siano contemporaneamente isotermi ed isobari con l'introduzione del potenziale termodinamico detto: **Energia libera di Gibbs**

$$G = H - TS = U + pV - TS$$

$$T = cst \Rightarrow dG = dH - TdS$$

$$p = cst \Rightarrow dH = dQ \Rightarrow dG = dQ - TdS$$

$$\Delta G = Q - T \cdot \Delta S$$

...potenziali termodinamici 3

- Per un processo reversibile isoterma sappiamo che: $\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$
- Quindi: $\Delta G = Q - T \cdot \frac{Q_{rev}}{T} \Rightarrow \Delta G = Q - Q_{rev}$
- Cioè ΔG rappresenta la differenza fra la quantità di calore effettivamente scambiata nel processo e quella che sarebbe stata scambiata se il processo fosse stato reversibile. Se la trasformazione in questione, oltre ad essere isobarica ed isoterma fosse anche reversibile risulta ovviamente:

$$\Delta G_{rev} = 0$$

- Per un processo reversibile isoterma sappiamo che:

$$\frac{Q_{rev}}{T} = \Delta S > \int \frac{dQ_{irr}}{T} = \frac{Q_{irr}}{T} \Rightarrow Q_{irr} < Q_{rev} \longrightarrow \Delta G_{irr} < 0$$
$$\Rightarrow \Delta G_{irr} = Q_{irr} - Q_{rev} < 0$$

- Quindi, in un processo spontaneo, e quindi irreversibile, **il sistema tende sempre verso un valore minore di energia libera**
- Lo stato di equilibrio isoterma-isobarico è caratterizzato da un valore minimo per G e da una invarianza nel valore di tale funzione