

# TERMODINAMICA

È quella parte della termologia che studia le trasformazioni di calore in lavoro e viceversa.

## PRINCIPIO DI EQUIVALENZA CALORE - LAVORO

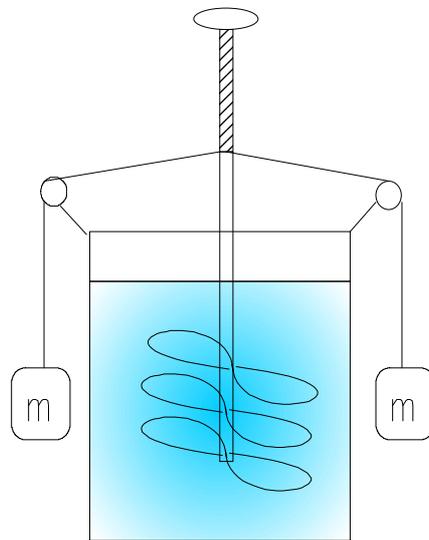
Grazie a questo importante esperimento, Joule poté verificare che il calore è una forma di energia.

Nell'esperimento le masse cadendo compiono un lavoro; il mulinello, messo in rotazione dalla caduta delle masse, scalda per attrito l'acqua presente nel calorimetro. Si può quindi misurare la quantità di calore ottenuta e confrontarla col lavoro meccanico svolto:

$$L = 2mgh$$

$$Q = cM\Delta t$$

$M$  = massa acqua



Joule, ripetendo più volte l'esperimento, verificò che il rapporto tra calore e lavoro meccanico era costante, ed esattamente che:

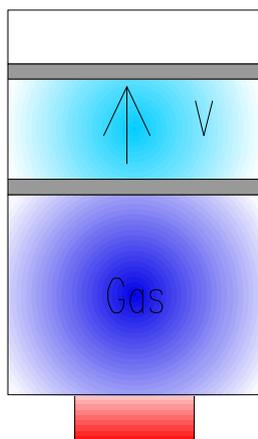
$$Q = \frac{L}{J} \quad \text{dove} \quad J = 4,186 \frac{J}{cal} \quad \text{costante di Joule}$$

Dall'esperimento si deduce che calore e lavoro sono uguali a meno di una costante  $J$ , costante che dipende esclusivamente dalla scelta delle unità di misura.

Joule verificò così che il lavoro si trasforma completamente in calore per attrito.

Il calore è quindi una forma di energia; grazie a questa scoperta si svilupparono gli studi sulle possibilità di trasformazione di calore in lavoro, studi che dettero l'impulso alla teoria termodinamica e all'applicazione dei suoi risultati per la costruzione delle macchine termiche (prima rivoluzione industriale).

## Primo Principio della Termodinamica



È il principio di conservazione dell'energia per quanto riguarda le trasformazioni termodinamiche, quindi è il principio di conservazione dell'energia più generale possibile, in quanto tiene conto anche dell'energia termica.

Visto che il lavoro può convertirsi al 100% in calore per attrito, ci si chiede se sia possibile la trasformazione inversa, trasformazione che potrà essere finalizzata alla costruzione di macchine termiche, macchine cioè che producano lavoro essendo rifornite di energia sotto forma di calore.

Considero un recipiente a pistone mobile (trasformazione isobarica, in quanto la pressione si mantiene sempre pari alla pressione atmosferica).

Somministrando calore si osserva che tale calore va ad incrementare la temperatura del gas, quindi la sua energia interna, ma in parte viene utilizzato dal gas per compiere lavoro sollevando il pistone:

$$Q = L + \Delta U \quad \text{dove } U \text{ è l'energia interna del gas.}$$

N.B.(convenzioni sui segni):

- il calore fornito dall'esterno al sistema è positivo;
- il calore ceduto dal sistema è negativo;
- il lavoro prodotto dal sistema è positivo;
- il lavoro svolto dall'esterno sul sistema è negativo.

**Primo principio della termodinamica:  $Q = L + \Delta U$**

***Il calore scambiato da un sistema termodinamico è uguale alla somma del lavoro svolto dal (sul) sistema e della variazione di energia interna.***

L'energia interna comprende l'energia cinetica e tutti i tipi di energia potenziale posseduta dalle molecole del gas. L'energia interna coincide con l'energia cinetica se il gas è monoatomico:  $U = \frac{3}{2} nRT$ .

IL PRIMO PRINCIPIO INCLUDE ALTRI PRINCIPI DI CONSERVAZIONE COME CASI PARTICOLARI

1 Sistema isolato anche termicamente

(non scambia né calore né lavoro con l'esterno)

$$L = 0; Q = 0 \rightarrow \Delta U = 0 \rightarrow U = \text{cost}$$

Ex. Principio di conservazione dell'energia meccanica: l'energia meccanica totale di un sistema totalmente isolato è costante.

2 Sistema isolato solo termicamente

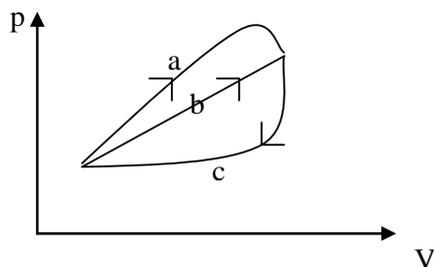
(non scambia calore con l'esterno: assenza di attriti, recipiente termicamente isolato...)

$$Q = 0 \rightarrow -L = \Delta U$$

Ex. Teorema dell'energia cinetica: il lavoro è uguale alla variazione dell'energia cinetica.

Nota importante

La grandezza  $Q - L (\Delta U)$  è una **variabile di stato**; ciò significa che dipende solo allo stato iniziale e da quello finale della trasformazione, ma non dal tipo di trasformazione.



Le trasformazioni a, b, c sono trasformazioni aperte (da uno stato termodinamico ad un altro).

Le trasformazioni a + c, b + c sono trasformazioni chiuse o cicli.

Nelle trasformazioni cicliche la variazione di temperatura tra lo stato finale e quello iniziale è nulla, quindi:

$$\Delta T = 0 \rightarrow \Delta U = 0 \rightarrow Q = L$$

Nel ciclo a + c allora si ha:  $Q_a + Q_c = L_a + L_c$

Nel ciclo b + c analogamente si ha:  $Q_b + Q_c = L_b + L_c$ .

Per cui sottraendo otterremo:  $Q_a - Q_b = L_a - L_b$ ; quindi:  $Q_a - L_a = Q_b - L_b$ .

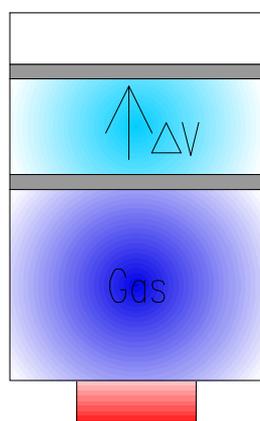
Dato che A e B sono due stati qualsiasi, risulta  $Q - L = costante$  per a, b e per tutte le altre trasformazioni da A a B.

$Q - L$  dipende quindi solo dallo stato iniziale e da quello finale.

**N.B.:** il primo principio della termodinamica sancisce l'**impossibilità del moto perpetuo di prima specie**, cioè l'impossibilità di costruire una macchina ciclica che funzioni senza che le venga fornita energia. Nella macchina ciclica infatti, come si è visto,  $Q$  è uguale a  $L$  e quindi, se  $Q$  è nullo, non ci può essere produzione di lavoro.

## LAVORO IN UNA TRASFORMAZIONE TERMODINAMICA

Per una trasformazione isobara:



$$p = cost$$

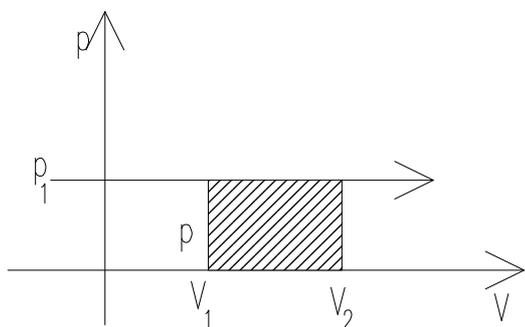
$$L = F \cdot s$$

$$L = F \cdot \Delta h; (F = p \cdot S)$$

$$L = p \cdot S \cdot \Delta h = p \Delta V$$

In una trasformazione isobara il lavoro è dato dal prodotto della pressione per la variazione di volume.

Si può verificare facilmente che nel grafico ( $V, p$ ) il lavoro corrisponde all'area tratteggiata.

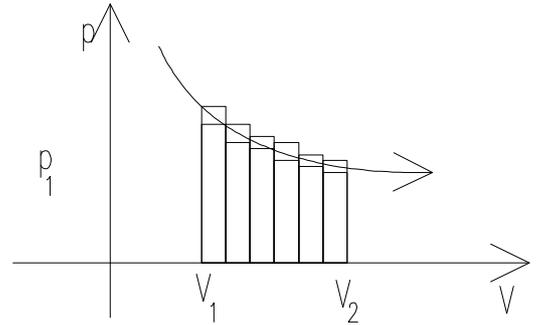


Se c'è espansione, il volume aumenta perché il sistema compie lavoro (il gas solleva il pistone) e il lavoro è positivo; se vi è una diminuzione di volume, il lavoro è negativo.

### Trasformazione qualsiasi.

Per calcolare l'area di questa figura è necessario utilizzare il calcolo integrale; l'area è l'integrale definito della funzione  $p = p(V)$  sull'intervallo  $[V_1, V_2]$ .

Si divida la figura in rettangoli inscritti e circoscritti, l'area della figura "trapezoide" è compresa tra quella dei due plurirettangoli inscritto e circoscritto. L'area della figura è l'elemento di separazione tra le due successioni numeriche delle aree inscritte e circoscritte.



Tale area è data dall'integrale definito tra  $V_1$  e  $V_2$  della funzione  $p = p(V)$ .

L'area della figura detta trapezoide rappresenta in questo caso il lavoro termodinamico:

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

è l'espressione corretta per il lavoro in termodinamica, valida per qualsiasi tipo di trasformazione.

## **PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA NEI VARI TIPI DI TRASFORMAZIONE**

### **Trasformazione isocora**

$$\Delta V = 0 \Rightarrow L = 0$$

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

Tutto il calore fornito incrementa l'energia interna del gas (pentola a pressione, per esempio). Se il calore è ceduto, la temperatura del gas si abbassa.

Avremo quindi:  $\Delta U = Q = cM\Delta T$ .

Per i gas esistono due calori specifici: uno a pressione costante ( $c_p$ ) e uno a volume costante ( $c_v$ ).

In questa trasformazione considero ovviamente quello a volume costante; avrò:

$$\Delta U = Q = cM\Delta T = c_v nM\Delta T, \text{ dove } n \text{ esprime il numero di moli e } M \text{ la massa di una mole.}$$

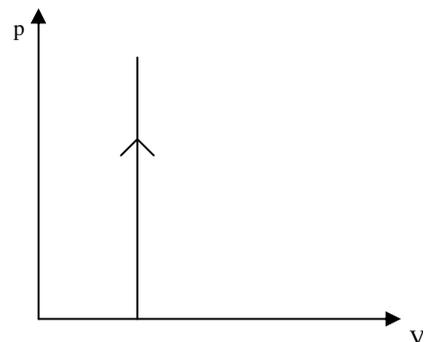
Possiamo quindi esprimere il prodotto  $c_v M$  come calore molare:  $c_v M = C_v$ .

Avremo quindi in definitiva:

$$\boxed{\Delta U = Q = nC_v\Delta T}$$

Anche quando la trasformazione non è a volume costante, posso comunque esprimere la variazione di energia interna come  $\Delta U = nC_v\Delta T$ .

Questo si può spiegare considerando che tutto il calore che serve ad incrementare l'energia interna è lo stesso che si avrebbe a volume costante; il resto infatti si trasforma in lavoro.



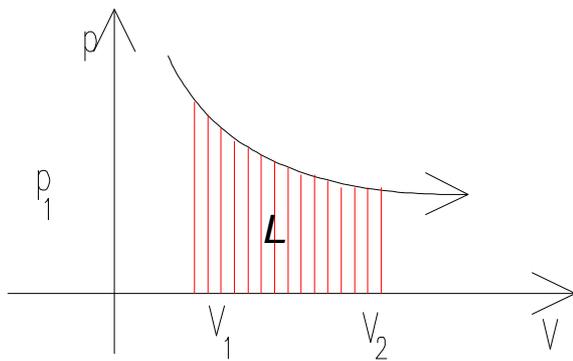
## Trasformazione isoterma

Vale la legge di Boyle:  $pV = cost = nRT$ .

Non c'è variazione di energia interna, dato che la temperatura non varia:

$$\Delta T = 0 \rightarrow \Delta U = 0 \rightarrow Q = L$$

In questa trasformazione tutto il calore fornito è trasformato in lavoro e viceversa, se il lavoro è svolto dall'esterno sul sistema, il sistema cede calore all'esterno, dovendo la temperatura rimanere costante.



$$Q = L = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$L > 0 \Leftrightarrow V_2 > V_1$$

$$L < 0 \Leftrightarrow V_2 < V_1$$

$$Q = L = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Se il volume aumenta, cioè c'è un'espansione, il gas fa un lavoro positivo.

Se invece c'è stata una compressione, il gas ha subito lavoro dall'esterno, il lavoro risulta essere negativo.

## Trasformazione adiabatica

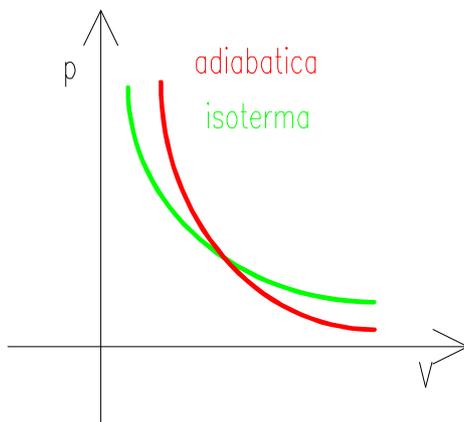
È una trasformazione in cui non ci sono scambi di calore. Si ha quindi:

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

Il lavoro fatto dall'esterno va ad incrementare l'energia interna del gas; se il gas compie un lavoro, diminuisce invece la sua energia interna.

La trasformazione adiabatica è regolata dalla LEGGE DI POISSON:  $p \cdot V^\gamma = K$  ;  $T \cdot V^{\gamma-1} = K$  .

La curva della trasformazione adiabatica è più ripida di una iperbole equilatera..



$\gamma$  è il rapporto tra il calore specifico a pressione costante e quello a volume costante:  $\gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1$ .

$$-L = \Delta U;$$

$$-L = nR \frac{3}{2} (T_2 - T_1) = \frac{3}{2} (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

$$L = \frac{3}{2} nR (T_1 - T_2) = \frac{3}{2} (p_1 V_1 - p_2 V_2) \quad \text{per un gas monoatomico.}$$

### Trasformazione isobara – calcolo dei calori molari

Si usa la stessa espressione per  $\Delta U$  usata già nella trasformazione isocora, in quanto la parte di calore che va ad incrementare l'energia interna equivale a quella che si avrebbe se non fosse svolto lavoro, cioè se non ci fosse una variazione del volume.

$$Q - L = \Delta U$$

$$C_p n \Delta T - p \Delta V = C_v n \Delta T$$

$$C_p \eta \Delta T - \eta R \Delta T = C_v \eta \Delta T$$

$$C_p - R = C_v;$$

$$C_p - C_v = R$$

$$\Rightarrow C_p > C_v$$

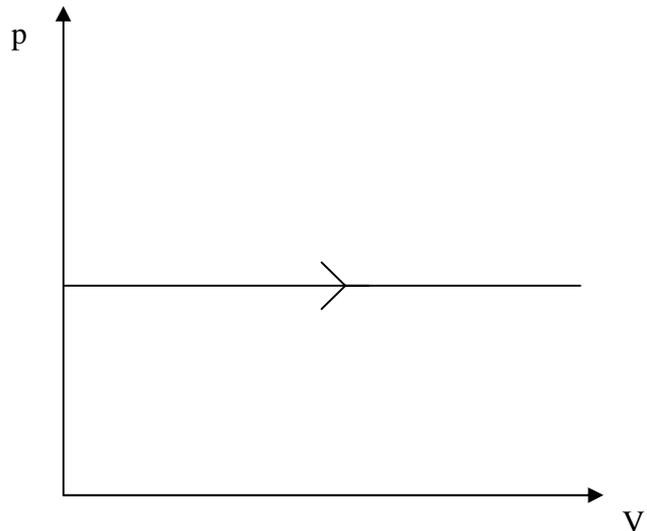
$$\Delta U = n C_v \Delta T = n \frac{3}{2} R \Delta T$$

$$C_v = \frac{3}{2} R$$

$$C_p = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$$

per un gas monoatomico.



Per un gas biatomico a temperatura ambiente:  $C_v = \frac{5}{2} R$  ;  $C_p = \frac{7}{2} R$  ; quindi  $\gamma = \frac{7}{5}$ .

## SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

“Il primo principio della termodinamica trasse la sua origine dall'impossibilità di costruire una macchina capace di produrre energia dal nulla. Esso, però, non pone alcuna limitazione alla possibilità di trasformare calore in lavoro e viceversa, purché la quantità totale di calore sia equivalente alla quantità totale di lavoro. Ciò può essere vero per la trasformazione di lavoro in calore, per esempio per attrito. Vi sono invece limitazioni per quanto riguarda la possibilità di costruire una macchina (*macchina ciclica, n.d.R.*) capace di trasformare tutto il calore fornito in lavoro. Se così non fosse, potrebbero esistere sistemi capaci di trasformare in lavoro il calore ottenuto raffreddando corpi circostanti. Poiché le riserve di energia termica, contenute nel suolo, nel mare e nell'atmosfera sono praticamente illimitate, una tale macchina sarebbe un “perpetuum mobile” di seconda specie”. (*E. Fermi*)

DEFINIZIONE: definiamo “sorgente di calore alla temperatura  $t$ ” un corpo che si trovi uniformemente a questa temperatura e che possa scambiare calore ma non lavoro con i corpi che lo circondano.

### Postulato di lord Kelvin (William Thomson).

È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia una trasformazione in lavoro di calore tratto da una sola sorgente a temperatura uniforme.

### Postulato di Clausius.

È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia un passaggio di calore da un corpo a una temperatura  $t$  ad un altro a temperatura  $t_1 > t$ .

## TRASFORMAZIONI REVERSIBILI ED IRREVERSIBILI

Fra gli stati termodinamici di un sistema hanno particolare importanza gli stati di equilibrio. Per esempio, un gas chiuso in un recipiente di volume costante è in equilibrio quando la pressione e la temperatura sono uguali in ogni punto, inoltre la temperatura eguaglia quella del recipiente. Ogni trasformazione di un sistema attraversa una successione continua di stati intermedi; si dice che la trasformazione è *reversibile* quando questi stati intermedi differiscono di quantità infinitesime da uno stato di equilibrio. Si è poi dimostrato che le trasformazioni con massimo rendimento sono quelle reversibili. Per realizzare una trasformazione bisogna alterare le condizioni del sistema molto lentamente, in modo che esso si possa adattare gradualmente ad ogni nuova situazione, cioè passi attraverso stati di equilibrio.

## CICLO DI CARNOT

Nel 1824 Carnot pubblicò un lavoro in cui esponeva i seguenti risultati.

In un processo ciclico la quantità di calore utilizzata per produrre lavoro è massima solo se:

- il ciclo è reversibile,
- formato solo da trasformazioni isoterme e adiabatiche
- l'agente di trasformazione tra la sorgente calda e quella fredda è un gas perfetto.

Queste osservazioni furono poi generalizzate da Thomson nel secondo principio della termodinamica.

Le caratteristiche fondamentali del ciclo di Carnot sono:

1. il lavoro utile è positivo;  
( $Q_1$  è il calore assorbito,  $Q_2$  quello ceduto, la differenza  $L = Q_1 - Q_2$  deve essere positiva);
2. il lavoro è quello massimo ottenibile;
3. il rendimento può essere espresso in funzione solamente delle temperature della sorgente e del refrigerante; esso è il massimo ottenibile.
4. la variazione totale di entropia nel ciclo è nulla, essendo il ciclo reversibile.

Il ciclo di Carnot è composto di quattro trasformazioni reversibili, due isoterme e due adiabatiche, due espansioni e due compressioni.

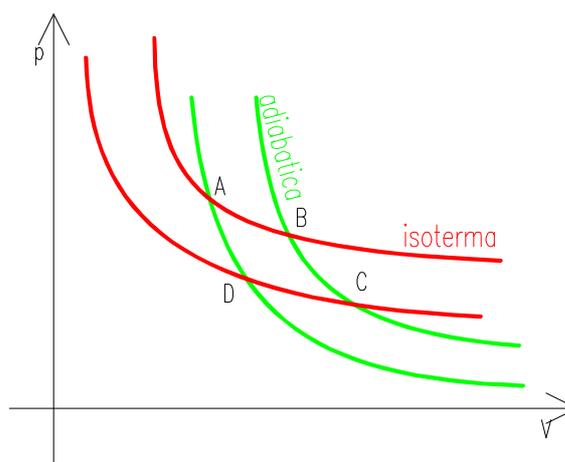
$$A(p_1, V_1, T_1)$$

$$B(p_2, V_2, T_1)$$

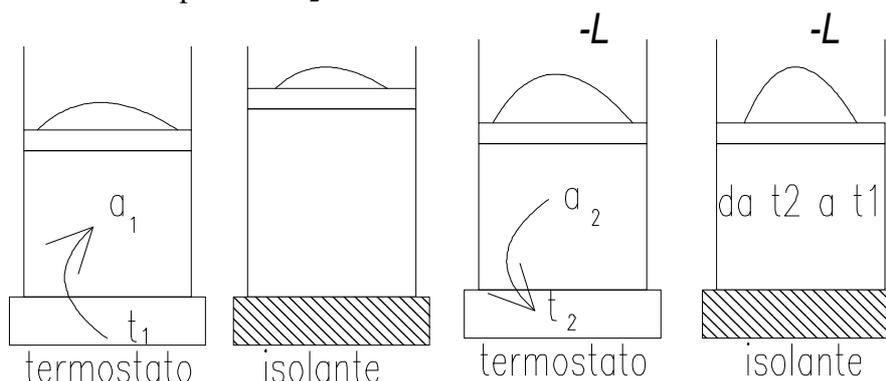
$$C(p_3, V_3, T_2)$$

$$D(p_4, V_4, T_2)$$

AB è un'espansione isoterma;  
 BC è un'espansione adiabatica;  
 CD è una compressione isoterma;  
 DA è una compressione adiabatica.



- Nell'espansione AB il sistema assorbe calore che viene trasformato completamente in lavoro in quanto non c'è aumento di energia interna.
- Nell'espansione BC non c'è scambio di calore con l'esterno, il gas compie lavoro a spese della sua energia interna, infatti la temperatura diminuisce da  $T_1$  a  $T_2$ .
- CD è una compressione isoterma: il lavoro svolto sul gas viene ceduto dal gas stesso sotto forma di calore ad un termostato a temperatura  $T_2$ .



- DA è una compressione adiabatica in cui il gas, termicamente isolato, trasforma il lavoro fatto su di lui in un aumento di energia interna: la temperatura risale, infatti, da  $T_2$  a  $T_1$ .

Il lavoro  $L$  del ciclo di Carnot è pari all'area del ciclo stesso. Esso è dato dalla somma algebrica dei lavori compiuti nelle quattro trasformazioni.

$$L_{AB} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$L_{BC} = -\frac{3}{2} nR (T_2 - T_1)$$

$$L_{CD} = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

$$L_{DA} = -\frac{3}{2} nR (T_1 - T_2)$$

I lavori nelle trasformazioni adiabatiche BC e DA si annullano e quindi non danno alcun contributo.

Il lavoro totale sarà quindi dato dalla somma dei lavori delle trasformazioni isoterme e cioè:

$$L_{tot} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}.$$

Secondo la legge di Poisson però posso scrivere che:

$$BC \left\{ T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \right.$$

$$AD \left\{ T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \right.$$

$$\frac{BC}{AD} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \Rightarrow \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$\ln \frac{V_4}{V_3} = -\ln \frac{V_2}{V_1}$$

Da qui, sostituendo nell'equazione precedente, otterremo che il lavoro  $L$  nel ciclo di Carnot è:

$$L = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow L = nR \ln \frac{V_2}{V_1} (T_1 - T_2).$$

## Rendimento

DEF. Si dice rendimento di una macchina termica il rapporto tra il lavoro utile svolto dalla macchina e il

calore assorbito dalla stessa:  $\eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$ .

Il rendimento teorico massimo di una macchina ciclica è quello del ciclo di Carnot che è un ciclo reversibile, in quanto composto da sole trasformazioni reversibili.

Il rendimento nel ciclo di Carnot è uguale a:  $\eta = \frac{L}{Q_1}$

$$\text{che diventa } \eta = \frac{nR \ln \frac{V_2}{V_1} (T_1 - T_2)}{nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Soltanto in un ciclo reversibile il rendimento si può esprimere in funzione delle sole temperature assolute. In

$$\text{particolare } 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}.$$

Da questo, come vedremo, si ricava che nel ciclo reversibile la variazione di entropia è nulla:  $\Delta S = 0$ .

---

Una macchina frigorigena usa un lavoro  $L$  per sottrarre una quantità di calore  $Q_f$  a un termostato freddo e cedere una quantità di calore  $Q_c = Q_f + L$  a un termostato più caldo.

Si definisce “coefficiente di effetto frigorigeno” della macchina frigorigena il rapporto tra il calore sottratto e il lavoro assorbito:

$$\varepsilon = \frac{Q_f}{L}$$


---

## DIMOSTRAZIONE DELL'EQUIVALENZA DEI POSTULATI DI CLAUDIUS E KELVIN

Dimostriamo per assurdo nei due sensi.

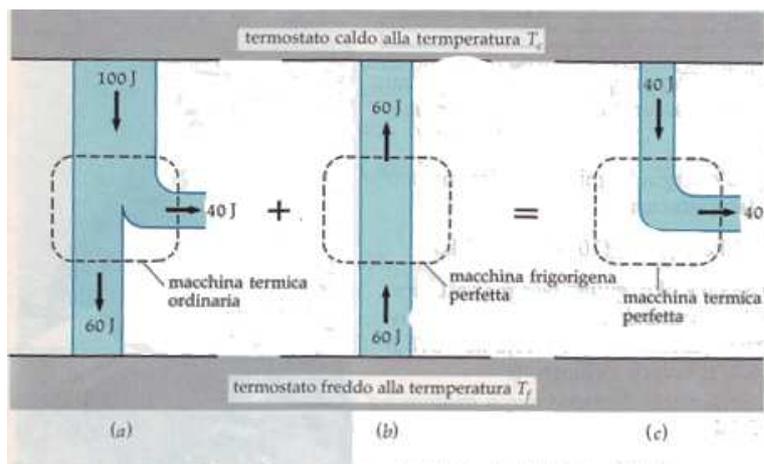
A) Supponiamo che il postulato di Kelvin non sia vero. Possiamo effettuare una trasformazione il cui unico risultato sia la trasformazione completa in lavoro di una certa quantità di calore presa da una sorgente a temperatura costante  $T_1$ . Possiamo trasformare poi per attrito tutto questo lavoro in calore e usare questo calore per alzare la temperatura di un corpo, qualunque sia la sua temperatura iniziale  $T$ ; potrebbe anche essere  $T > T_1$ . L'unico risultato della trasformazione compiuta sarebbe il passaggio di una certa quantità di calore da un corpo più freddo ad uno più caldo, in contraddizione con il postulato di Clausius.

B) Immaginiamo di costruire una macchina termica perfetta formata da una macchina ordinaria e da una macchina frigorigena perfetta. La macchina ordinaria preleva 100 J di calore da una sorgente a temperatura  $T_c$ , produce 40 J di lavoro e cede 60 J di calore ad una sorgente a temperatura  $T_f$ .

Supponiamo, in contraddizione con il postulato di Clausius, che per la macchina frigorigena sia possibile far passare i 60 J di calore dalla sorgente a temperatura  $T_f$  a quella a temperatura  $T_c > T_f$ , senza dispendio di energia e senza altri cambiamenti nel sistema. Poiché la sorgente a temperatura  $T_f$

riceve e cede la stessa quantità di calore, essa non subisce modificazioni; la sorgente a temperatura  $T_c$  ha ceduto 100 J e ne ha riassorbiti 60: il processo ha quindi come unico risultato la trasformazione in lavoro dei 40 J di calore sottratti ad una sorgente a temperatura uniforme  $T_c$ . Ciò è contro il postulato di Kelvin.

(Tipler)



### TUTTE LE MACCHINE REVERSIBILI CHE OPERANO TRA DUE SORGENTI HANNO LO STESSO RENDIMENTO

Immaginiamo di costruire una macchina composta di due macchine cicliche reversibili di uguale potenza che lavorino fra le stesse temperature  $T_1$  e  $T_2$ .

La prima macchina fa un ciclo di Carnot in modo da lavorare come motore e la seconda un ciclo in senso inverso in modo da lavorare come refrigerante. Avendo la stessa potenza, tutto il lavoro svolto dalla prima è utilizzato dalla seconda.

Chiamiamo  $Q_1$  il calore assorbito dalla prima macchina estraendolo dalla sorgente a temperatura  $T_1$ ; chiamiamo  $Q'_1$  il calore ceduto dalla seconda macchina ancora alla sorgente a temperatura  $T_1$ .

I rendimenti delle due macchine saranno:  $\eta = \frac{L}{Q_1}$ ;  $\eta' = \frac{L}{Q'_1}$ .

Supponiamo per assurdo che  $\eta > \eta' \Rightarrow \frac{L}{Q_1} > \frac{L}{Q'_1} \Rightarrow Q'_1 - Q_1 > 0$ .

Ciò significherebbe che complessivamente la sorgente a temperatura  $T_1$  ha assorbito calore dal sistema senza che le condizioni finali del sistema stesso siano modificate e senza che il sistema abbia svolto lavoro, ma ciò è impossibile.

## ENTROPIA

Abbiamo visto che nel ciclo di Carnot  $\frac{|Q_1|}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2}$  solo se considero  $Q_1$  e  $Q_2$  in modulo.

(Se fissiamo che  $Q_1$  è il calore assorbito e  $Q_2$  il calore ceduto, è sufficiente porre quest'ultimo in valore assoluto)

Considerando la somma algebrica, si può scrivere:  $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ .

Se ho un ciclo di  $N$  trasformazioni reversibili, potrò scrivere:  $\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} = 0$ ; oppure  $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ .

In un ciclo irreversibile i  $Q$  negativi saranno sempre di più rispetto ad un ciclo reversibile, a causa del fatto che una parte maggiore del calore viene dispersa irreversibilmente.

Infatti per il ciclo irreversibile si ha  $\oint \frac{dQ}{T} < 0$ .

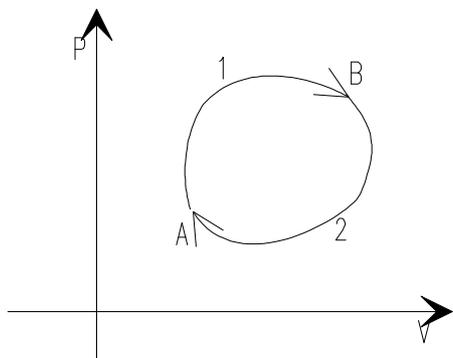
Si dimostra che in un ciclo irreversibile il rendimento è sempre minore rispetto a quello di un ciclo reversibile.

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} < \frac{|Q_2|}{T_2} \Rightarrow \frac{|Q_2|}{Q_1} > \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow -\frac{|Q_2|}{Q_1} < -\frac{T_2}{T_1} \Rightarrow 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

il rendimento nel ciclo irreversibile  $(1 - \frac{|Q_2|}{Q_1})$  risulta quindi minore di quello di un ciclo reversibile  $(1 - \frac{T_2}{T_1})$ .

In generale per un ciclo vale quindi la relazione:  $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$ .

## TRASFORMAZIONE APERTA REVERSIBILE



Prendiamo in considerazione il ciclo reversibile dato alla somma delle due trasformazioni reversibili 1 e 2, da A a B e da B ad A; è un ciclo reversibile del quale possiamo scrivere:  $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ .

Da questo deriva che, considerando le trasformazioni A e B, si potrà scrivere:

$$\int_{A_1}^B \frac{dQ}{T} + \int_{B_2}^A \frac{dQ}{T} = 0 \rightarrow \int_{A_1}^B \frac{dQ}{T} = -\int_{B_2}^A \frac{dQ}{T} = 0 \rightarrow \int_{A_1}^B \frac{dQ}{T} = \int_{A_2}^B \frac{dQ}{T}$$

Essendo le trasformazioni 1 e 2 trasformazioni qualsiasi, si ricava che la grandezza  $\int_A^B \frac{dQ}{T}$  è una variabile di stato, ha cioè sempre lo stesso valore se calcolata tra A e B.

Definiamo la funzione di stato  $\int_A^B \frac{dQ}{T} = S(B) - S(A)$  “**variazione di entropia tra lo stato A e lo stato B**”.

Pertanto la variazione di entropia  $\Delta S$  tra due stati termodinamici è ben definita.

Posso definire l'entropia in uno stato particolare se fisso un “livello di riferimento” O.

Infatti l'espressione della variazione di entropia tra il punto A e il punto O è:

$$\int_O^A \frac{dQ}{T} = S(A) - S(O) = S(A) + c, \text{ dove "c" indica l'entropia dello stato di riferimento O.}$$

Se voglio che c sia uguale a 0, dovrò trovare uno stato termodinamico in cui l'entropia sia uguale a 0.

## L'ENTROPIA NELLE VARIE TRASFORMAZIONI

Posto che la formula generale per la variazione dell'entropia nelle trasformazioni reversibili è:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = S(B) - S(A), \text{ esaminiamo ora l'entropia nelle quattro trasformazioni studiate.}$$

### Trasformazione adiabatica

All'interno di una trasformazione adiabatica sappiamo che la variazione della quantità di calore è nulla  $dQ = 0$ ; e quindi possiamo dedurre che  $S(B) = S(A)$ . Infatti in tutti i processi reversibili, in un sistema ISOLATO, l'entropia è costante.

### Trasformazione isoterma

Sapendo che nelle trasformazioni isoterme la temperatura è costante, possiamo scrivere la formula generale

$$\text{in questo modo: } S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_{V_A}^{V_B} dQ = \frac{1}{T} \int_{V_A}^{V_B} dL = \frac{1}{T} nRT \ln \frac{V_B}{V_A} = nR \ln \frac{V_B}{V_A}.$$

Posso estrarre T dall'integrale in quanto costante. Si vede come l'entropia aumenti nell'espansione, diminuisca nella compressione.

### Trasformazione isocora

$$\Delta Q = C_v n \Delta T$$

$$S(B) - S(A) = \int_{T_A}^{T_B} \frac{dQ}{T} = \int_{T_A}^{T_B} \frac{C_v n dT}{T} = C_v n \int_{T_A}^{T_B} \frac{1}{T} dT = C_v n \ln \frac{T_B}{T_A} = C_v n \ln \frac{p_B}{p_A}.$$

L'entropia aumenta se aumentano la temperatura e la pressione.

### Trasformazione isobara

$$\Delta Q = C_p n \Delta T$$

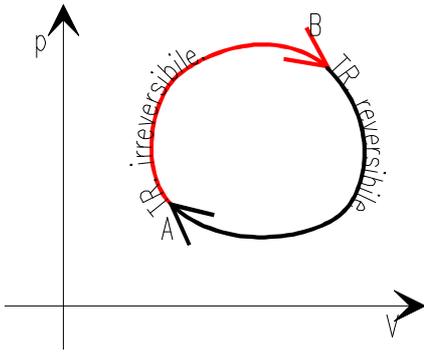
$$S(B) - S(A) = \int_{T_A}^{T_B} \frac{dQ}{T} = \int_{T_A}^{T_B} \frac{C_p n dT}{T} = C_p n \int_{T_A}^{T_B} \frac{1}{T} dT = C_p n \ln \frac{T_B}{T_A} = C_p n \ln \frac{V_B}{V_A}.$$

L'entropia aumenta se aumentano la temperatura e il volume.

### Trasformazione qualsiasi

$$S(B) - S(A) = nC_v \ln \frac{p_2 V_2^\gamma}{p_1 V_1^\gamma}$$

## TRASFORMAZIONE APERTA IRREVERSIBILE



Poiché in un ciclo irreversibile il calore ( $\Delta Q$ ) negativo scambiato è maggiore di quello scambiato nel processo reversibile si otterrà, come già visto,  $\int \frac{dQ}{T} < 0$ .

Possiamo quindi scrivere, riferendoci al ciclo irreversibile in figura, che:  $\int_{A_i}^B \frac{dQ}{T} + \int_{B_r}^A \frac{dQ}{T} < 0$ .

Possiamo sostituire al secondo integrale (che esprime la variazione dell'entropia in una trasformazione reversibile) l'espressione già ricavata per le trasformazioni aperte reversibili.

Otterremo quindi l'espressione:  $\int_{A_i}^B \frac{dQ}{T} + S(A) - S(B) < 0$  e da qui risulterà la relazione:

$$\boxed{S(B) - S(A) > \int_{A_i}^B \frac{dQ}{T}}, \text{ valida per tutte le trasformazioni aperte irreversibili.}$$

Se consideriamo un sistema isolato, in cui  $\Delta Q = 0$ , otterremo:  $S(B) - S(A) > 0$ .

Nelle trasformazioni irreversibili in sistemi isolati l'entropia aumenta sempre.

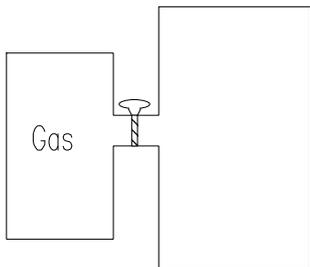
Nei processi irreversibili la variazione di entropia non si può più calcolare in generale con la formula

$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ}{T}$ , in quanto gli stati intermedi tra le trasformazioni non sono una successione di stati di equilibrio e non esiste una curva continua che rappresenti la trasformazione.

Essendo tuttavia l'entropia una funzione di stato, se ne può calcolare la variazione anche in un processo irreversibile se gli stati iniziale e finale sono stati d'equilibrio, utilizzando l'espressione relativa ad una opportuna trasformazione reversibile.

### ESEMPI

#### Espansione libera di un gas (processo irreversibile)



Consideriamo un sistema termicamente isolato, composto da due contenitori collegati da un rubinetto.

Aperto il rubinetto, il gas si espande in tutto il volume senza dover fare lavoro.

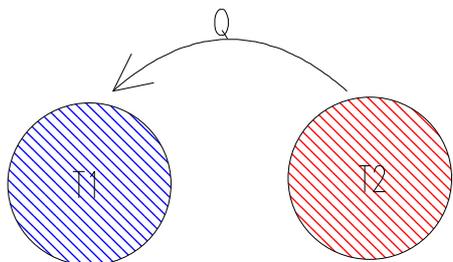
$$\begin{aligned} L &= 0 \\ Q &= 0 \end{aligned} \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow T = \text{cost}$$

Si deduce che la temperatura è costante; l'espressione della variazione di entropia nella trasformazione isoterma è:

$$S(B) - S(A) = nR \ln \frac{V_f}{V_i} > 0 \text{ essendo il volume finale sicuramente maggiore del volume iniziale.}$$

Durante un'espansione irreversibile l'entropia aumenta sempre.

### Passaggio di calore da un corpo più caldo ad uno più freddo (processo irreversibile)



La variazione di entropia durante il passaggio di calore è data dalla somma delle variazioni di entropia dei due corpi:

$$\text{se } T_1 < T_2 \Rightarrow \Delta S = \frac{-Q}{T_2} + \frac{Q}{T_1} > 0.$$

L'entropia aumenta in tutti i passaggi di calore che avvengono spontaneamente da un corpo più caldo ad uno più freddo.

### EQUIVALENZA DEL PRINCIPIO DELL'ENTROPIA E DEL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Si può affermare che in natura tutti i fenomeni sono soggetti a due principi fondamentali:

1. il principio di conservazione dell'energia (l'energia di un sistema isolato è costante);
2. il principio dell'aumento dell'entropia, il quale afferma che l'entropia di un sistema isolato tende ad un massimo, poiché il sistema tende ad una condizione di equilibrio.

Secondo il postulato di Kelvin non è possibile assorbire calore e trasformarlo ciclicamente in lavoro senza altri effetti. Infatti, se così fosse, la variazione dell'entropia sarebbe  $\Delta S = \frac{+Q}{T} > 0$  questo non è possibile in

quanto abbiamo già dimostrato che nei cicli DEVE sempre essere:  $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$ .

Infatti il secondo principio afferma che non tutto il calore è trasformato in lavoro ma che è:  $L = Q_1 - Q_2$ .

Negando il postulato di Clausius, potrei trasferire calore da un corpo freddo ad un corpo caldo ciclicamente senza altri effetti.

Allora si avrebbe:

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

dove  $T_1$  è la temperatura della sorgente fredda da cui prelevo calore e  $T_2$  è la temperatura della sorgente calda a cui cedo calore. Ma ciò va contro quanto è noto per i cicli:  $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$ .

## Secondo principio della termodinamica e zero assoluto

Per il secondo principio :

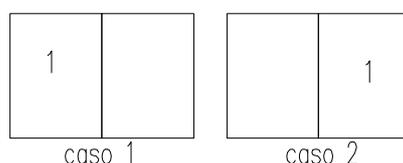
$$L = Q_1 - Q_2 = Q_1 \left( 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \right) = Q_1 \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$L = Q_1 \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right)$$

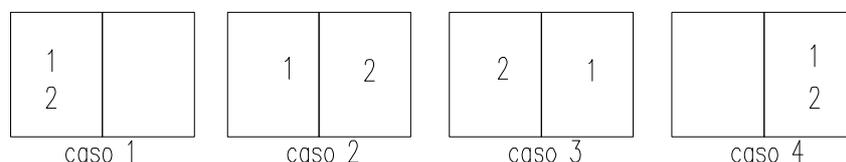
Il lavoro utile aumenta al diminuire di  $T_2$ ; quindi tanto più è fredda la sorgente a cui la macchina cede calore, maggiore è il rendimento. Il rendimento sarebbe massimo (100%) se  $T_2$  fosse zero.

Osserviamo però che se  $T_2$  fosse proprio uguale a zero si negherebbe il secondo principio della termodinamica che impone non possa essere  $L = Q$  assorbito; quindi  $T_2 = 0^\circ\text{K}$  è impossibile.

## ENTROPIA E PROBABILITÀ



Consideriamo un contenitore suddiviso in due scomparti, ed immaginiamo di avere a disposizione una molecola: si ha il 50% di probabilità che stia nello scomparto di sinistra. Vi sono quindi due configurazioni possibili.



Consideriamo ora il contenitore di prima, ma facciamo conto di avere a disposizione due molecole: abbiamo il 25% di probabilità che stiano tutte e due nello scomparto di sinistra. Vi sono 4 configurazioni possibili.

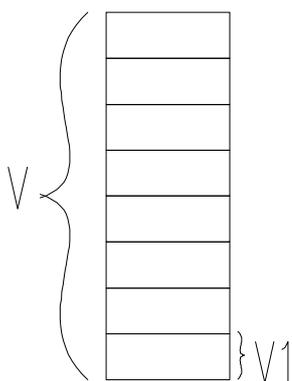
Più aumenta il numero di molecole, più diminuisce la probabilità che queste stiano tutte nello stesso scomparto, dato che aumenta il numero di configurazioni possibili.

Con quattro molecole le configurazioni diventano già molte di più ( $2^4$ , cioè il numero di scomparti elevato al numero delle molecole):

caso1	1234/0					
caso2	1/234	2/134	3/124	4/123		
caso3	12/34	13/24	14/23	23/14	24/13	34/12
caso4	234/1	134/2	124/3	123/4		
caso5	0/1234					

Se quindi indichiamo con  $g_{max}$  il numero di configurazioni più probabili (due molecole per parte: 37,5% di probabilità) e con  $W$  il numero di stati possibili, notiamo che, per un numero di molecole molto elevato,  $g_{max} \approx W$ . Il numero delle configurazioni più "ordinate" diventa trascurabile rispetto a quello delle configurazioni di massimo disordine.

Consideriamo ora un recipiente diviso in “r” scomparti, contenente un gas perfetto.



La probabilità che una molecola stia nello scomparto  $V_1$  è  $1/r$ . Quindi ci sarà una probabilità  $\frac{V_1}{V}$  che il gas stia tutto nello scomparto  $V_1$ . La probabilità che tutte le molecole stiano in  $V_1$  è  $w = \left(\frac{V_1}{V}\right)^N$ , dove  $N$  è il numero di molecole del gas;  $w$  sarà sempre molto piccola, in quanto  $V_1 < V$ .

Se consideriamo invece  $W$  (numero di configurazioni possibili), sarà  $W = \left(\frac{V}{V_1}\right)^N$ , numero molto grande che aumenta con l'aumentare delle molecole. ( $N$  è dell'ordine di  $10^{23}$ !).

Il fatto che il gas tenda a portarsi allo stato di massimo disordine coincide con l'aumento di entropia. Infatti se ipotizziamo che vi sia una mole di gas nel recipiente, cioè che  $N$  sia il numero di Avogadro:

$$W = \left(\frac{V}{V_1}\right)^k$$

essendo il numero di Avogadro uguale al rapporto tra la costante universale dei gas perfetti e la costante di Boltzmann.

Se applichiamo il logaritmo naturale a destra e a sinistra otterremo:

$$\ln W = \frac{R}{k} \ln \frac{V}{V_1}; k \ln W = R \ln \frac{V}{V_1}.$$

Sapendo che l'espressione  $R \ln \frac{V}{V_1}$  rappresenta l'entropia in un'espansione libera per una mole di gas (vedi pag.14), possiamo scrivere la legge di Boltzmann:

$$S = k \ln W$$

(A. Quaglino)

L'entropia è proporzionale al logaritmo del numero di configurazioni più probabili del sistema.

Per grandi numeri, il numero delle configurazioni più probabili è assimilabile a quello di tutte le configurazioni possibili; escludendo le poche situazioni di “ordine” in cui quasi tutte le molecole sono in uno degli scomparti, il numero di configurazioni possibili si avvicina a quello delle configurazioni più probabili.

Ciò significa che, tendendo i sistemi in natura con alta probabilità verso stati di equilibrio e quindi di massimo disordine, l'entropia aumenta in modo irreversibile, aumentando  $W$ .

La funzione logaritmo ben si adatta alla descrizione matematica, collegando la probabilità, funzione moltiplicativa, con l'entropia che è funzione additiva.

Il processo di diffusione del gas nel recipiente è un processo tanto più irreversibile tanto maggiore è il numero di molecole, diminuendo moltissimo la probabilità che tutte tornino nel primo scomparto. Tale probabilità non è zero, ma è molto prossima a zero.

Dalla legge di Boltzmann si può ricavare il terzo principio della Termodinamica, o principio dell'impossibilità dello 0 assoluto (Nernst).

Si può osservare infatti che  $S = 0$  solo se  $W = 1$ ; ciò significa che lo stato del sistema è di ordine perfetto, nel caso di un gas, immobilità perfetta, stato che potrebbe esser realizzato solo alla zero assoluto.

Si può allora assumere come stato di riferimento in cui l'entropia sarebbe nulla lo zero Kelvin.