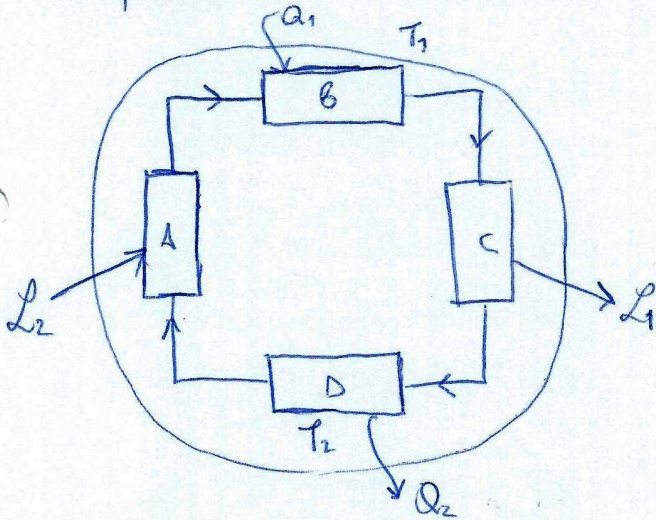


Il secondo principio della termodinamica

Visti i risultati ottenuti dal Primo Principio, potremmo pensare di convertire integralmente il calore fornito a una macchina termica in lavoro. Schematicamente:



Per vedere se ciò è possibile consideriamo la stessa macchina termica che ci ha condotto al 1° Principio, operante tra due sorgenti termiche a temperature T_1 e T_2 e scambiante con esse le quantità di calore Q_1 e Q_2 :



Valutiamo le quantità $\frac{Q_1}{T_1}$ e $\frac{Q_2}{T_2}$.
Comunque si operi si ottiene sempre:

$$\left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \right) < 0 \Rightarrow \sum_i \frac{Q_i}{T_i} < 0$$

Cio' vale anche su un processo ciclico:

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

In parole, il rapporto tra il valore assoluto dello scambio termico negativo e la corrispondente tempera-

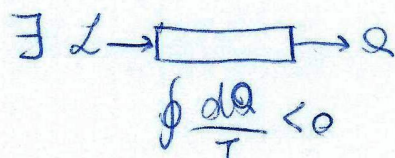
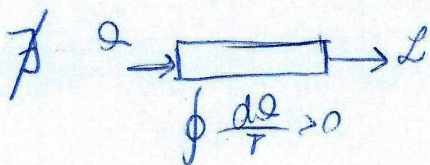
tura risulta sempre maggiore del rapporto tra lo scambio termico positivo e la corrispondente temperatura.

Avvicinandosi dalla reversibilità il valore assoluto della somma tende a zero o dell'integrale diminuisce. In condizioni reversibili è nullo. Quindi, includendo tale caso limite si ha:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

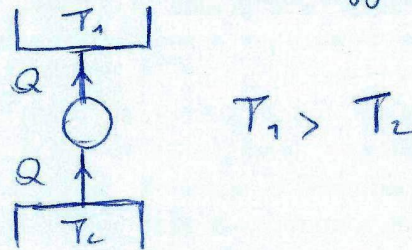
La disuguaglianza debole con l'integrale è l'espressione del Secondo Principio ed è detta "disuguaglianza di Clausius".

Sono realizzabili solo i processi che la soddisfanno. Perciò è sicuramente impossibile costruire una macchina che trasformi in lavoro tutto il calore ricevuto. Ad essa viene solo somministrato calore, quindi $dQ > 0$, da cui $\oint \frac{dQ}{T} > 0$. Invece è sempre possibile disperdere tutto il lavoro sotto forma di calore purché esso ha segno negativo, $dQ < 0$, da cui $\oint \frac{dQ}{T} < 0$. Ritorna la dissimmetria operativa di cui abbiamo parlato introducendo calore e lavoro. Schematicamente:

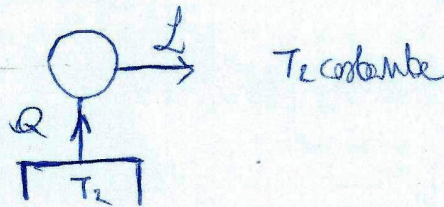


Proviamo a enunciare il Secondo Principio in due diversi modi:

- enunciato Clausius: "È impossibile costruire una macchina br, mce, operante secondo un processo ciclico, il cui unico effetto sia quello di trasportare calore da una sorgente a temperatura minore a una a temperatura maggiore". Schematicamente:

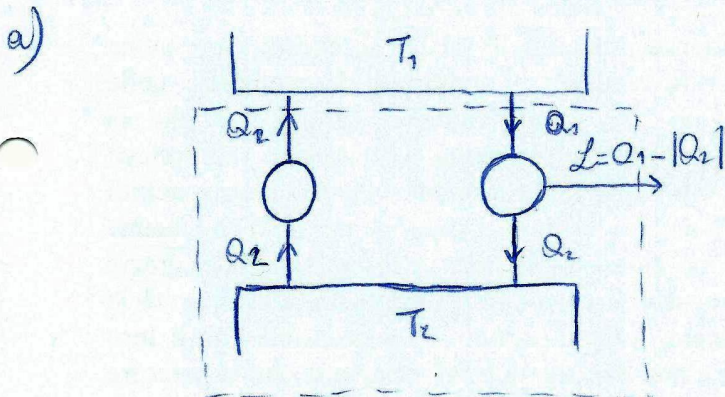


- enunciato Kelvin: "È impossibile realizzare un sistema che sia al tempo stesso chiuso, ciclico, motore e monotermodiabatico, cioè che scambi calore con una sola sorgente a temperatura costante". Schematicamente:



Nel primo caso bisogna fornire lavoro per superare l'impossibilità, nel secondo si devono usare due sorgenti a T differenti.

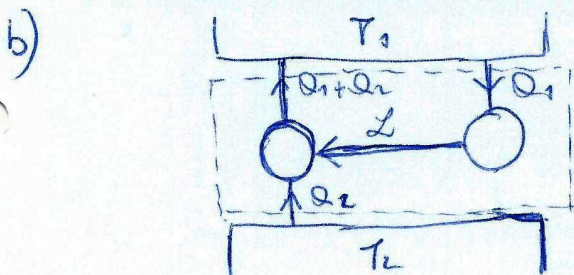
I due enunciati sono equivalenti, infatti:



$$T_1 > T_2$$

essa riceve dalla sorgente superiore calore $Q_1 - |Q_2|$ e lo trasforma totalmente in lavoro $L = Q_1 - |Q_2|$. Quindi:

"Le macchine Clausius e Kelvin sono anche quelle Kelvin"



$$T_1 > T_2$$

La macchina a sinistra è quella impossibile secondo l'enunciato Clausius, quella che sta a destra è invece la macchina possibile secondo Kelvin.

La prima macchina porta calore dalla sorgente più fredda a quella più calda. Se consideriamo quanto è richiesto nel tratteggio otteniamo la macchina impossibile secondo Kelvin:

La macchina a destra è quella impossibile secondo l'enunciato Kelvin, quella a sinistra è la macchina possibile secondo Clausius (porta calore alla sorgente fredda usando il lavoro L)

La seconda macchina produce utilmente lavoro operando con una sola sorgente a temperatura costante. Se consideriamo quanto è richiesto del bratteggio otteniamo la macchina impossibile secondo Clausius: senza che le sia fornito lavoro, si riesce a trasferire il calore da quella sorgente più fredda a quella più calda. Quindi:

"Se è vero l'Enunciato Kelvin è vero anche quello Clausius"
Con ciò abbiamo dimostrato l'equivalenza tra i due enunciati

La traccia termodinamica e l'entropia

Se un sistema compie una trasformazione ciclica, esso torna nello stato iniziale alla fine di ogni ciclo. Tuttavia qualcosa che cambia e non torna più nello stato iniziale è: l'ambiente esterno. Esso conserva una traccia permanente della trasformazione, la traccia termodinamica!

$$G_e = - \oint \frac{dQ}{T}$$

Si ha:

- $G_e > 0$ per processi irreversibili;
- $G_e = 0$ per processi reversibili;
- $G_e < 0$ mai.

Se tutti i processi fossero reversibili anche l'ambiente esterno tornerebbe esattamente nello stato iniziale. Invece l'energia si conserva degradandosi. Si parla allora di irreversibilità libera! Il ciclo che ha modificato l'ambiente esterno viene percorso a vuoto in modo da riportare sia sistema che ambiente (tutto l'universo) nelle condizioni iniziali. Un processo è dunque completamente reversibile se il sistema e l'esterno possono essere riportati, al termine dello stesso, nelle condizioni iniziali.

Consideriamo ora una trasformazione termodinamica elementare, cioè in cui stato iniziale e finale sono estremamente prossimi, ma distinguibili. Vale per essa la produzione entropica elementare che si identifica col contributo elementare alla traccia termodinamica. Quindi estendendo al ciclo:

$$G_e = \oint dS_s \quad \text{con } dS_s > 0$$

Possiamo allora scrivere:

$$G_e = - \oint \frac{dQ}{T} \Rightarrow G_e + \oint \frac{dQ}{T} = 0 \Rightarrow \oint dS_s + \oint \frac{dQ}{T} = 0 \\ \Rightarrow \oint \left(\frac{dQ}{T} + dS_s \right) = 0$$

Definiamo ora la funzione di stato entropia con l'equazione di Clausius:

$$dS = \frac{dQ}{T} + dS_s \quad \text{da cui } \oint dS = 0$$

Intensivamente $S \left[\frac{kg}{kg \cdot K} \right]$, estensivamente $S^* \left[\frac{kg}{K} \right]$

Entropia per sistemi chiusi e aperti

Per una massa di controllo (sistema chiuso) soggetta a una trasformazione tra gli stati 1 e 2, si ha:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{dQ}{T} + dS_{s,r} \right) = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \Delta S_{s,r}$$

In cui $\Delta S_{s,r}$ è la produzione entropica generata dalle irreversibilità. Per un processo reversibile vale $dS = 0 \Rightarrow \Delta S_{s,r} = 0$

$$\Rightarrow dS = \frac{dQ_{rev}}{T}, \quad S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

Due sono i tipi di irreversibilità:

- di I specie: attriti viscosi all'interno del fluido, scambi termici con differenze di temperatura finite (non infinitesime), diffusione, uniformità di P e T all'interno del sistema (nella brevissima transizione verso l'equilibrio);
- di II specie: dispersioni dovute a reazioni chimiche.

Dalla definizione dell'entropia vediamo il suo carattere non conservativo e di continua crescita. Mentre l'energia si conserva, l'entropia non è costante neppure in un sistema isolato. Cresce continuamente facendo sì che l'energia dell'universo si conservi degradandosi: $S \neq \text{cost}$, $dS \neq 0$.

Per un volume di controllo (sistema aperto) soggetto a una trasformazione tra gli stati 1 e 2, si ha:

$$\frac{dS_{cv}}{dt} = \sum_j \frac{q_j}{T_j} + \sum_e \dot{m}_e S_e - \sum_u \dot{m}_u S_u + \dot{S}_{s,r,c}$$

La variazione di entropia per unità di tempo del v.c. uguaglia l'entropia trasferita attraverso la superficie di confine (somme su j), più flusso entropico entrante, meno flusso entropico uscente (somme su e ed u) più infine la produzione entropica dovuta alle irreversibilità $\dot{S}_{s,r,c}$. Sono tutte grandezze estensive. Se siamo in condizioni stazionarie:

$$\sum_j \frac{q_j}{T_j} + \sum_e \dot{m}_e S_e - \sum_u \dot{m}_u S_u + \dot{S}_{s,r,c} = 0$$

Se il sistema è aperto, in condizioni stazionarie, con una bocca di uscita e una di ingresso:

$$S_u - S_e = \frac{1}{\dot{m}} \sum_j \left(\frac{q_j}{T_j} + \dot{S}_{s,r,c} \right)$$

L'Entropia

Sfruttando le formule ottenute col primo principio approfondiamo il concetto di entropia:

$$dS = \frac{dQ}{T} + \underset{\substack{=0 \text{ per} \\ \text{trasf. rev}}}{dS_s}$$

$$dQ_{rev} = dU + p dv$$

$$dQ_{rev} = dH - v dp$$

$\Downarrow$

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \Rightarrow a) dS = \frac{dU + p dv}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dv$$

$$b) dS = \frac{dH - v dp}{T} = \frac{dH}{T} - \frac{v}{T} dp$$

$$\Rightarrow \left| \begin{array}{l} a) S - S_0 = \int_{U_0}^U \frac{dU}{T} + \int_{v_0}^v \frac{p}{T} dv \\ b) S - S_0 = \int_{H_0}^H \frac{dH}{T} - \int_{p_0}^p \frac{v}{T} dp \end{array} \right.$$

Si ha $S = S_0$ quando
 $T = T_0$ e $p = p_0$

Per un gas perfetto:

$$dU = c_v dT$$

$$dH = c_p dT$$

$$pv = R_1 T$$

Quindi:

$$a) dQ_{rev} = c_v dT + p dv$$

$$\Rightarrow dS = \frac{c_v dT}{T} + \frac{R_1}{v} dv$$

$$\Rightarrow S - S_0 = \int_{T_0}^T \frac{c_v dT}{T} + \int_{v_0}^v \frac{R_1}{v} dv$$

$$\Rightarrow S - S_0 = \int_{T_0}^T \frac{c_v dT}{T} + R_1 \ln \frac{v}{v_0}$$

$$b) dQ_{rev} = c_p dT - v dp$$

$$\Rightarrow dS = \frac{c_p dT}{T} - \frac{R_1}{p} dp$$

$$\Rightarrow S - S_0 = \int_{T_0}^T \frac{c_p dT}{T} - \int_{p_0}^p \frac{R_1}{p} dp$$

$$\Rightarrow S - S_0 = \int_{T_0}^T \frac{c_p dT}{T} - R_1 \ln \frac{p}{p_0}$$

Per un liquido compresso $dU = c dT$, perciò:

$$dQ_{rev} = c dT + p dv \Rightarrow dS = \frac{c dT}{T} + \frac{p}{T} dv \Rightarrow S - S_0 = \int_{T_0}^T c \cdot \frac{dT}{T}$$

Osservando $dQ_{rev} = dU + p dv = dH - v dp = T dS$, da cui si ottengono due formule importanti:

$$T dS = dU + p dv$$

$$\text{e } T dS = dH - v dp$$

Queste ultime due equazioni, a differenza di quelle da cui derivano, hanno validità generale, non solo per le trasformazioni reversibili.

Ricordando che $dS = \frac{dQ}{T} + dS_s$:

$$dU = T dS - p dv = dQ + T dS_s - p dv$$

$$dH = T dS + v dp = dQ + T dS_s + v dp$$

Per processi reversibili $T dS_s = 0$, quindi:

$$dU = dQ - p dv$$

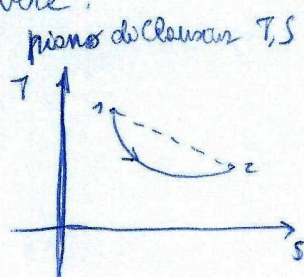
$$dH = dQ + v dp$$

Differenzialmente si può scrivere:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_v dS - \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_S dv$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp$$

utili per i piani termodinamici



trasf. rev. equivalente (brattaggio)

$$dQ_{rev} = dQ + T dS_s$$

$$\Rightarrow dS = \frac{dQ + T dS_s}{T} = \frac{dQ}{T} + dS_s = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Esempio di lavoro durante un processo reale

Per un sistema chiuso si ha, come visto in precedenza,

$$dU = dQ + TdS - pdr$$

Sostituendo $dQ = dU + dL$ nell'equazione:

$$dU = dU + dL + TdS - pdr \Rightarrow dL = pdr - TdS$$

Nelle trasformazioni irreversibili il lavoro pdr a cui va sottratto TdS , calore liberato a favore dell'entropia. Se si ha dilatazione, $pdr > 0$, il lavoro ottenuto irreversibilmente è minore di quello che si otterrebbe reversibilmente. Se si ha contrazione, $pdr < 0$, il lavoro da applicare al sistema è maggiore di quello che si darebbe applicare senza l'effetto delle irreversibilità.

Nel caso di sistemi aperti consideriamo le equazioni:

$$dH = dQ + TdS + vdp \quad \text{e} \quad dQ - dL_e = dH + d\left(\frac{W^2}{2}\right) + g dz$$

$$\Rightarrow dH = dL_e + dH + d\left(\frac{W^2}{2}\right) + g dz + TdS + vdp$$

$$\Rightarrow dL_e = -vdp - g dz - d\left(\frac{W^2}{2}\right) - TdS$$

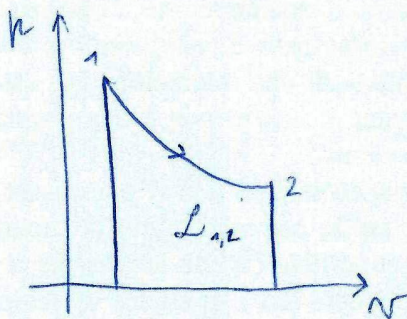
Se le variazioni di energie cinetica e potenziale sono trascurabili si ottiene:

$$dL_e = -vdp - TdS$$

Come al solito bisogna spendere più lavoro nelle trasformazioni reali che in quelle ideali, reversibili. Nel caso limite di trasformazione reversibile, $dS = 0$, infatti:

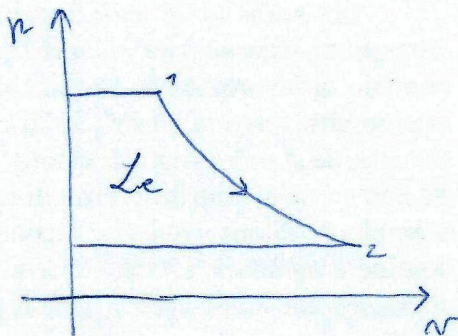
$$dL_e = -vdp$$

Esprimiamo graficamente che:



$$L_{1,2} = \int_1^2 p dv$$

Sistema chiuso



$$L_e = - \int_1^2 v dp$$

Sistema aperto