



*Prof. Roberto Capone*

# Termodinamica II

Corso di Complementi di Fisica  
2014/2015

Corso di laurea in Ingegneria edile



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DEL MOLISE

# La trasformazione adiabatica

Un sistema compie una **trasformazione adiabatica** quando evolve da uno stato iniziale a uno stato finale senza scambi di calore con l'ambiente.

Per realizzare una trasformazione adiabatica è necessario chiudere il sistema all'interno di pareti isolanti, dette appunto adiabatiche, che impediscono lo scambio di calore tra sistema e ambiente. In realtà, i materiali isolanti ostacolano il flusso di calore ma non lo annullano: per questa ragione nella pratica una trasformazione si considera adiabatica quando avviene in tempi piccoli rispetto a quelli necessari al sistema per scambiare con l'ambiente quantità apprezzabili di calore.

Poiché il sistema non scambia calore con l'esterno,  $Q = 0$  e l'equazione del primo principio si riduce a

$$\Delta U = -L$$

Pertanto

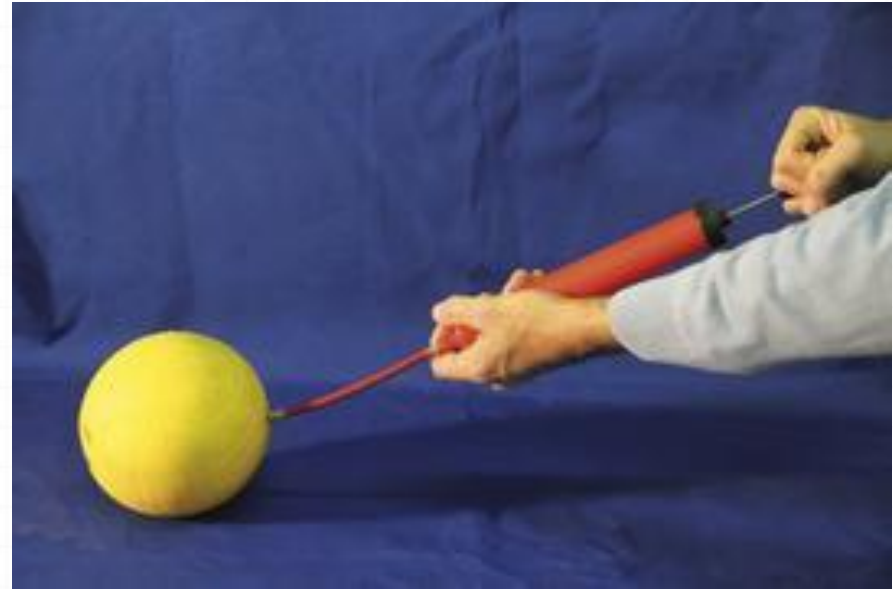
se il gas si espande,  $L > 0$  e  $\Delta U = U_f - U_i < 0$ : la sua energia interna diminuisce e il gas si raffredda;

se il gas viene compresso,  $L < 0$  e  $\Delta U = U_f - U_i > 0$  la sua energia interna aumenta e il gas si riscalda.

# La trasformazione adiabatica



All'interno della pentola il vapore ha una temperatura di circa  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ma l'espansione è così veloce che può essere considerata adiabatica: il lavoro di espansione è fatto a spese dell'energia interna del vapore, che quindi si raffredda.



Quando si gonfia un pallone con una pompa a mano, il moto dello stantuffo è così veloce che al suo interno si realizza una compressione praticamente adiabatica: di conseguenza l'aria all'interno della pompa si scalda.

# La trasformazione adiabatica

Gli stati iniziale e finale di un gas che compie una trasformazione adiabatica sono legati dalla seguente relazione

$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma$$

dove  $\gamma = C_p / C_v$  è il rapporto dei calori molari del gas.

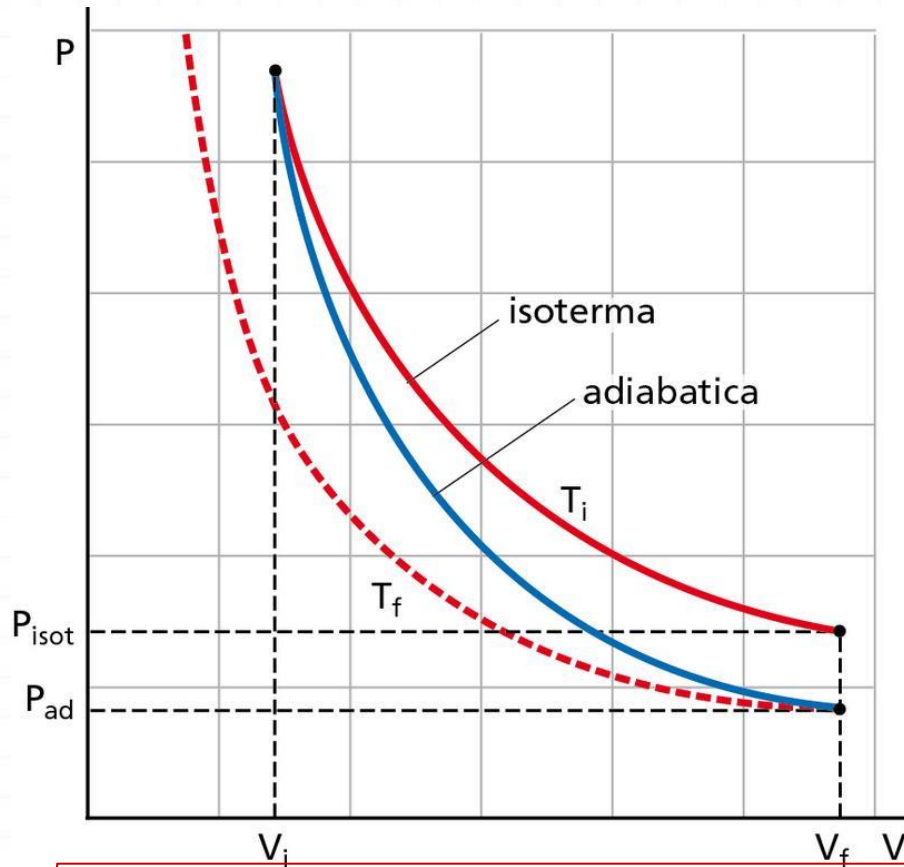
Se l'adiabatica è effettuata in modo quasi-statico, gli stati intermedi della trasformazione possono essere rappresentati nel diagramma  $P - V$ .

Mettiamo a confronto due espansioni di un gas biatomico ( $\gamma = 7/5$ ) dal volume  $V_i$  al volume  $V_f$ : una isoterma e una adiabatica.

Durante l'isoterma, il gas compie lavoro utilizzando unicamente il calore assorbito dall'esterno: infatti la sua temperatura e la sua energia interna rimangono invariate.

Invece, durante l'adiabatica, il gas compie lavoro a spese della sua energia interna e la sua temperatura diminuisce. Lo stato finale si trova quindi su un'isoterma a temperatura minore di quella iniziale ( $T_f < T_i$ )

# La trasformazione adiabatica



Lo stato finale dell'adiabatica ha una pressione minore dello stato con lo stesso volume raggiunto attraverso l'isoterma. Come mostra il grafico, l'area sottesa dalla adiabatica è minore di quella sottesa dall'isoterma: durante l'espansione adiabatica il gas compie quindi un lavoro inferiore rispetto all'espansione isoterma. Vale il seguente risultato

Durante una trasformazione adiabatica dal volume  $V_i$  al volume  $V_f$ , un sistema formato da  $n$  moli di gas perfetto compie un lavoro

$$L = nC_V (T_i - T_f)$$

dove  $C_V$  è il calore molare a volume costante e  $T_i$  e  $T_f$  sono le temperature degli stati iniziale e finale del gas

# La trasformazione adiabatica

Il gas compie lavoro sull'ambiente ( $L > 0$ ) quando si espande e quindi si raffredda durante la trasformazione ( $T_i - T_f > 0$ ).

L'ambiente compie lavoro sul gas ( $L < 0$ ) quando il gas viene compresso e quindi si riscalda durante la trasformazione ( $T_i - T_f < 0$ ).

Le temperature degli stati iniziale e finale possono essere calcolate mediante l'equazione di stato dei gas perfetti a partire dai corrispondenti valori di volume e pressione.

Per dimostrare la formula  $L = nC_V (T_i - T_f)$  partiamo dal primo principio della termodinamica nella forma

$$L = -\Delta U$$

La variazione di energia interna fra gli stati iniziale e finale è

$$\Delta U = \frac{1}{2}fnRT_f - \frac{1}{2}fnRT_i = \frac{1}{2}fnR(T_f - T_i)$$

Nella relazione precedente si può inserire una proprietà nota del gas perfetto: il calore molare a volume costante. Infatti, si ha:

$$C_V = \frac{1}{2}fR$$

quindi

$$\Delta U = n C_V (T_f - T_i)$$

Sostituendo la relazione precedente si ottiene la tesi:

$$L = nC_V (T_i - T_f)$$

# La trasformazione adiabatica

Durante una trasformazione adiabatica, le temperature degli stati di equilibrio di  $n$  moli di gas perfetto sono legate ai volumi e alle pressioni dalle seguenti relazioni:

$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$$
$$T_i P_i^{(1-\gamma)/\gamma} = T_f P_f^{(1-\gamma)/\gamma}$$

## Dimostrazione:

Partiamo dalla relazione

$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma$$

Al posto di  $p$  possiamo scrivere  $nRT/V$ :

$$\frac{nRT_i}{V_i} V_i^\gamma = \frac{nRT_f}{V_f} V_f^\gamma$$

Dividendo per  $nR$  e ricordando che  $\frac{1}{V} = V^{-1}$  otteniamo:

$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$$

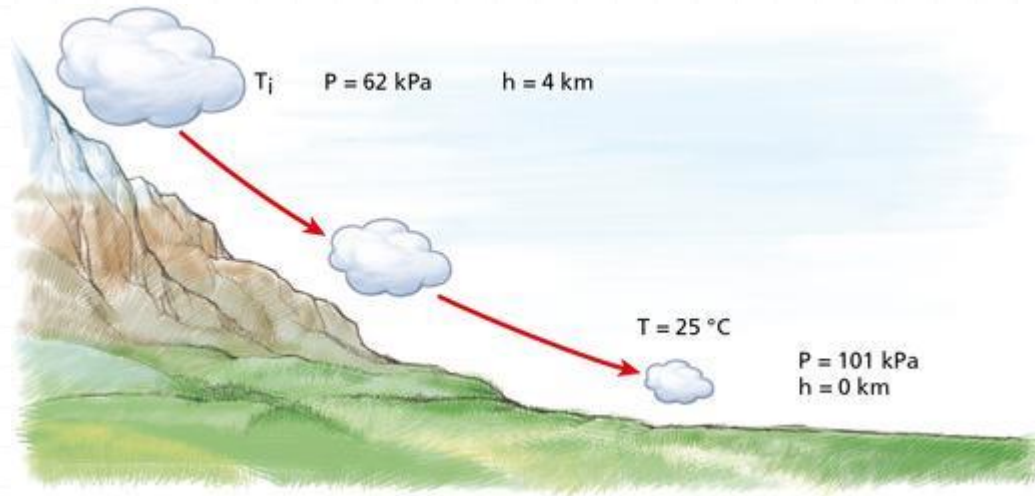
Per dimostrare la seconda ricaviamo  $V$  dalla equazione di stato dei gas

$$V = \frac{nRT}{P}$$
$$P_i \left( \frac{nRT_i}{P_i} \right)^\gamma = P_f \left( \frac{nRT_f}{P_f} \right)^\gamma$$

Da semplici passaggi algebrici si ottiene la tesi

# La trasformazione adiabatica

L'elevata temperatura del *Föhn*, un vento intenso che in particolari situazioni meteorologiche soffia in pianura Padana, è dovuta a una compressione adiabatica, che avviene lungo la rapida discesa dalle Alpi.



Un *Föhn*, che arriva in pianura a 25 ° C, ha a 4 km di altezza, dove  $P = 62$  kPa, una temperatura  $T_i$  data dalla equazione adiabatica:

$$T_i P_i^{(1-\gamma)/\gamma} = T_f P_f^{(1-\gamma)/\gamma}$$

Da cui

$$T_i = T_f \left( \frac{P_f}{P_i} \right)^{(1-\gamma)/\gamma}$$

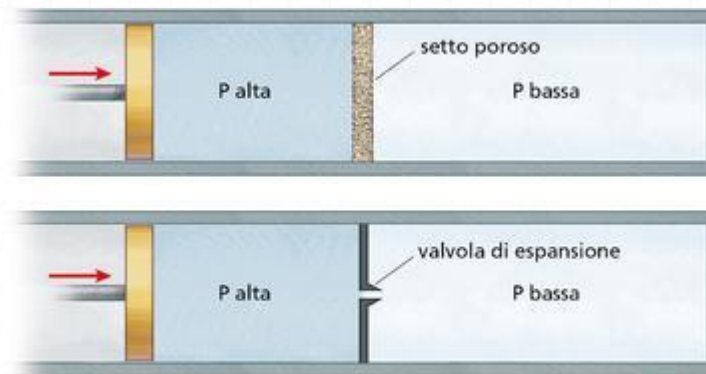
Da qui si ottiene  $T_i = 260K = -13^\circ C$



# La trasformazione adiabatica

## L'effetto Joule-Thomson e la liquefazione dei gas

I gas reali possono essere raffreddati fino alla liquefazione mediante un processo, noto come effetto Joule-Thomson, messo a punto nel 1853 da due pionieri nelle ricerche sulle basse temperature: James Joule e William Thomson, noto come lord Kelvin (1824-1907). L'idea è quella di far espandere adiabaticamente il gas attraverso un setto poroso o una valvola di espansione. Poiché il gas diffonde con difficoltà attraverso il setto, è possibile mantenere una grande differenza fra l'alta pressione a monte del setto, ottenuta mediante un compressore, e la bassa pressione a valle del setto. Questa differenza di pressione può arrivare a circa 200 atm: di conseguenza il volume finale del gas che ha attraversato il setto, o la valvola, è molto maggiore del volume iniziale.

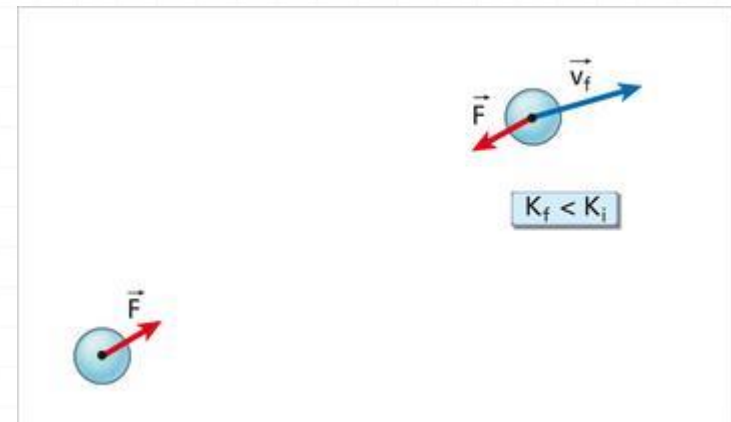
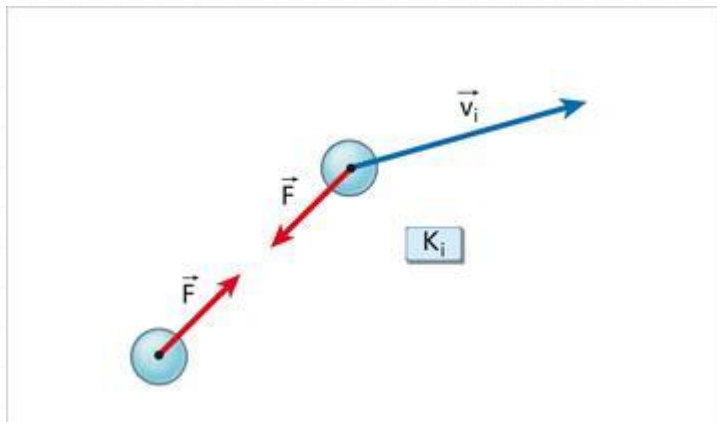


Durante l'espansione le molecole si allontanano fra loro: per fare ciò compiono lavoro contro le forze attrattive che si esercitano fra di esse.

# La trasformazione adiabatica

Prima di attraversare il setto, il gas ha una grande pressione e quindi una grande densità, per cui le molecole sono mediamente vicine. Fra di esse si esercitano forze di attrazione non trascurabili.

Oltrepassato il setto, la densità del gas è molto bassa e le molecole sono in media più lontane. Parte della loro energia cinetica è stata convertita in lavoro contro le forze attrattive



Il risultato dell'espansione adiabatica è che l'energia cinetica media finale delle molecole è minore di quella che avrebbero se fossero, come le molecole di gas perfetto, libere da forze di attrazione molecolare. Poiché la temperatura del gas è proporzionale all'energia cinetica media delle sue molecole, il gas reale si raffredda durante una espansione adiabatica.

# La trasformazione adiabatica

Nei dispositivi reali come i frigoriferi questo processo avviene in modo continuo, grazie a un compressore che forza il gas, contenuto in un circuito chiuso, a diffondere attraverso una valvola di espansione (foto a sinistra).

Con opportuni accorgimenti, sfruttando l'effetto Joule-Thomson, si costruiscono macchine a più stadi che consentono la liquefazione dei gas come l'azoto ( $-196^{\circ}\text{C}$  a 1 atm) (foto a destra).

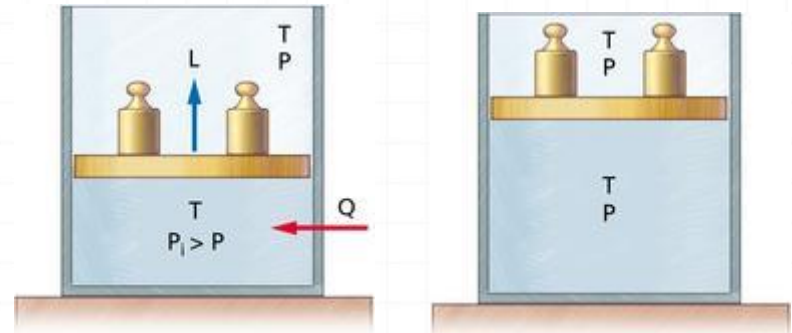


# Le macchine termiche

In particolari situazioni si può convertire calore in lavoro attraverso l'espansione isoterma di un gas. Consideriamo, per esempio, un cilindro contenente un gas a pressione  $P_i$  maggiore di quella atmosferica  $P$  e a temperatura ambiente.

Se si sblocca lo stantuffo, il gas si espande e compie un lavoro  $L$  mentre assorbe dall'ambiente una quantità di calore  $Q$ .

L'espansione ha termine quando la pressione del gas uguaglia quella atmosferica.



Durante l'espansione il gas è a contatto termico con l'ambiente e mantiene costante la temperatura, per cui la sua energia interna rimane invariata e  $\Delta U = 0$ . Per il primo principio della termodinamica:

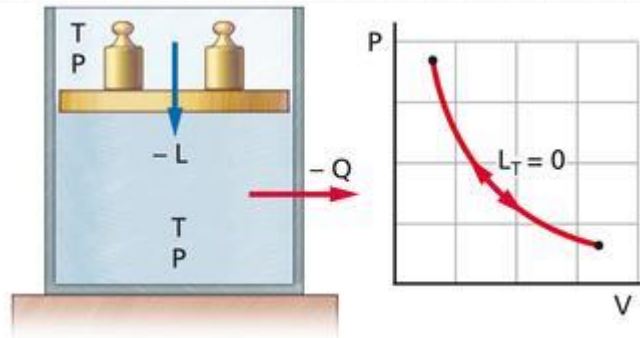
$$L = Q$$

In una singola trasformazione è quindi possibile trasformare completamente calore in lavoro. Però nello stato finale il gas ha la stessa pressione dell'ambiente e non è più in grado di espandersi. Per fare in modo che possa nuovamente espandersi e compiere lavoro, bisogna riportarlo nello stato iniziale, compiendo un lavoro su di esso che dipende dalla particolare trasformazione effettuata.

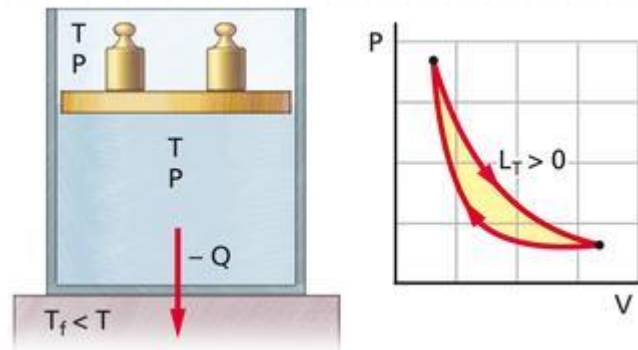
# Le macchine termiche

Per comprimere il gas lungo un'isoterma quasi-statica bisogna compiere su di esso la stessa quantità di lavoro che il gas ha fatto sull'ambiente. Il lavoro totale è nullo:

$$L_T = L - L = 0$$



A contatto con un termostato più freddo, la pressione del gas diminuisce. Si può riportare il gas allo stato iniziale compiendo su di esso un lavoro  $-L_f$  minore, in valore assoluto, di quello ottenuto nell'espansione:  $L_T = L - L_f > 0$



# Le macchine termiche

Quando si riporta il gas nello stato iniziale, seguendo il secondo processo, si possono distinguere tre fatti importanti:

il gas scambia calore con l'esterno, nella compressione lo cede all'ambiente, mentre nell'espansione lo assorbe dall'ambiente;

il gas compie un lavoro netto  $L_T > 0$ , che può essere utilizzato, per esempio, per aumentare l'energia meccanica di un corpo;

il gas torna nello stato iniziale e il *ciclo* può ripetersi indefinitamente.

Questo semplice modello presenta le caratteristiche fondamentali di ogni macchina termica.

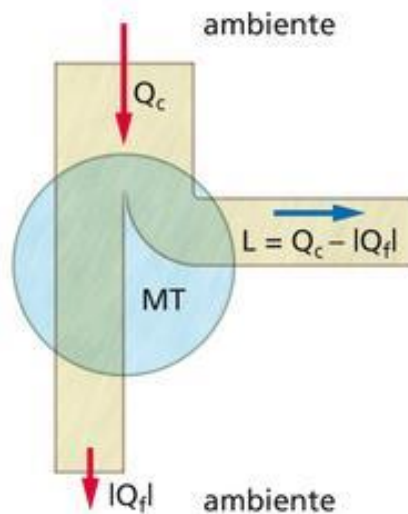
Una **macchina termica** è un dispositivo che trasforma l'energia interna dei corpi in lavoro meccanico mediante trasformazioni cicliche di un sistema termodinamico.

Una macchina termica opera ciclicamente sul sistema formato da un **fluido di lavoro**, il quale viene sottoposto a una sequenza di trasformazioni che lo riportano ogni volta nello stato iniziale.

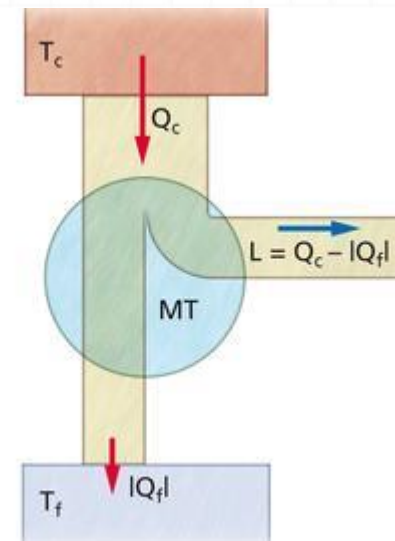
A partire dalle prime macchine a vapore del Settecento, sono state messe a punto macchine termiche sempre più efficienti.

# Le macchine termiche

Indipendentemente dalla complessità, il loro funzionamento si basa su tre fasi fondamentali che avvengono durante ogni ciclo: una certa quantità di calore  $Q_c$  viene assorbita dall'ambiente; una frazione del calore assorbito viene trasformata in lavoro  $L$ ; il calore residuo  $Q_f$  viene ceduto all'ambiente.

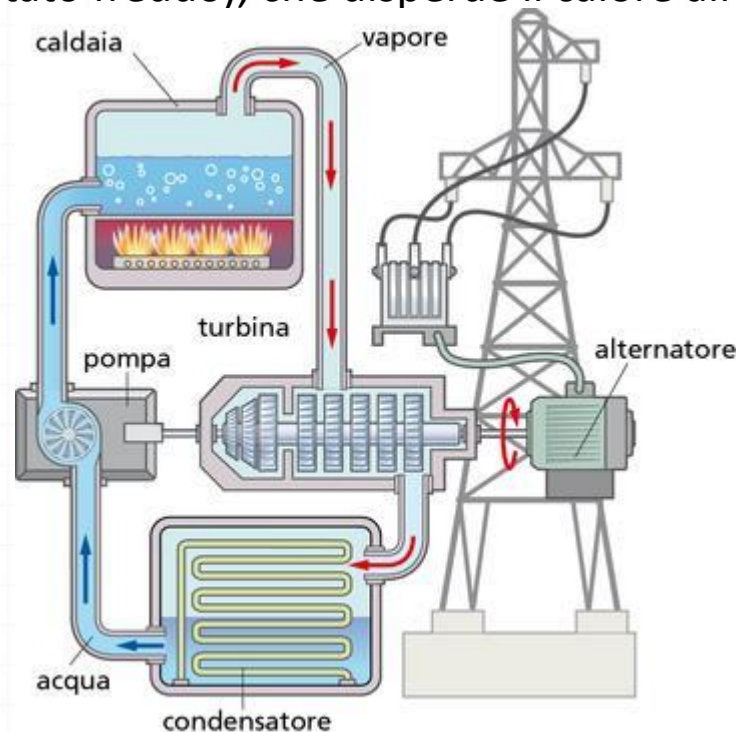


Molte macchine termiche utilizzano solo due sorgenti termiche (termostati), ognuna delle quali è in grado di mantenere una temperatura uniforme, indipendentemente dagli scambi di calore che avvengono. In questi casi si dice che la macchina *opera tra due sorgenti*, prelevando calore da quella a temperatura  $T_c$  più elevata e cedendo calore a quella a temperatura minore  $T_f$ .



# Le macchine termiche

Una centrale termoelettrica è una immensa macchina termica che opera fra due sorgenti termiche. Il fluido di lavoro è il vapore d'acqua che viene prodotto ad alta pressione nella caldaia (termostato caldo) mediante la combustione di gas o carbone nei bruciatori con cui è a contatto termico. Il vapore ad alta pressione pone in rotazione una turbina, che trasferisce energia meccanica a un alternatore, il quale la trasforma in energia elettrica. All'uscita della turbina, il vapore a bassa pressione viene raffreddato in un condensatore (termostato freddo), che disperde il calore all'esterno.





# Le macchine termiche

Il **rendimento**  $\eta$  di una macchina termica è il rapporto tra il lavoro compiuto  $L$  e il calore assorbito dal termostato caldo  $Q_c$  misurati durante un ciclo:

$$\eta = \frac{L}{Q_c}$$

Notiamo che il rendimento è un numero privo di dimensioni, in quanto lavoro e calore si misurano entrambi in joule.

In un ciclo la variazione di energia interna del fluido di lavoro è nulla ( $\Delta U = 0$ ) e il calore netto scambiato è  $Q_c - |Q_f|$  dove  $Q_c$  è il calore assorbito dalla sorgente calda e  $Q_f$  il calore ceduto alla sorgente fredda. Per il primo principio della termodinamica:

$$L = Q_c - |Q_f|$$

Sostituendo nella relazione precedente si ha:

$$\eta = \frac{Q_c - |Q_f|}{Q_c}$$

# Le macchine termiche

I **motori a combustione interna** o **motori a scoppio** sono dispositivi che sfruttano l'energia termica prodotta al loro interno mediante reazioni chimiche di combustione. La combustione di una miscela di carburante e aria provoca un repentino aumento della pressione all'interno di un cilindro, in conseguenza del quale si sposta uno stantuffo mobile, detto **pistone**, che pone in rotazione l'albero motore.

Pur nella varietà dei motori a combustione interna che sono stati ideati, i principi di funzionamento sono molto simili a quelli del primo motore a benzina realizzato nel 1867 dal tedesco Nikolaus August Otto (1832-1891).

L'elemento fondamentale del motore è il **cilindro**, all'interno del quale si muove il **pistone**. Sulla testata del cilindro sono presenti un dispositivo, detto **candela**, che provoca l'accensione della miscela di aria e benzina mediante una scintilla elettrica, e **valvole**, che consentono l'aspirazione della miscela e lo scarico dei gas prodotti nella combustione.

Il funzionamento del motore a benzina si basa sul **ciclo Otto**, che è formato da sei trasformazioni termodinamiche, durante quattro delle quali il pistone si muove nel cilindro: queste fasi sono dette **aspirazione**, **compressione**, **scoppio** e **scarico**.

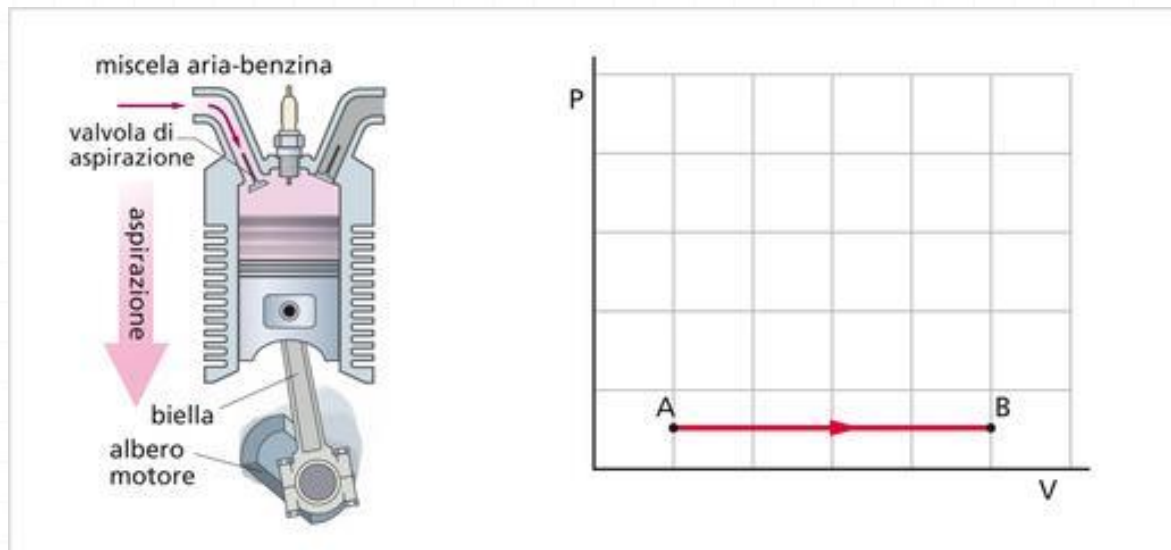
# Il motore a benzina a quattro tempi

Nel seguito ci riferiamo a una situazione ideale, in cui il fluido di lavoro è una miscela di aria e benzina;

le trasformazioni sono quasi-statiche e quindi gli stati intermedi del fluido di lavoro possono essere rappresentati in un diagramma  $P$ - $V$ ;

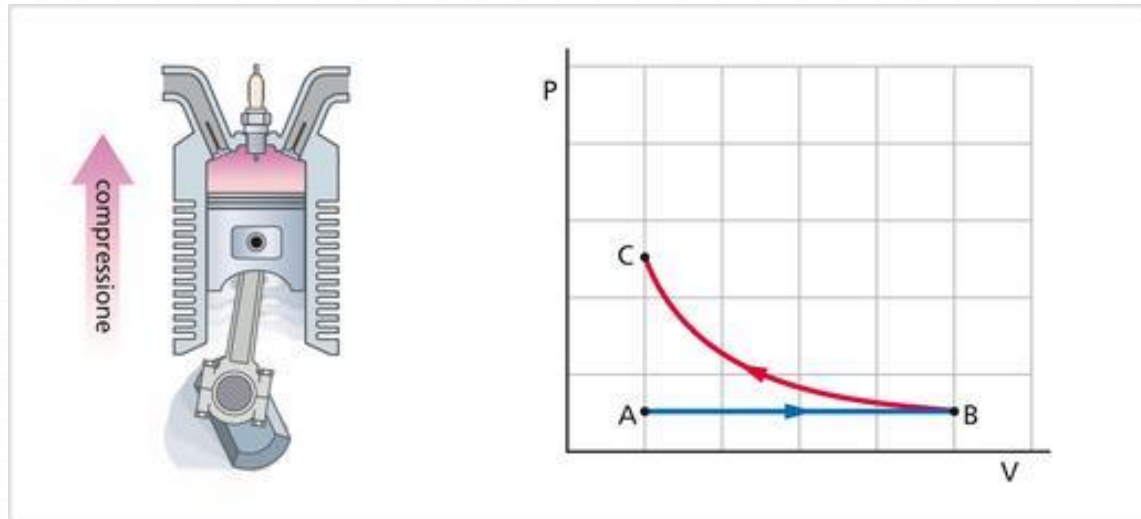
si trascurano gli attriti.

**Aspirazione ( $A \rightarrow B$ ).** Il pistone si muove verso il basso e aspira la miscela di aria e benzina finemente nebulizzata, che entra attraverso la valvola di aspirazione. Nei motori più moderni, un dispositivo, detto iniettore, immette la miscela direttamente nel cilindro mentre il pistone si abbassa. Con buona approssimazione, la trasformazione da  $A$  a  $B$  è un'espansione isobara a pressione ambiente.



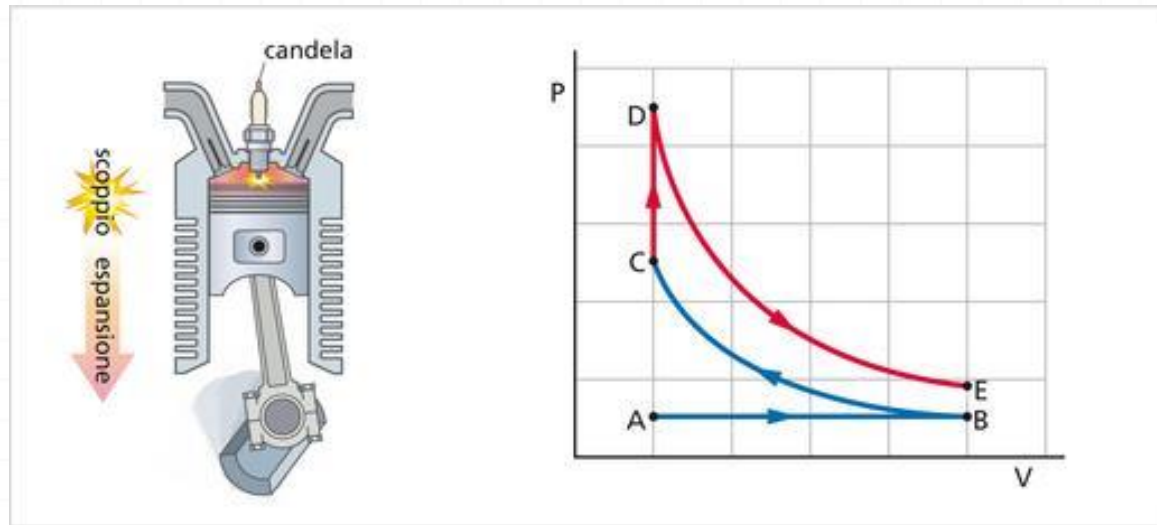
# Il motore a benzina a quattro tempi

**Compressione (B → C).** Le valvole sono chiuse e il pistone si muove verso l'alto, comprimendo la miscela. La trasformazione da *B* a *C* può essere considerata una compressione adiabatica, nella quale la miscela raggiunge una temperatura elevata.



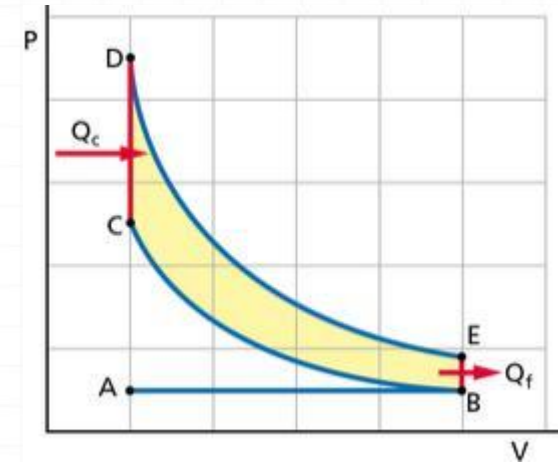
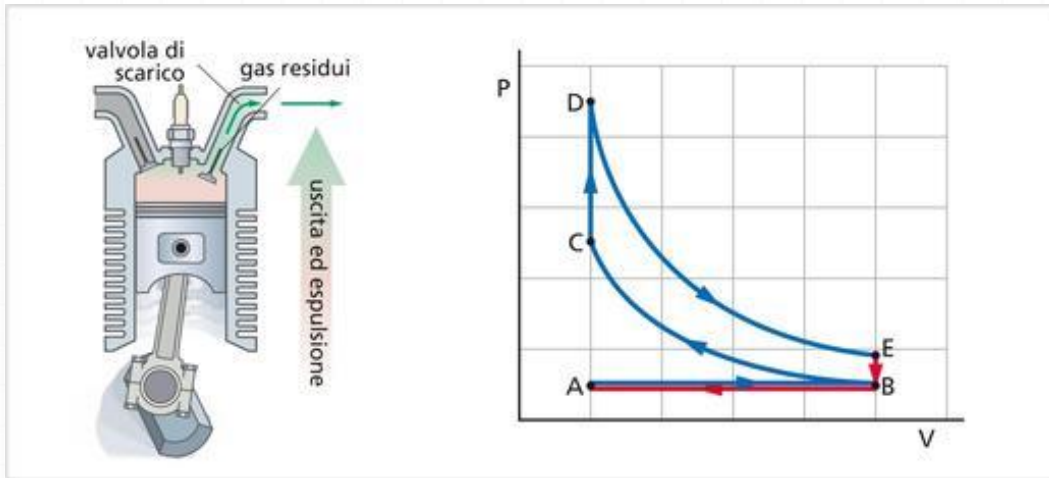
# Il motore a benzina a quattro tempi

**Scoppio-espansione (C → D → E).** Una scintilla provoca la rapida combustione della miscela a volume costante (isocora C → D). I gas prodotti nella combustione raggiungono pressioni e temperature elevatissime, a seguito delle quali il pistone si abbassa e i gas si espandono in modo adiabatico (espansione D → E). Questa è la fase utile del ciclo, perché i gas caldi all'interno del cilindro compiono un lavoro positivo spingendo il pistone verso il basso. Il motore utilizza questa energia cinetica per effettuare le altre fasi.



# Il motore a benzina a quattro tempi

**Scarico (E → B).** A seguito dell'apertura della valvola di scarico, i gas caldi ad altissima pressione escono verso l'esterno (E → B). Ciò avviene quando il pistone è praticamente fermo, per cui la trasformazione E → B è una isocora. Poi il movimento del pistone espelle i gas rimanenti verso l'esterno a pressione ambiente (isobara B → A).



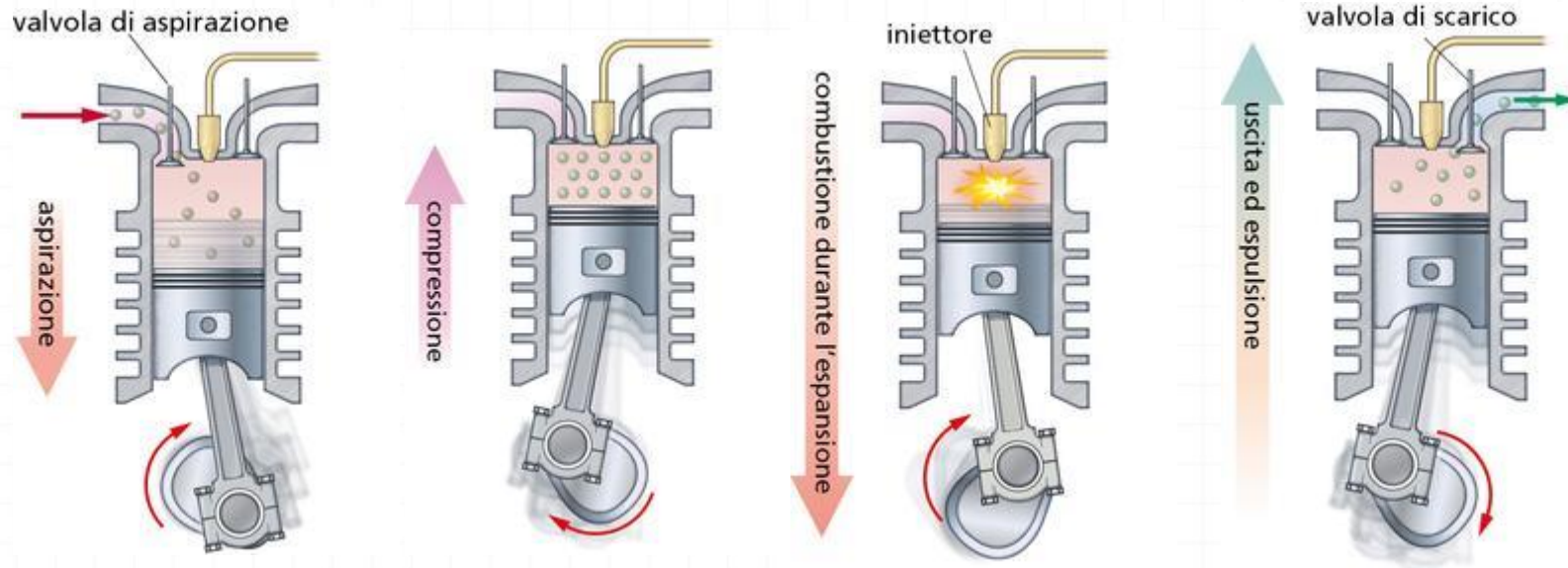
Il lavoro, durante l'aspirazione A → B, è uguale e opposto al lavoro durante l'espulsione dei gas combusti B → A. Quindi il lavoro totale eseguito durante un ciclo è pari all'area racchiusa dalle trasformazioni nel diagramma P-V. Il rendimento è

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

dove  $Q_c$  è il calore rilasciato dalla miscela durante l'esplosione e  $Q_f$  il calore ceduto all'ambiente nella fase di espulsione dei gas combusti.

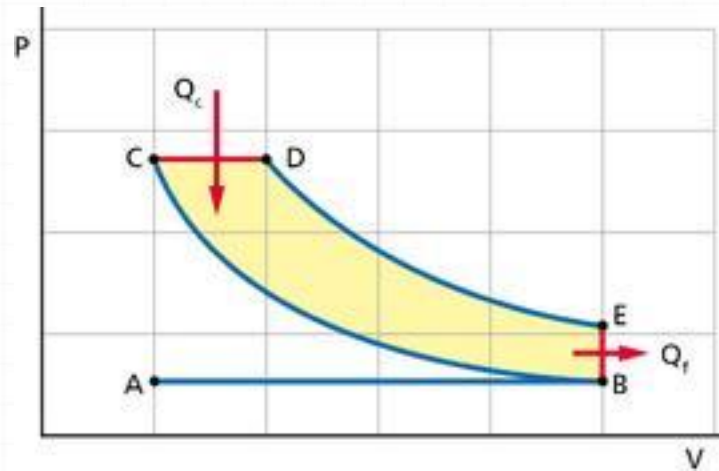
# Il motore diesel

Nel 1896 il tedesco Rudolf Christian Karl Diesel (1858-1913) mette a punto un motore nel quale la combustione non è provocata dalla candela, ma avviene spontaneamente a causa della grande pressione dell'aria.



# Il motore diesel

Nella fase di aspirazione nel cilindro entra solo aria. Terminata la fase di compressione, un iniettore immette nel cilindro il gasolio, per il quale la combustione procede più lentamente della benzina. Mentre il pistone scende, per qualche istante la combustione continua e mantiene quasi costante la pressione verso il basso. Il pistone effettua così una espansione isobara  $C \rightarrow D$  che poi diventa una espansione adiabatica  $D \rightarrow E$  quando termina la combustione.



Anche nel caso del ciclo Diesel, il lavoro totale è pari all'area racchiusa dalle trasformazioni nel diagramma P-V e il rendimento è

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

dove  $Q_c$  è il calore rilasciato dalla miscela durante l'esplosione e  $Q_f$  il calore ceduto all'ambiente nella fase di espulsione dei gas combusti.



# Il II principio della termodinamica

Il primo principio della termodinamica stabilisce la conservazione dell'energia per i sistemi che interagiscono mediante scambi di calore e lavoro. Questo pone un vincolo solo sul bilancio energetico complessivo di un processo e non sulla natura delle trasformazioni attraverso cui si può realizzare.

La ricerca ha però mostrato che alcuni tipi di processi non possono essere realizzati, anche se conservano l'energia totale. L'evidenza sperimentale indica pertanto che al primo principio bisogna affiancare un secondo principio della termodinamica che assuma l'impossibilità di costruire dispositivi che mettano in atto tali processi.

# Il II principio della termodinamica

Il primo principio non vieta, per esempio, che si possa realizzare una macchina termica che operi con una sola sorgente di calore. Se esistesse un simile dispositivo, si avrebbe il moto perpetuo di seconda specie: basterebbe infatti prelevare calore accumulato dalle immense riserve del mare o della crosta terrestre e convertirlo in lavoro, alimentando praticamente senza fine il moto di un corpo.

Inoltre, se fosse possibile convertire in lavoro  $L$  in modo ciclico tutto il calore  $Q_c$  prelevato da una sola sorgente, si potrebbe costruire una macchina termica con rendimento

$$\eta = \frac{L}{Q_c} = 1$$

Anche se una macchina del genere conserva l'energia totale, e quindi soddisfa il primo principio, le ricerche sperimentali hanno mostrato che non è realizzabile perché è impossibile evitare che una macchina termica ceda all'esterno una parte del calore assorbito. Quindi una macchina termica deve operare almeno fra due sorgenti di calore a temperature diverse.

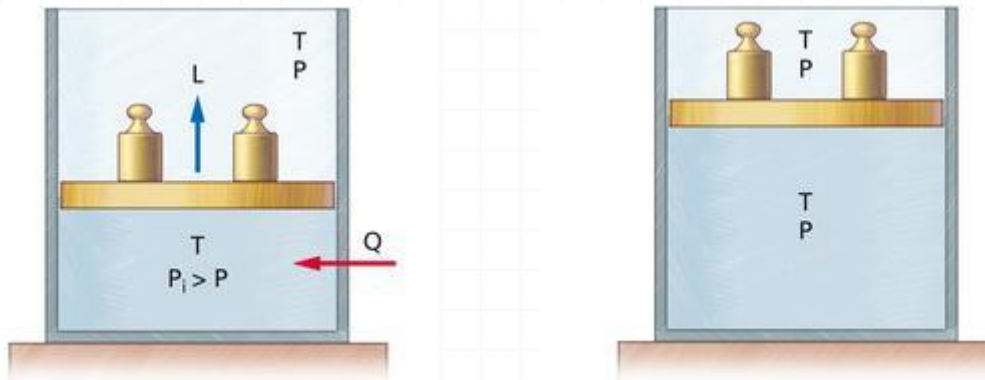
# Il II principio della termodinamica

Questo risultato sperimentale viene assunto come secondo principio della termodinamica e fu formulato da lord Kelvin nel modo seguente:

## ***Secondo principio della termodinamica (enunciato di Kelvin)***

*È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di convertire in lavoro tutto il calore assorbito da un'unica sorgente a temperatura uniforme.*

L'enunciato di Kelvin si riferisce alla conversione di calore in lavoro come *unico risultato* della trasformazione. È facile infatti eseguire una trasformazione totale di calore in lavoro, per esempio con una espansione isoterma di un gas. Consideriamo, a tale scopo, un gas a pressione iniziale maggiore di quella atmosferica.



# Il II principio della termodinamica

Se le pareti del contenitore assicurano il contatto termico del gas con l'esterno, il gas si espande in modo isoterma fino a quando la sua pressione diventa uguale a quella esterna. L'energia interna del gas non cambia, per cui  $\Delta U = 0$  e quindi

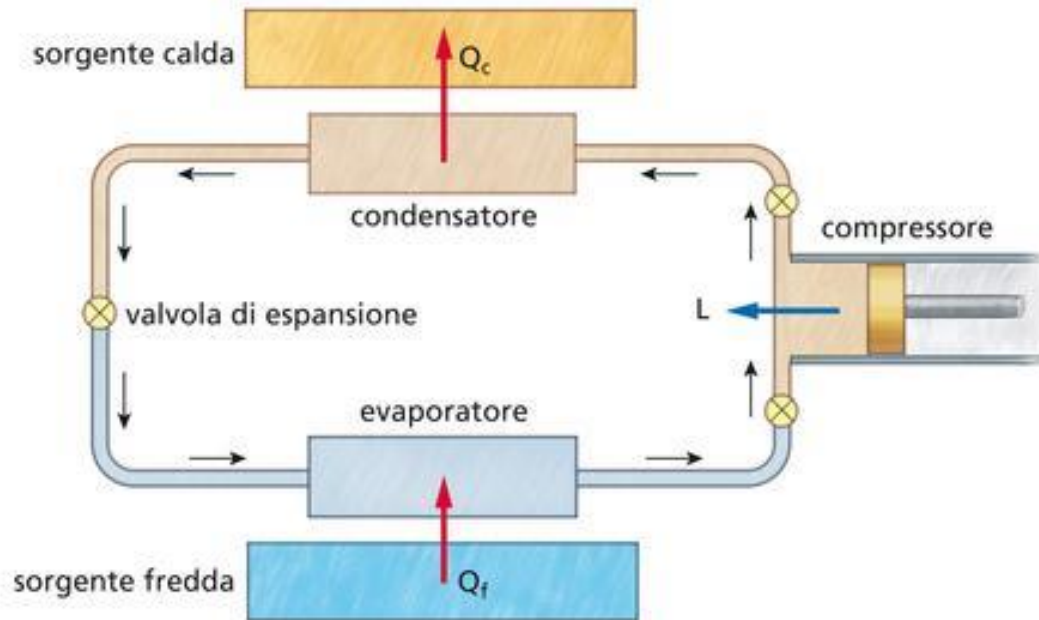
$$L = Q$$

Il gas converte in lavoro tutto il calore assorbito da un'unica sorgente: l'ambiente. Questa trasformazione non contraddice l'enunciato di Kelvin perché lo stato finale del gas è diverso da quello iniziale: ha un volume maggiore e una pressione minore. Quindi la conversione calore-lavoro non è stato l'unico risultato della trasformazione.

# Il II principio della termodinamica

Una **macchina frigorifera**, o semplicemente **frigorifero**, è una macchina termica che utilizza lavoro fornito dall'esterno per trasferire calore da una sorgente a temperatura minore a una sorgente a temperatura maggiore.

Come in ogni macchina termica, anche in un frigorifero il fluido di lavoro è sottoposto a trasformazioni cicliche. Le fasi principali di un ciclo di refrigerazione sono illustrate nello schema di figura.



# Il II principio della termodinamica

Il fluido si espande attraverso una valvola di espansione per effetto di una differenza di pressione. La sua temperatura diventa minore di quella della sorgente fredda.

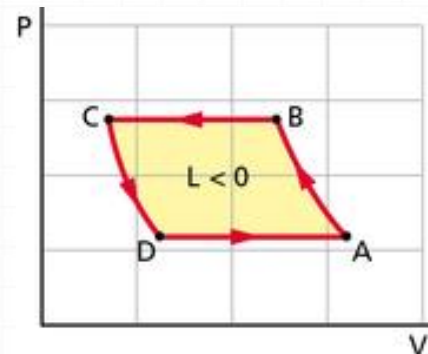
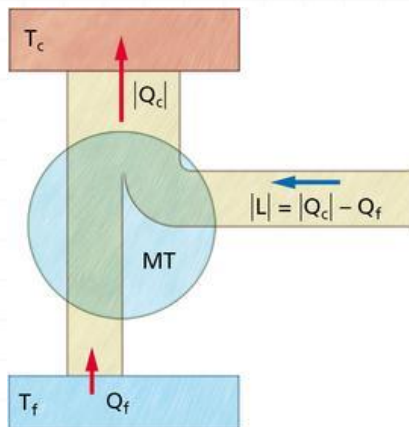
Posto a contatto termico con la sorgente fredda, assorbe la quantità di calore  $Q_f > 0$ .

Il fluido viene compresso da un motore esterno che compie su di esso un lavoro  $L < 0$ : la temperatura del fluido diventa maggiore di quella della sorgente calda.

Posto a contatto termico con la sorgente calda, il fluido cede la quantità di calore  $Q_c < 0$ .

In un ciclo di refrigerazione il fluido si espande a una temperatura minore di quella a cui viene compresso, per cui compie un lavoro totale negativo. Nel diagramma  $P$ - $V$ , un ciclo di refrigerazione viene percorso in senso antiorario, cioè in senso inverso rispetto alle macchine termiche che forniscono lavoro come i motori a combustione interna.

Un frigorifero opera tra due sorgenti, ognuna delle quali è in grado di mantenere una temperatura uniforme, indipendentemente dagli scambi di calore che avvengono.

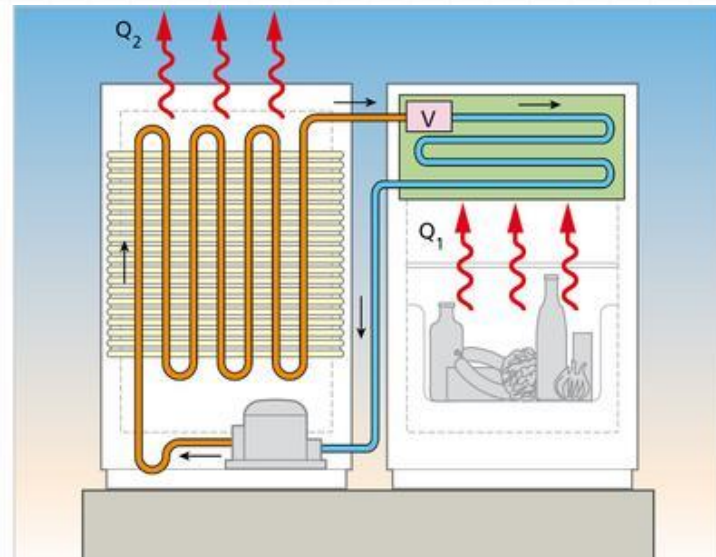
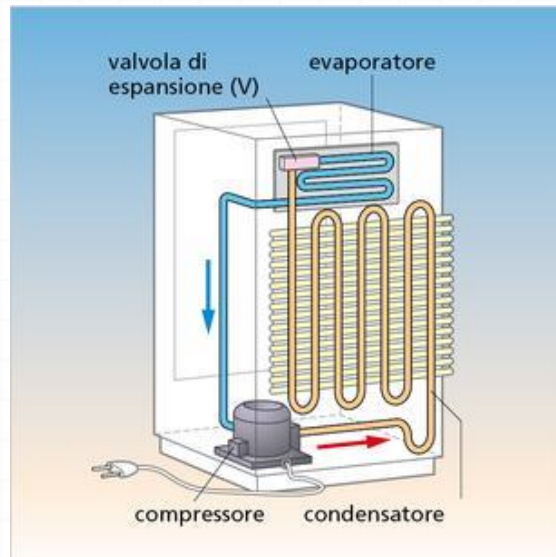


# Il II principio della termodinamica

Lo scopo di una macchina frigorifera è quello di prelevare la maggior quantità di calore dalla sorgente fredda utilizzando il minor lavoro esterno possibile. Per valutare la resa di un frigorifero si introduce il **coefficiente di prestazione COP** (*Coefficient Of Performance*).

$$COP = \frac{Q_f}{|L|}$$

Il fluido di lavoro dei comuni frigoriferi è una sostanza che è allo stato liquido quando è sottoposta a una pressione non troppo elevata a temperatura ambiente, ma diventa vapore a seguito della espansione adiabatica attraverso la valvola di espansione. Il calore latente di vaporizzazione è estratto dall'ambiente interno del frigorifero, che si raffredda



# Il II principio della termodinamica

Il primo principio della termodinamica non vieta il passaggio di calore da un corpo a un altro a temperatura maggiore. Le ricerche sperimentali hanno però evidenziato che il passaggio avviene in modo spontaneo solo da un corpo più caldo a uno più freddo. Per realizzare il passaggio inverso è necessario utilizzare una macchina frigorifera che compia un lavoro.

## ***Secondo principio della termodinamica (enunciato di Clausius)***

*È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia il trasferimento di calore da un corpo a temperatura minore a un corpo con una temperatura maggiore.*

Questo risultato sperimentale fu formalizzato da Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822-1888) e rappresenta una formulazione equivalente del secondo principio della termodinamica.

L'enunciato di Clausius si riferisce al passaggio di calore verso il corpo più caldo come *unico risultato* della trasformazione. Il ciclo di refrigerazione, discusso per le macchine frigorifere, non contraddice l'enunciato di Clausius: il passaggio di calore non è l'unico risultato della trasformazione, perché questa si realizza solo se viene compiuto lavoro sul fluido.



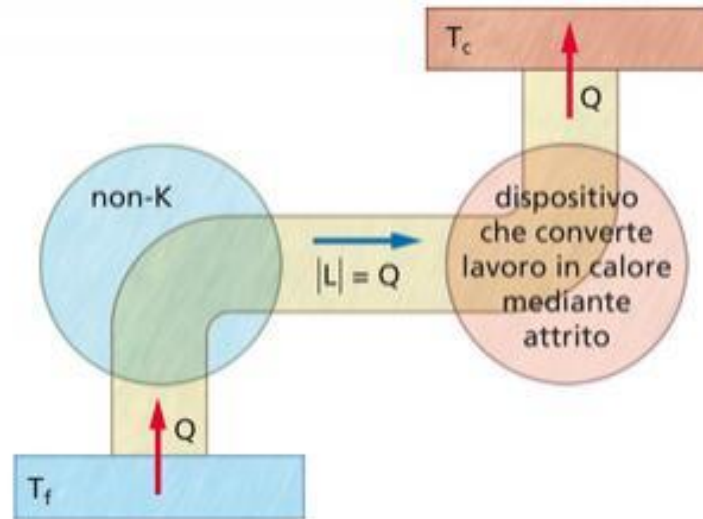
# Il II principio della termodinamica

Le proprietà a cui si riferiscono gli enunciati di Kelvin e di Clausius sembrano assai diverse fra loro. In realtà essi esprimono lo stesso contenuto fisico e per questo ciascuno di essi è considerato un enunciato del secondo principio della termodinamica. Per dimostrare l'equivalenza logica dei due enunciati basta dimostrare che, se fosse falso uno di essi, anche l'altro dovrebbe essere falso e viceversa:

$$\left. \begin{array}{l} \textit{non Kelvin} \Rightarrow \textit{non Clausius} \\ \textit{non Clausius} \Rightarrow \textit{non Kelvin} \end{array} \right\} \textit{Kelvin e Clausius sono equivalenti}$$

**Supponiamo sia falso l'enunciato di Kelvin:** esiste quindi una macchina termica *non Kelvin* (non-K) che preleva una quantità di calore  $Q$  da una sorgente a temperatura  $T_f$  e la trasforma interamente in lavoro  $L$ . Il lavoro può essere convertito interamente in calore mediante l'attrito, utilizzando per esempio un dispositivo come il mulinello di Joule. Con il lavoro  $L$  prodotto dalla macchina non-K si alzano i pesi del mulinello i quali poi, scendendo, muovono le palette immerse nell'acqua; l'attrito dell'acqua dissipa l'energia meccanica delle palette e la trasforma interamente in calore, che si trasferisce all'acqua. Se l'acqua ha una temperatura  $T_c$  maggiore della temperatura  $T_f$  della sorgente utilizzata dalla macchina non-K, il processo complessivo ha come unico risultato il trasferimento di calore da una sorgente a una sorgente più calda.

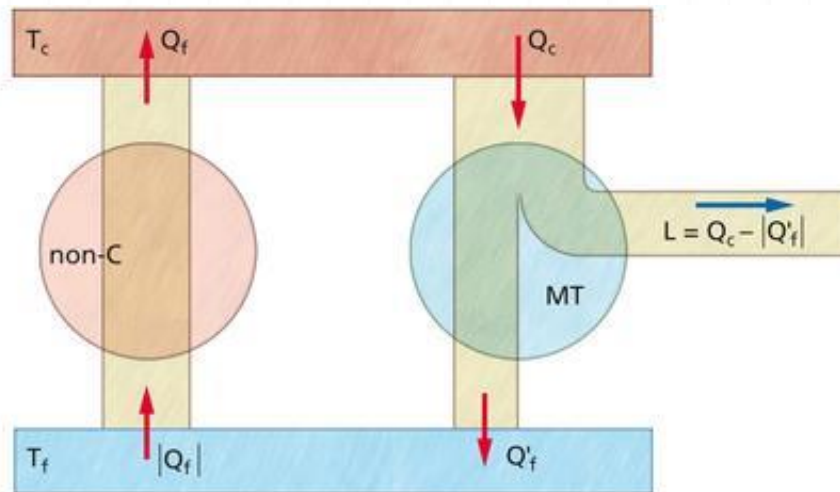
# Il II principio della termodinamica



Questo contraddice l'enunciato di Clausius. Quindi:  
se fosse falso l'enunciato di Kelvin sarebbe falso l'enunciato di Clausius:  
*non Kelvin  $\Rightarrow$  non Clausius*

**Supponiamo sia falso l'enunciato di Clausius:** esiste quindi una macchina termica *non Clausius* (non-C) che preleva una quantità di calore  $Q$  da una sorgente a temperatura  $T_f$  e la trasferisce interamente a una sorgente a temperatura maggiore  $T_c$ .

# Il II principio della termodinamica



La macchina MT preleva da quella più calda la quantità di calore  $Q_c$ , compie un lavoro  $L = Q_c - |Q_f|$  e trasferisce alla sorgente più fredda la quantità di calore  $Q_f$ .

La macchina non-C è regolata in modo da:

- prelevare dalla sorgente fredda una quantità di calore esattamente pari a  $|Q_f|$ ;
- cedere alla sorgente più calda una quantità di calore  $|Q_f|$ .

In questo modo la sorgente fredda cede e acquista la stessa quantità di calore  $|Q_f|$ : l'unico risultato della trasformazione complessiva è stato quello di trasformare interamente in lavoro il calore prelevato da un'unica sorgente, quella a temperatura maggiore. Questo contraddice l'enunciato di Kelvin. Quindi

se fosse falso l'enunciato di Clausius sarebbe falso l'enunciato di Kelvin:

*non Clausius  $\Rightarrow$  non Kelvin*

# Il II principio della termodinamica

Il secondo principio della termodinamica stabilisce che il rendimento di una macchina termica

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

non può essere 1 (ossia il 100%), perché la macchina deve necessariamente operare tra due termostati, a uno dei quali cede il calore  $|Q_f|$ . Il secondo principio non pone però alcun vincolo al valore di  $|Q_f|$ , per cui si può pensare di aumentare il rendimento di una macchina termica diminuendo quanto possibile  $|Q_f|$  in modo che il rapporto  $|Q_f|/Q_c$  sia molto piccolo e  $\eta \approx 1$ .

L'esperienza mostra che, nel caso delle macchine termiche reali, assai di rado si riescono a ottenere rendimenti superiori al 50%. È quindi necessario individuare le condizioni che assicurano il maggior rendimento possibile a una macchina termica che operi fra due dati termostati. Il funzionamento di una macchina termica è basato sulle trasformazioni termodinamiche del fluido di lavoro: per ottimizzare il rendimento della macchina è necessario analizzare in dettaglio le caratteristiche delle trasformazioni.

# L'entropia

Il primo principio della termodinamica stabilisce l'esistenza di una funzione di stato, l'energia interna di un sistema, e la sua relazione quantitativa con l'energia scambiata fra sistema e l'ambiente sotto forma di calore e lavoro.

Gli enunciati di Kelvin e Clausius del secondo principio appaiono invece qualitativi, in quanto affermano l'impossibilità di realizzare macchine termiche con caratteristiche particolari, ma non forniscono esplicite relazioni quantitative fra grandezze termodinamiche.

In realtà, come scoprì Clausius nel 1865, il secondo principio si fonda sull'esistenza di una funzione di stato che egli chiamò **entropia** (parola composta derivata dal greco e avente il significato di «cambiamento interno») e mediante la quale fornì un enunciato quantitativo del secondo principio stesso. La sua analisi si basa sulla generalizzazione delle proprietà dei cicli delle macchine termiche.

# La disuguaglianza di Clausius

Consideriamo una generica macchina termica che opera prelevando il calore  $Q_c$  alla temperatura  $T_c$  e cedendo il calore  $Q_f$  alla temperatura  $T_f$ . Il rendimento di questa macchina termica è

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

mentre quello di una macchina reversibile che opera fra le stesse temperature è

$$\eta_{rev} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad \text{(NB: Da dimostrare)}$$

Per il teorema di Carnot  $\eta \geq \eta_{rev}$  vale quindi la disuguaglianza

$$\begin{aligned} 1 - \frac{|Q_f|}{Q_c} &\geq 1 - \frac{T_f}{T_c} \\ \Rightarrow \frac{|Q_f|}{Q_c} &\geq \frac{T_f}{T_c} \\ \Rightarrow \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} &\leq 0 \end{aligned}$$

dove l'uguaglianza sussiste solo nel caso di macchina termica reversibile.

La relazione stabilisce una importante caratteristica delle macchine termiche che operano fra due termostati: durante una trasformazione ciclica la somma dei rapporti  $Q/T$ , fra il calore scambiato con la sorgente e la temperatura della stessa, non può essere positiva.

# La disuguaglianza di Clausius

La generalizzazione di questo risultato a un sistema termodinamico qualsiasi è nota come disuguaglianza di Clausius:

Quando un sistema termodinamico compie una trasformazione ciclica tra  $n$  sorgenti, la somma dei rapporti fra i calori  $\Delta Q_i$  scambiati con ciascuna sorgente e la temperatura  $T_i$  della sorgente è minore o uguale a zero:

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leq 0$$

e l'uguaglianza sussiste solo quando le trasformazioni sono reversibili.

# L'entropia

In una trasformazione ciclica reversibile la diventa:

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$$

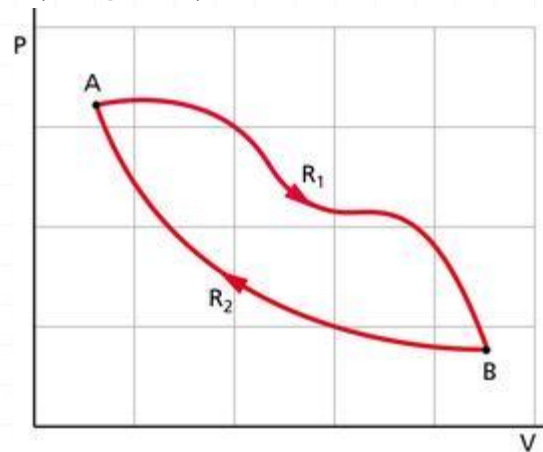
Consideriamo un sistema che esegue una trasformazione ciclica composta da due trasformazioni reversibili,  $R_1$  e  $R_2$ , in sequenza.

Possiamo sommare i termini relativi a ciascuna trasformazione:

$$\left( \sum_i \frac{\Delta Q_{i \text{ rev}}}{T_i} \right)_{\substack{A \rightarrow B \\ (\text{lungo } R_1)}} + \left( \sum_k \frac{\Delta Q_{k \text{ rev}}}{T_k} \right)_{\substack{B \rightarrow A \\ (\text{lungo } R_2)}} = 0$$

E quindi

$$\left( \sum_i \frac{\Delta Q_{i \text{ rev}}}{T_i} \right)_{\substack{A \rightarrow B \\ (\text{lungo } R_1)}} = - \left( \sum_k \frac{\Delta Q_{k \text{ rev}}}{T_k} \right)_{\substack{B \rightarrow A \\ (\text{lungo } R_2)}}$$





# L'entropia

Questo fatto implica che esiste una grandezza fisica, detta entropia che ha la seguente proprietà:

la variazione di entropia  $S$  di un sistema che passa da uno stato  $A$  a uno stato  $B$  è

$$S(B) - S(A) = \left( \sum_i \frac{\Delta Q_{i \text{ rev}}}{T_i} \right)_{A \rightarrow B}$$

dove la sommatoria è calcolata lungo una qualsiasi trasformazione reversibile da  $A$  a  $B$ .

L'entropia si misura in J/K.

L'entropia è una funzione di stato: infatti, la somma nel membro destro non dipende dalla particolare trasformazione reversibile percorsa dal sistema ma solo dagli stati iniziale e finale.

La variazione di entropia di un sistema che passa dallo stato  $A$  allo stato  $B$  si calcola utilizzando una qualsiasi trasformazione reversibile che connette quegli stati.

# L'entropia

L'esperienza ci induce a considerare «naturale» la direzione in cui evolvono spontaneamente i fenomeni. Per esempio, un gas si espande fino a occupare tutto il volume a disposizione. Allo stesso tempo un gas è libero di contrarsi in un volume minore: eppure a nessuno è mai capitato di entrare in una stanza e rimanere senza respiro perché l'aria si è raccolta tutta in un angolo. Per il primo principio della termodinamica i due processi sono entrambi possibili: basta che si conservi l'energia totale. Il fatto che abbia luogo solo l'espansione libera ma non la «compressione libera» è un esempio di un fatto generale:

i sistemi termodinamici manifestano una direzione privilegiata di evoluzione, nella quale i processi spontanei hanno luogo in modo irreversibile.

Per invertire questi processi è necessaria l'azione di un agente esterno, come una macchina termica, che provoca inevitabilmente altri cambiamenti nell'ambiente.

La direzione in cui i sistemi evolvono in modo spontaneo è legata all'aumento dell'entropia.

Il primo principio vieta le trasformazioni di un sistema nelle quali non si conservi l'energia totale. Per comprendere quale trasformazione si realizza effettivamente fra quelle possibili, bisogna prendere in esame le variazioni di entropia del sistema fra gli stati iniziale e finale. Così facendo si scopre il profondo legame fra entropia e irreversibilità.

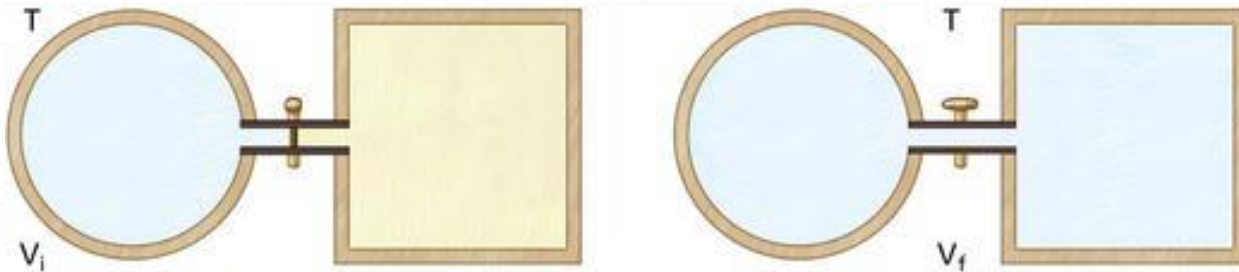
# L'entropia

Riconsideriamo l'espansione libera di  $n$  moli di gas perfetto. Durante un'espansione libera da  $V_i$  a  $V_f$  il gas aumenta il suo volume a temperatura costante e in modo adiabatico: quindi la sua energia interna rimane costante. La trasformazione è però irreversibile, perché avviene attraverso stati di non equilibrio: in conseguenza di ciò, l'entropia del gas varia anche in assenza di scambi di calore con l'ambiente ( $Q = 0$ ). Per calcolare la variazione di entropia, si può utilizzare una qualunque trasformazione reversibile fra gli stati iniziale e finale; poiché  $T$  è costante, scegliamo un'espansione isoterma reversibile, nella quale il lavoro compiuto dal gas è dato dalla

$$L = nRT \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$

Per il primo principio, con  $\Delta U = 0$ , il calore totale scambiato dal gas è  $Q = L$ , ossia

$$Q = nRT \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$



# L'entropia

$$S(B) - S(A) = \left( \sum_i \frac{\Delta Q_{i \text{ rev}}}{T_i} \right)_{A \rightarrow B}$$

Poiché  $T$  è costante, si ha

$$\Delta S = \frac{1}{T} \left( \sum_i \Delta Q_{i \text{ rev}} \right)_{A \rightarrow B}$$

La somma nel membro di destra è il calore totale scambiato dal gas e dato dalla

$$\Delta S = \frac{nRT \ln(V_f / V_i)}{T} = nR \ln(V_f / V_i)$$

Il logaritmo è positivo perché in un'espansione si ha  $V_f / V_i > 1$ ; concludiamo quindi che

In un'espansione libera l'entropia di un gas perfetto aumenta, cioè

$$\Delta S > 0$$

# L'entropia

Quanto abbiamo rilevato nell'espansione libera di un gas e nel trasferimento di calore fra due termostati è una caratteristica generale dei sistemi fisici: in ogni trasformazione irreversibile l'entropia aumenta.

Il legame profondo fra irreversibilità e limiti di funzionamento delle macchine termiche viene chiarito dal fatto che il secondo principio della termodinamica si può formulare in termini di entropia.

*Secondo principio della termodinamica: enunciato dell'entropia*

*Durante una trasformazione qualsiasi l'entropia di un sistema isolato non diminuisce*

$$\Delta S \geq 0$$