

$W$  dissipato da forze di attrito in calore caduto al lago

Il processo inverso (sasso che sale dal fondo del lago

usando il calore/energia interna assorbito dal lago) non si è mai visto! Disolerebbe l'enumero di Kelvin-Planck

$Q \rightarrow W$  da un solo serbatoio  $\leftarrow$

## Entropia e energia degradata

$T_1 > T_2$  2 termostati, macchina reversibile

$$\frac{|Q_{2,rev}|}{|Q_{1,rev}|} = \frac{T_2}{T_1} \quad W = \eta_{rev} |Q_{1,rev}| \quad \eta_{rev} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

In ogni ciclo  $S$  torna al valore iniziale

Ora cerchiamo di collegare  $\Delta S$  alla "differenza nel bilancio energetico" tra sistemi che operano reversibilmente ed irreversibilmente

• Reversibile

$$\Delta S_{univ} = - \frac{|Q_{1,rev}|}{T_1} + \frac{|Q_{2,rev}|}{T_2} = \frac{|Q_{2,rev}|}{T_2} \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \frac{|Q_{1,rev}|}{|Q_{2,rev}|} \right) = 0$$

$\uparrow \Delta S_{univ} = \Delta S_{termostati} = \Delta S_1 + \Delta S_2$

$$\frac{|Q_{1,rev}|}{|Q_{2,rev}|} = \frac{T_1}{T_2}$$

• Irreversibile (generica)

$$\Delta S_{univ} = - \frac{|Q_1|}{T_1} + \frac{|Q_2|}{T_2} = \frac{|Q_2|}{T_2} \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \frac{|Q_1|}{|Q_2|} \right)$$

$$\text{ma } \eta = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|} < \eta_{rev} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \rightarrow \frac{|Q_2|}{|Q_1|} > \frac{T_2}{T_1} \rightarrow \frac{T_2}{T_1} \frac{|Q_1|}{|Q_2|} < 1$$

$$\Rightarrow \Delta S_{univ} > 0$$

Se il calore estratto dal termostato caldo è lo stesso

$$|Q_1| = |Q_{1,rev}|$$

$$\hookrightarrow W < W_{rev} \quad (\text{dato che } \eta < \eta_{rev})$$

## Differenza di lavoro

$$\begin{aligned} W_{rev} - W &= \eta_{rev} |Q_{1,rev}| - \eta |Q_{21}| = |Q_{21}| (\eta_{rev} - \eta) = \\ &= |Q_{21}| \left[ \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right) - \left( 1 - \frac{|Q_{21}|}{|Q_{21}|} \right) \right] = |Q_{21}| \left( \frac{|Q_{21}|}{|Q_{21}|} - \frac{T_2}{T_1} \right) = |Q_{21}| - |Q_{21}| \frac{T_2}{T_1} \\ &= T_2 \underbrace{\left( \frac{|Q_{21}|}{T_2} - \frac{|Q_{21}|}{T_1} \right)}_{\Delta S_{univ}} = T_2 \Delta S_{univ} \end{aligned}$$

Dal I principio:  $W_{rev} - W$  è uguale alla differenza tra calore ceduto a  $T_2$  dalla macchina irreversibile rispetto a quella reversibile

↓

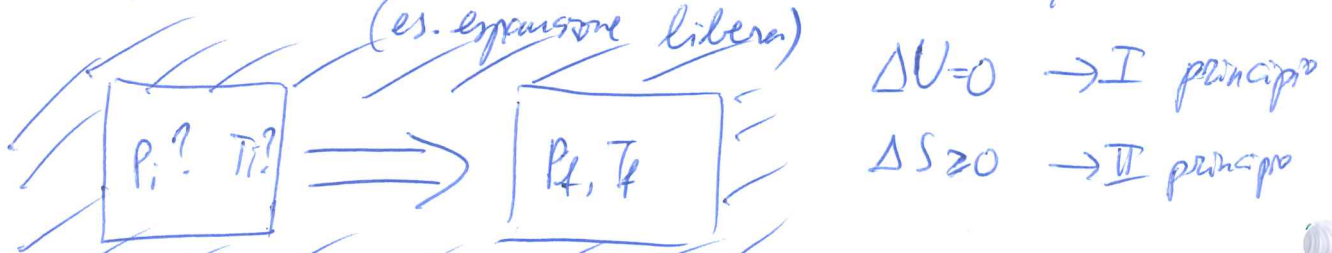
Energia degradata / Calore degradato

$$Q_{degr} \equiv W_{rev} - W = |Q_{21}| - |Q_{2,rev}| = T_2 \Delta S_{univ}$$

non può essere riportata al serbatoio caldo e quindi è sprecata!  
 $\Delta S$  misura quanta energia viene resa indisponibile ad ogni ciclo  $\rightarrow \Delta S \geq 0$  vuol dire che in natura l'energia viene sempre più degradata in forme che ne rendono difficile l'utilizzo (irreversibili)

## Energia libera e potenziali termodinamici

Consideriamo un sistema isolato in uno stato di non-equilibrio  
(es. espansione libera)



Lo stato finale è quello caratterizzato dalla massima entropia compatibile con la conservazione dell'energia

perché? raggiunto lo stato di massima entropia, nessuna ulteriore trasformazione è possibile (equilibrio)

- Esempi: espansione libera adiabatica di un gas  
 corpo inizialmente riscaldato in maniera non uniforme  
 acqua in recipiente adiabatico, mescolata con un altro

Tuttavia in Natura i sistemi sono sempre a contatto con l'ambiente  
 Se le trasformazioni avvengono su scala minore di quella a cui cambia  
 la temperatura dell'ambiente  $\rightarrow$  ambiente  $\equiv$  termostato  $T$

- Consideriamo sistemi che scambiano calore solo con l'ambiente

Clausius:  $\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T_A} \stackrel{\uparrow T_A = \text{const}}{=} \frac{Q}{T_A} \Leftrightarrow Q \leq T_A \Delta S$

Non è la temperatura del sistema che compie la trasformazione, ma dei termostati con i quali scambia calore

$$\begin{cases} Q \leq T_A \Delta S & \text{II principio} \\ Q = \Delta U + W & \text{I principio} \end{cases}$$

$\Delta U + W \leq T \Delta S \Rightarrow W \leq T \Delta S - \Delta U$   
 funzione di stato      funzione di stato

Introduciamo quindi una nuova funzione di stato

$$F = U - TS$$

Energia libera/potenziale termodinamico di Helmholtz

$$\Rightarrow W \leq T \Delta S - \Delta U = -\Delta F$$

- $F$ : energia effettivamente disponibile per svolgere lavoro quando il sistema ha a disposizione un solo termostato  $T$   
 "libera"

Per compiere lavoro  $W$  il sistema deve diminuire la sua energia libera  $F$  almeno di  $W$

$W = -\Delta F$  per trasformazioni reversibili

~~Assunzione~~ ~~inoltre~~ Quindi il sistema evolve verso l'equilibrio scambiando energia e facendo diminuire la sua energia libera, che contiene anche il contenuto entropico di "energia degradata" (quindi prima di "prevedere" del lavoro deve "prevenire" lo spreco)

$$W \leq T\Delta S - \Delta U \rightarrow \text{consistente col primo principio}$$

Energia sprecata

Se un sistema è a contatto con un solo termostato e la trasformazione avviene senza lavoro meccanico  $\Rightarrow W=0$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta F \leq 0} \quad (T \text{ costante, } V \text{ costante})$$

Un sistema dinamicamente isolato e a contatto termico con l'ambiente a  $T$  costante, può solo compiere trasformazioni che ne diminuiscono  $F$   
Stato di equilibrio termodinamico:  $F$  minimo

↳ analogo di energia potenziale meccanica  
↳ potenziale termodinamico (a volume costante)

Consideriamo invece trasformazioni di un sistema idrostatico a pressione costante

$$W = P\Delta V \leq -\Delta F \rightarrow \Delta F + P\Delta V \leq 0$$

Introduciamo una nuova funzione di stato

$$\boxed{\Phi = F + PV = U - TS + PV}$$

Energia libera di Gibbs

Potenziale termodinamico a pressione costante

↳  $\boxed{\Delta \Phi \leq 0}$  Sistemi dinamicamente isolati a contatto termico con l'ambiente a  $T$  costante possono solo compiere trasformazioni che diminuiscono  $\Phi$

## Riassunto

$$F = U - TS \quad \rightarrow \quad \Delta F = \Delta U - T\Delta S - U\Delta\left(\frac{1}{T}\right) - S\Delta U$$
$$\bar{\Phi} = F + PV = U - TS + PV$$
$$\Delta F \leq 0 \quad (T \text{ costante}, V \text{ costante})$$
$$\Delta \bar{\Phi} \leq 0 \quad (T \text{ costante}, P \text{ costante})$$

Il sistema cercherà di minimizzare  $F$  o  $\bar{\Phi}$

## Entalpia

Scriviamo  $\bar{\Phi}$  in funzione di un nuovo potenziale detto entalpia

$$\bar{\Phi} = F + PV = U - TS + PV = H - TS \quad \Delta \bar{\Phi} = \Delta H - T\Delta S$$

$$H = U + PV \quad \text{entalpia}$$

$$dH = dU + PdV + VdP = dU + \delta W + VdP = \delta Q + VdP$$

$H$  misura scambio termico associato a trasformazioni con  $P$  costante

$$dH = \delta Q_p = C_p dT = n c_p dT$$

$$\rightarrow \left[ c_v = \frac{1}{n} \frac{\partial U}{\partial T} \right] \quad c_p = \frac{1}{n} \frac{\partial H}{\partial T}$$

## Calori latenti e transizioni di fase

Non sempre il passaggio di calore causa un cambiamento di temperatura  $\rightarrow$  esempio: transizioni di fase. Sistema all'equilibrio

con due fasi coesistenti ad una data pressione ha una temperatura univocamente determinata. Aggiungere  $Q$  serve solo a cambiare la quantità relativa di una fase rispetto all'altra, senza cambiare  $T$  in alcun modo

Curva di coesistenza fasi: luogo di stati di equilibrio P-T

Punto critico: punto sulla curva di coesistenza con T più alto

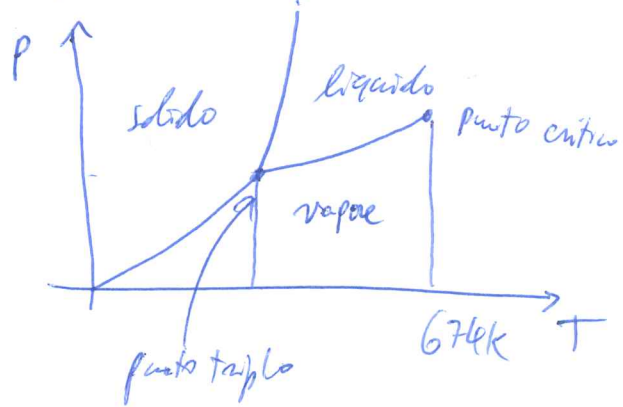
Punto triplo: Incrocio fra curve di coesistenza

Consideriamo passaggio di stato a P costante (rimanendo nello stato di coesistenza delle fasi)

$$Q = \Delta U + W$$

V varia in quanto fasi diverse hanno densità diverse

$$Q = \Delta U + P\Delta V = \Delta H$$



Nel passaggio di stato  $Q = \Delta H$

Entrambe quantità estensive  
T=const, P=const

$$dH = dU + P dV + V dP = P dV = \delta W = \delta Q_p \quad (T=const, P=const)$$

Dividendo per la quantità di sostanza (moli!)

$$\frac{Q}{n} = \frac{H_2 - H_1}{n}$$

$$\rightarrow \lambda = h_2 - h_1$$

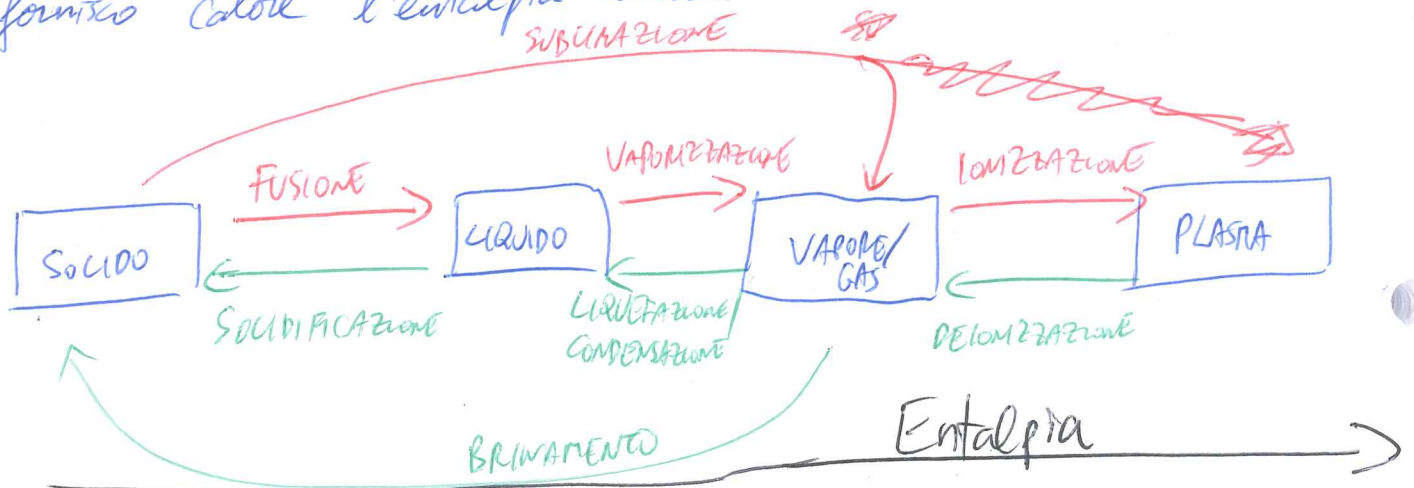
Calore latente (relativo alla specifica transizione di fase)  
Entalpie molar

Opprimamente

$$\oint dH = 0!$$

su un ciclo

Se fornisco calore l'entalpia aumenta



Ad ogni passaggio di stato corrisponde un certo valore del calore latente

Es. @ 1 atm  $\lambda = 333.5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$  fusione ghiaccio puro

$\lambda = 2265 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$  vaporizzazione acqua

Nel caso di transizioni di fase che avvengono in maniera reversibile

$$Q = Q_{rev} = T \Delta S = \Delta H \quad \rightarrow \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{n\lambda}{T}$$

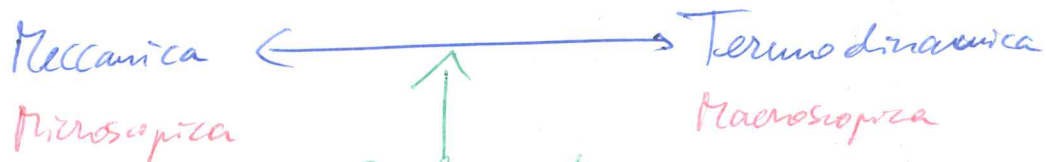
$\Delta S = \frac{\lambda}{T}$  per mole, variazione di entropia in transizione di fase a pressione costante, non necessariamente reversibile, dove la sostanza cambia fase a temperatura  $T$  (ci torniamo più avanti)

### Modelli meccanici per sistemi termodinamici

#### Relazione fra meccanica e termodinamica

Finora non abbiamo fatto assunzioni sulla natura microscopica dei sistemi

Qui daremo qualche idea di base dalla meccanica statistica



Si deve poter passare dall'una all'altra in modo continuo

~~Stato critico dei gas~~

~~$n \sim 300 \text{ kmol}$   $p \sim 1 \text{ atm}$   $N \sim N_A \sim 6 \times 10^{23}$   $\Rightarrow V \sim 10^3 \text{ m}^3$   $(\sim 10^3 \text{ m}^3)$~~

~~$\lambda \sim V^{1/3}$   $\Rightarrow$   $\lambda$   $\sim$   $10^3 \text{ m}$~~

distanza media tra molecole  $\rightarrow$  dimensione molecole

$\rightarrow$  "rarefatto"