

7. IL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

7.1 Introduzione

Nel definire i concetti di grandezza di stato e di scambio, si è dimostrato come le quantità di energia scambiate da un sistema non siano indipendenti tra loro e dipendano dal tipo di trasformazione subita dal sistema. Si è visto come ogni scambio di calore o lavoro tra ambiente e sistema comporti una trasformazione termodinamica di quest'ultimo, e che, qualunque sia l'evoluzione di tale trasformazione, l'energia scambiata sotto forma termica o meccanica dovrà corrispondere alla variazione dell'energia totale posseduta dal sistema.

Si è generalizzata la legge di conservazione dell'energia meccanica enunciando il Primo Principio della Termodinamica. Il quale, oltre a ribadire il fatto che l'energia si conserva, conferma l'equivalenza, come forme di energia in transito, di calore e lavoro e definisce anche l'esistenza di una grandezza di stato che viene chiamata energia interna del sistema la quale corrisponde all'energia che il sistema possiede a livello microscopico.

Il Primo Principio lascia tuttavia insolte alcune importanti questioni che riguardano l'evoluzione spontanea, il rendimento e la reale reversibilità delle trasformazioni. A tali questioni è infatti impossibile rispondere basandosi sul solo enunciato del Primo Principio.

7.2 Le origini del Secondo Principio della Termodinamica

Il Secondo Principio, al pari del Primo, ha le caratteristiche di un assioma, cioè di una proposizione evidente di per sé che non richiede dimostrazione. Esso si basa sulle osservazioni condotte sul funzionamento dei motori termici e delle macchine frigorifere, ed è stato enunciato in diverse forme. Ma le vaste implicazioni che da esso conseguono sono tutte comprese in ognuna delle molteplici forme assunte dai suoi enunciati, forme che tra loro differiscono solo apparentemente. Si può dire che ogni enunciato del Secondo Principio lo descrive da un particolare punto di vista, ma che ognuna di queste particolari descrizioni può permettere di trarre tutte le indicazioni contenute nelle altre. Le molteplici forme assunte dall'enunciato del Secondo Principio si rifanno, principalmente, agli **enunciati originali** espressi rispettivamente dall'Irlandese Lord Kelvin (*William Thomson* 1824 - 1907), dai tedeschi Max Planck (*Karl Ernst Ludwig Max Planck*, detto *Max*, 1858 - 1947) e Rudolf Clausius (*Rudolf Julius Emanuel Clausius* 1822 - 1888).

In genere, si sceglie di enunciare il Secondo Principio in due modi: il primo accoppia gli enunciati originali di Kelvin e di Planck e viene pertanto detto **enunciato di Kelvin-Planck**, il secondo è una rielaborazione dell'enunciato originale di Clausius e viene detto **enunciato di Clausius**.

Le due diverse forme corrispondono specificamente a due settori delle applicazioni termodinamiche che utilizzano **trasformazioni cicliche dirette ed inverse**.

Le trasformazioni termodinamiche cicliche dirette sono la base dei cosiddetti *motori termici* ovvero di quelle macchine il cui obiettivo è produrre lavoro utilizzando il calore sottratto ad una sorgente ad alta temperatura.

Le trasformazioni termodinamiche cicliche inverse sono la base delle cosiddette *macchine*

refrigeranti ovvero di quelle macchine il cui obiettivo è sottrarre calore ad una sorgente a bassa temperatura e cedere calore ad una sorgente ad alta temperatura mediante l'impiego di lavoro.

7.2.1 Enunciato di Kelvin-Planck del Secondo Principio

Il principale campo di applicazione delle teorie termodinamiche è costituito dalla costruzione di macchine termiche ovvero di quei dispositivi che permettono di trasformare con continuità energia termica in energia meccanica.

Le esperienze condotte durante lo sviluppo di tali macchine hanno dimostrato praticamente che esiste un limite alle possibilità di effettuare tali trasformazioni. Come si ricorderà questo limite, non era messo in evidenza dal Primo Principio della Termodinamica: il *Secondo Principio della Termodinamica* evidenzia invece le possibilità e soprattutto le impossibilità cui un sistema termodinamico è soggetto nell'eseguire una trasformazione ciclica.

L'enunciato di **Kelvin-Planck** è il seguente: **“E' impossibile costruire una macchina operante secondo un processo ciclico che trasformi in lavoro tutto il calore estratto da una sorgente termica a temperatura uniforme e costante nel tempo”**.

Si osservi, innanzi tutto, che l'evidenza dell'esistenza di un *limite alla conversione continua di energia termica in energia meccanica* è, in questa forma dell'enunciato, molto chiara; meno evidenti invece sono le conseguenze derivanti dal fatto che *non tutta l'energia termica estratta dalla sorgente venga trasformata in energia meccanica*.

Il Primo Principio della Termodinamica stabilisce che l'energia scambiata tra la sorgente ed il sistema non può andare distrutta: pertanto l'energia termica sottratta alla sorgente che non è stata trasformata in lavoro dal sistema deve essere ceduta all'ambiente.

Si potrebbe obiettare che tale energia potrebbe essere trattenuta dal sistema mediante la trasformazione in una qualche sua forma di energia interna. Ma in tal modo dopo il processo di trasformazione del calore in lavoro il sistema verrebbe a trovarsi in uno stato diverso da quello iniziale, per cui il processo non sarebbe ciclico: il sistema, pertanto, non potrebbe operare *con continuità* se non seguendo di volta in volta processi ciclici diversi che contrastano con la nostra attuale definizione di *macchina*. L'esperienza ha dimostrato che non è per ora possibile realizzare simili processi e che pertanto il calore che non è stato trasformato in lavoro deve necessariamente essere restituito all'ambiente.

Tutto ciò, oltre a far rilevare una volta di più il carattere di assioma che ha il Secondo Principio, ovvero la sua evidenza, implica che l'ambiente possa ricevere la parte di energia termica non trasformata in lavoro: ciò può avvenire soltanto se nell'ambiente esiste una seconda sorgente a temperatura diversa dalla sorgente dalla quale è stato prelevato inizialmente il calore.

Una importante conseguenza del Secondo Principio è che **il Sistema, per operare in modo ciclico, deve scambiare calore con almeno due sorgenti a temperatura diversa**: una sola sorgente non è sufficiente allo svolgersi di un *processo ciclico*.

Una forma alternativa dell'enunciato di *Kelvin-Planck* può essere la seguente:

E' impossibile ottenere lavoro da una macchina operante secondo un processo ciclico che utilizzi un'unica sorgente di calore.

Si è fino ad ora fatto riferimento ad un processo ciclico, ovvero ad un sistema che operi con continuità la conversione di energia termica in energia meccanica. E' chiaro, tuttavia, che in

quanto principio generale il Secondo Principio deve necessariamente valere anche per sistemi che non operino ciclicamente ma solo mediante trasformazioni aperte. In questo senso una forma più generale dell'enunciato di Kelvin-Planck può essere la seguente.

E' impossibile operare una qualsivoglia trasformazione termodinamica il cui *unico risultato* sia la trasformazione in lavoro di tutta l'energia termica estratta da una sorgente a temperatura uniforme e costante nel tempo.

Infatti è possibile per un sistema senza deflusso, mediante una *trasformazione ad energia interna costante e reversibile (isoterma)*, trasformare in energia meccanica tutta l'energia termica sottratta ad un'unica sorgente. Dal Primo Principio della Termodinamica si vede che operando con una trasformazione di questo tipo la variazione di energia interna del sistema è nulla ($\Delta U = 0$) e l'energia termica Q_{12} che esso sottrae alla sorgente deve eguagliare il lavoro L_{12} che il sistema svolge sull'ambiente.

Ma questo non è l'unico risultato della trasformazione in quanto, sebbene l'energia interna del sistema sia rimasta costante, la trasformazione ha necessariamente fatto cambiare lo stato del sistema da una condizione iniziale 1 ad una condizione finale 2 (sono cambiati i valori di p e v). Oltre ad aver trasformato in lavoro tutta l'energia termica, in questo caso, si è ottenuto un altro risultato che è quello di aver fatto variare lo stato del sistema e quindi i valori di alcune sue grandezze di stato: per esempio il volume e la pressione.

7.2.2 Enunciato di Clausius del Secondo Principio

Uno dei limiti che si sono riconosciuti al Primo Principio della Termodinamica è quello di non riuscire a stabilire il verso delle trasformazioni ovvero di presupporre ugualmente possibile sia il passaggio di energia termica da un corpo ad alta temperatura ad uno a bassa temperatura sia, al contrario, da un corpo a bassa temperatura ad uno ad alta temperatura. L'esperienza ha invece dimostrato che il passaggio *spontaneo* di energia termica avviene solo nel primo dei due casi.

La parola *spontaneo* indica che questa limitazione è valida per i processi naturali: mediante l'intervento dell'uomo, o se si preferisce mediante l'intervento di una macchina, è invece possibile far passare l'energia termica da corpi a temperatura minore a corpi a temperatura maggiore. I comuni frigoriferi da cucina sono una chiara testimonianza dell'esistenza di questa possibilità: in essi l'energia termica viene estratta dalla cella che contiene gli alimenti (sorgente fredda) e ceduta all'aria della cucina (sorgente calda) dopo che sono intervenute opportune trasformazioni che implicano l'uso di energia elettrica (lavoro esterno sul sistema). Proprio da quest'esempio, d'altra parte, si osserva che, se è impossibile il trasferimento *spontaneo* di energia termica in senso inverso a quello delle temperature decrescenti, anche il trasferimento *forzato* di energia termica si scontra con alcune impossibilità o, se si preferisce, implica effetti secondari. L'enunciato del Secondo Principio della Termodinamica noto come enunciato di *Clausius* afferma dunque quanto segue.

E' impossibile costruire una macchina operante secondo un processo ciclico il cui *unico risultato* sia il trasferimento di energia termica da un corpo a temperatura inferiore ad un corpo a temperatura superiore.

Le parole 'il cui unico risultato' sono particolarmente importanti perchè di fatto, come si è detto facendo riferimento al comune frigorifero da cucina, non è impossibile trasferire energia termica da corpi più freddi a corpi più caldi, ma questo non è il solo risultato perchè è

necessario fornire energia al sistema. Nei comuni frigoriferi da cucina l'energia fornita al sistema è energia elettrica che durante le trasformazioni assume la forma di lavoro di compressione e viene infine ceduta sotto forma di calore alla sorgente calda.

L'enunciato di Clausius può essere espresso anche in una forma più generale, che non si riferisce specificamente alle trasformazioni cicliche, e che è la seguente.

E' impossibile operare una qualsiasi trasformazione il cui unico risultato sia il trasferimento di energia termica da un corpo a temperatura inferiore ad un corpo a temperatura superiore.

L'enunciato di Clausius sembra affermare qualcosa di assolutamente diverso da quanto afferma l'enunciato di Kelvin-Planck così che si potrebbe supporre che nessuno dei due, da solo, potrebbe descrivere compiutamente il Secondo Principio della Termodinamica. Nella realtà non è così ed esiste un'elegante via matematica per dimostrare l'**equivalenza degli enunciati di Kelvin-Planck e Clausius.**

Brevemente si può comunque osservare che se fosse possibile far passare energia termica dalla sorgente fredda alla sorgente calda spontaneamente ovvero senza altro risultato (negando così l'enunciato di Clausius) si potrebbe trasformare in lavoro tutta l'energia termica estratta dalla sorgente calda (negando in tal modo anche l'enunciato di Kelvin-Planck) in quanto la frazione di tale energia termica che eventualmente fosse necessario cedere alla sorgente fredda potrebbe poi spontaneamente ritornare alla sorgente calda.

Si noti infine che il Secondo Principio non invalida il Primo Principio ma ne completa le osservazioni sperimentali. I limiti indicati più sopra costituiscono, infatti, delle lacune che non possono essere colmate facendo riferimento al solo Primo Principio il quale, tuttavia, costituisce la base sulla quale si poggia il Secondo Principio. Si deve dedurre, pertanto, che questi due fondamenti della Termodinamica sono necessari l'uno all'altro se si vuole, per mezzo loro, spiegare tutti i fenomeni che si osservano nella pratica.

7.3 Rendimento delle macchine

In precedenza si è sottolineato come il Primo Principio lasci insolte le questioni riguardanti l'evoluzione spontanea, il rendimento e la reale reversibilità delle trasformazioni.

Alla prima di tali questioni la risposta è stata ampiamente data attraverso le varie forme di enunciato del Secondo Principio. In realtà esse contengono in sé anche la risposta alla seconda questione sebbene in forma più implicita.

Si definisce rendimento η di una macchina termodinamica che operi mediante un processo ciclico diretto il rapporto tra l'effetto ottenuto e l'energia spesa per ottenerlo.

Per esempio, se lo scopo per cui viene fatta operare la macchina è la produzione di lavoro L ottenuto dal calore Q_1 che viene sottratto ad una sorgente calda, il rendimento del *ciclo diretto* secondo il quale essa opera è dato da:

$$\eta = \frac{L}{Q_1} \quad (7.1)$$

Poiché dal Primo Principio è stato mostrato che il lavoro L deve eguagliare gli scambi termici $\sum Q$ svoltisi durante l'intera trasformazione ciclica tra il sistema e l'ambiente, il rendimento può

essere espresso anche come:

$$\eta = \frac{\sum Q}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (7.2)$$

Da questa seconda forma è facile vedere che **il rendimento non potrà mai essere pari ad 1** in quanto ciò significherebbe ammettere che la somma al numeratore possa essere pari a Q_1 , ovvero che abbia potuto essere trasformato in lavoro tutta l'energia termica sottratta alla sorgente calda.

Al pari di quanto si è fatto per i cicli diretti, il cui scopo è di trasformare in lavoro una quota dell'energia termica sottratta alla sorgente calda, è possibile definire anche l'effetto utile dei cosiddetti cicli inversi che operano allo scopo di sottrarre energia termica alla sorgente fredda per cederla, unitamente all'equivalente termico del lavoro assorbito, alla sorgente calda.

Si noti che i due effetti *sottrazione di energia termica alla sorgente fredda e cessione di energia termica alla sorgente calda* devono necessariamente sempre avvenire entrambi. Tuttavia nella pratica si suole denominare in modo differente il ciclo inverso a seconda dello scopo primario per il quale viene eseguito.

Quando una macchina funzionante secondo un ciclo inverso viene fatta operare avendo come *scopo primario la sottrazione di energia termica alla sorgente fredda* essa viene denominata **macchina frigorifera**.

Quando una macchina funzionante secondo un ciclo inverso viene fatta operare avendo come *scopo primario la cessione di energia termica alla sorgente calda* essa viene denominata **pompa di calore**.

L' "efficienza" di una macchina frigorifera si definisce più esattamente **Coefficiente di Prestazione, COP** (*coefficient of performance*), o di **effetto frigorifero ε** , e corrisponde al rapporto:

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{\sum Q} \quad (7.3)$$

L' "efficienza" di una pompa di calore si definisce ancora come Coefficiente di Prestazione (**COP_{pd}**) o effetto utile ε_{pd} , ma questa volta rappresenta il seguente rapporto:

$$\varepsilon_{pd} = \frac{Q_1}{\sum Q} \quad (7.4)$$

che è comunque maggiore di un'unità del corrispettivo effetto frigorifero qualora si consideri le macchine operanti tra le medesime sorgenti.

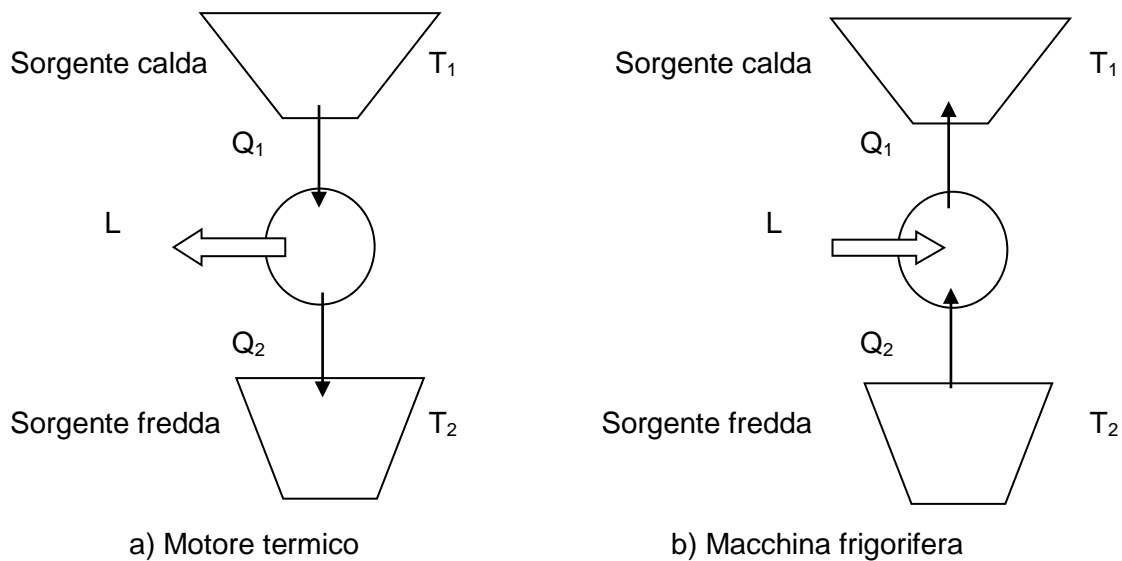


Figura 7.1 Schematizzazione di a) macchina termica e b) macchina frigorifera.

7.4 Reversibilità ed irreversibilità dei processi

Una **trasformazione reversibile** è una trasformazione **ideale** nella quale gli effetti dissipativi (attriti, anelasticità, ecc.) sono nulli e gli scambi di energia avvengono per effetto di **equilibri** (quali differenze di temperatura) **infinitesimi**, in modo tale che l'energia (ad esempio termica) possa trasferirsi spontaneamente sia in un verso che nel verso opposto. In sostanza una trasformazione è reversibile quando, può essere ripercorsa in senso inverso senza che ne resti traccia né nel sistema né nell'ambiente circostante (resto dell'universo).

Nella realtà ci si può solo avvicinare a tale processo ideale senza però mai realizzarlo completamente. Le cause che rendono le trasformazioni reali *trasformazioni irreversibili* appaiono evidenti in conseguenza del secondo principio. E' evidente infatti che, per quanto possano essere ridotti, nella realtà è impossibile eliminare tutti i processi di attrito.

E' altrettanto evidente che tutti i processi che comportano scambi energetici implicano inevitabilmente uno squilibrio: perché si scambi calore è necessario uno squilibrio termico, ovvero una differenza di temperatura finita; perché si scambi lavoro è necessario uno squilibrio meccanico, per esempio per produrre un'espansione è necessaria una differenza di pressione tra la pressione del sistema (più alta) e quella dell'ambiente (più bassa).

Naturalmente attriti e differenze finite di temperatura e pressione non sono le sole cause di irreversibilità. In genere **le cause di irreversibilità** sono:

- attrito e resistenza che si manifestano nei moti e nei deflussi di massa,
- trasmissione di calore per conduzione, convezione e irraggiamento, per effetto di differenze di temperatura finite,
- fenomeni di deformazione anelastica,
- reazioni chimiche spontanee.

Si vede dunque che il Secondo Principio della Termodinamica risponde pienamente alle

questioni lasciate aperte dal Primo Principio.

7.5 Ciclo di CARNOT

La realizzazione di un ciclo termodinamico attraverso una macchina termica che produca un certo lavoro richiede, come detto, almeno due sorgenti termiche a temperature diverse: T_1 e T_2 (si ipotizzi $T_1 > T_2$). Comprensibilmente si cercherà di realizzare la macchina che abbia il rendimento η più elevato.

Fra gli infiniti cicli che sarebbe possibile (almeno in teoria) realizzare uno dei più studiati è quello detto di **Carnot** (*Nicolas Léonard Sadi Carnot* fisico e ingegnere francese 1796 – 1832), composto da due trasformazioni adiabatiche e da due trasformazioni isoterme.

In Figura 7.2 è riportato un ciclo di Carnot rappresentato nei diagrammi $p-v$ e $T-s$.

Tali trasformazioni, se realizzate in maniera internamente reversibile (assenza di attriti), sono le uniche che consentono uno scambio termico ai due diversi livelli di temperatura T_1 e T_2 senza per questo causare una perdita per irreversibilità. Le due adiabatiche reversibili consentono inoltre al fluido di variare la propria temperatura senza scambiare energia termica con l'ambiente esterno (espansione e compressione adiabatica reversibile).

Sperimentando e studiando un tale ciclo Carnot enunciò il teorema (**Teorema di Carnot**) secondo il quale **il rendimento di una macchina termica operante tra due sorgenti** (a temperature T_1 e T_2) **è massimo quando il fluido impiegato compie trasformazioni reversibili**: ed il valore di tale **rendimento dipende solo da T_1 e T_2** , non dipende invece dal fluido impiegato ne' dal particolare ciclo utilizzato (dal tipo di trasformazioni che lo compongono).

Per un ciclo diretto di Carnot, e per qualsiasi altro ciclo reversibile che operi tra le stesse sorgenti di calore, si può dimostrare [1] che il rendimento vale:

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (7.5)$$

e ricordando la (7.2) si può scrivere:

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (7.6)$$

ovvero si può dimostrare che:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \rightarrow \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} \rightarrow \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (7.7)$$

Per i cicli inversi vale ancora la (7.7) e con opportune sostituzioni in (7.3) e (7.4) si ottengono espressioni analoghe alla (7.5).

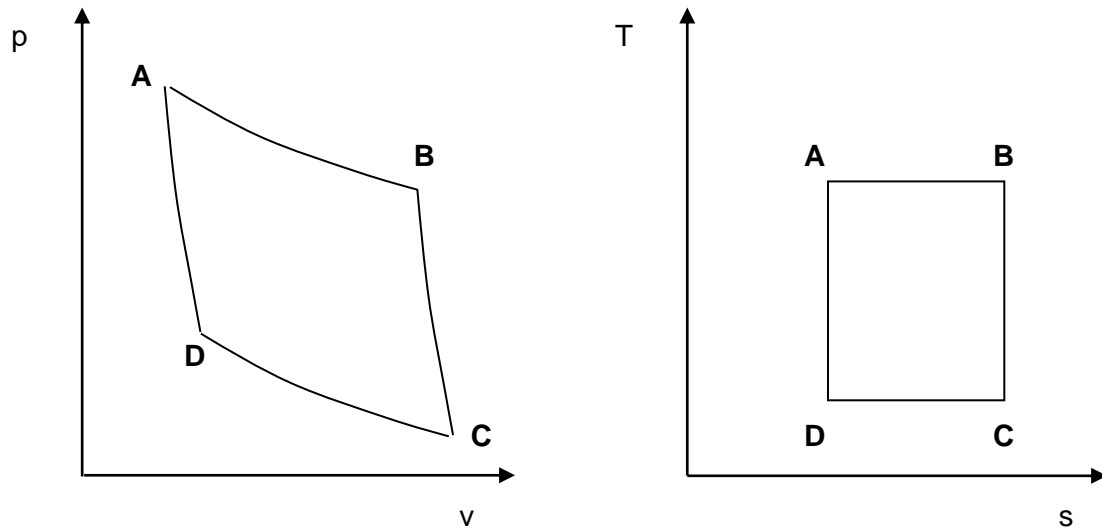


Figura 7.2: Ciclo di Carnot

Per dimostrare la (7.7) si può procedere nel seguente modo. Dal momento che il rendimento del ciclo di Carnot è indipendente dalla sostanza che lo percorre ipotizziamo che essa sia un **gas ideale**, per esso varrà l'equazione di stato $p \cdot v = R \cdot T$.

Lungo l'isoterma AB le variazioni di temperatura e di energia interna ($du = c_v \cdot dt$) saranno nulle, pertanto l'equazione del primo principio consente di calcolare il calore q_1 scambiato dall'unità di massa del sistema con la sorgente a temperatura T_1 durante la trasformazione AB nel seguente modo:

$$dq = p \cdot dv \rightarrow q_1 = \int_{v_A}^{v_B} p \cdot dv = \int_{v_A}^{v_B} \frac{R \cdot T_1}{v} \cdot dv = R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{v_B}{v_A}$$

analogamente lungo l'isoterma CD (tenendo conto del segno negativo del calore Q_2 scambiato dal sistema) si avrà:

$$dq = p \cdot dv \rightarrow q_2 = \int_{v_D}^{v_C} p \cdot dv = \int_{v_D}^{v_C} \frac{R \cdot T_2}{v} \cdot dv = R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{v_C}{v_D}$$

Il rapporto tra i calori scambiati q_2 e q_1 sarà:

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{v_C}{v_D}}{R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{v_B}{v_A}} = \frac{T_2 \cdot \ln \frac{v_C}{v_D}}{T_1 \cdot \ln \frac{v_B}{v_A}}$$

vogliamo dimostrare che $\ln \frac{v_B}{v_A} = \ln \frac{v_C}{v_D}$, consideriamo pertanto le due adiabatice BC e DA.

Per l'adiabatica BC il primo principio consente di scrivere:

$$du = -dl \rightarrow c_v \cdot dT + p \cdot dv = 0 \rightarrow c_v \cdot dT + \frac{RT}{v} \cdot dv = 0$$

dividendo tutto per RT:

$$\frac{c_v \cdot dT}{RT} = -\frac{1}{v} \cdot dv$$

integrando da B a C:

$$\frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} c_v \cdot \frac{dT}{T} = -\ln \frac{V_C}{V_B} = \ln \frac{V_B}{V_C}$$

analogamente per l'adiabatica DA:

$$\frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} c_v \cdot \frac{dT}{T} = -\ln \frac{V_A}{V_D} = \ln \frac{V_D}{V_A}$$

i secondi membri delle ultime due equazioni sono dunque uguali:

$$\ln \frac{V_B}{V_C} = \ln \frac{V_D}{V_A} \rightarrow \frac{V_B}{V_C} = \frac{V_D}{V_A} \rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

pertanto si può ulteriormente semplificare il rapporto tra le quantità di calore scambiate per unità di massa

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_C}{V_D}}{R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}} = \frac{T_2}{T_1}$$

se vogliamo riferirci alla massa totale m usiamo le quantità di calore globalmente scambiate: $Q_1 = m \cdot q_1$ e $Q_2 = m \cdot q_2$, ma il loro rapporto è uguale a quello tra q_2 e q_1 .

7.6 Diseguaglianza di Clausius ed Entropia

Quanto sopra esposto è riferito ad un ciclo composto da trasformazioni reversibili. Si consideri ora un ciclo diretto reale composto da due isoterme e due adiabatice, nel quale il sistema scambia calore con le solite due sorgenti rispettivamente a temperatura T_1 e T_2 .

Se gli scambi di calore avvengono per effetto di differenze di temperatura finite, durante questi scambi il sistema che percorre il ciclo dovrà a trovarsi rispettivamente alle temperature T'_1 e T'_2 , con $T'_1 < T_1$ e $T'_2 > T_2$. Pertanto il ciclo reale, irreversibile, tra le temperature T_1 e T_2 equivarrà ad un ciclo ideale reversibile tra le temperature T'_1 e T'_2 alle quali effettivamente il sistema scambia calore. Pertanto si potrà scrivere:

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2'}{T_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{dal momento che:} \quad \frac{T_2'}{T_1} \geq \frac{T_2}{T_1}$$

Dove il segno di eguaglianza vale solo se le trasformazioni sono reversibili.

Si può scrivere, tenendo conto dei segni di Q_1 e Q_2 :

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2'}{T_1} \rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1} \rightarrow \frac{Q_2}{T_2} \geq \frac{Q_1}{T_1} \rightarrow \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

estendendo la sommatoria ad un numero infinito di scambi termici infinitesimi con infinite sorgenti a temperatura diversa si avrà:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (7.8)$$

con il segno di eguaglianza che vale solo nel caso di trasformazioni reversibili.

E questa è la cosiddetta **disuguaglianza di Clausius**.

La (7.8) per un **processo ciclico reversibile** diventa:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (7.9)$$

questa altro non è che una forma più generale della (7.7). Esiste cioè un differenziale esatto descritto dalla (7.9). Il che equivale a stabilire l'esistenza della **funzione di stato entropia**, che indicheremo con **S**, con dimensioni [J/K], e definita da:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS \quad (7.10)$$

Al pari di quanto vale per altre grandezze di stato (come U ed H) è **possibile calcolare la variazione di entropia tra due stati di equilibrio di un sistema ma non il suo valore assoluto**, l'entropia del sistema in uno stato di equilibrio è definibile a meno di una costante additiva arbitraria, si definisce cioè la **variazione di entropia rispetto ad uno stato di riferimento**.

Per una qualsiasi trasformazione reversibile aperta tra lo stato iniziale i e quello finale f si può scrivere:

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = S_f - S_i \quad (7.11)$$

dove ΔS è la variazione entropica subita dal sistema a seguito della trasformazione dallo stato i allo stato f . Poiché l'entropia è una grandezza estensiva è possibile esprimerla anche in termini specifici ovvero facendo riferimento alla massa unitaria: le sue dimensioni vengono allora espresse in J/(kg·K).

L'equazione (7.8), valida per una trasformazione generica può essere modificata esplicitando la produzione di entropia per irreversibilità durante la trasformazione,

$$\text{scrivere: } \oint_{irr} \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \text{equivale a scrivere: } \oint_{irr} \frac{\delta Q}{T} + \Delta S_{irr} = 0 \quad (7.12)$$

Per una trasformazione finita tra uno stato iniziale i e finale f di equilibrio, è possibile scrivere:

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} + \Delta S_{irr} \quad (7.13)$$

in cui δQ è l'energia termica scambiata con la sorgente a temperatura T , mentre ΔS_{irr} è la produzione di entropia da irreversibilità durante la trasformazione. Per una trasformazione infinitesima:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_{irr} \quad (7.14)$$

Si può osservare come l'irreversibilità della trasformazione penalizzi lo scambio termico, infatti il calore realmente scambiato durante la trasformazione irreversibile risulta essere:

$$\delta Q = dS \cdot T - dS_{irr} \cdot T$$

7.6.1 I sistemi con deflusso

Allo scopo di valutare l'irreversibilità prodotta da una trasformazione in un sistema con deflusso è possibile impostare un bilancio di entropia che si esplicita nella forma seguente:

$$\dot{S}_{irr} = \frac{\partial S}{\partial \tau} - \sum_j \left(\frac{q_j}{T_j} \right) + \sum_{out} (\dot{m} \cdot s)_{out} - \sum_{in} (\dot{m} \cdot s)_{in} \geq 0 \quad (7.15)$$

in cui:

$\dot{S}_{irr} \geq 0$: produzione di entropia da irreversibilità durante la trasformazione [W/K];

$\frac{\partial S}{\partial \tau}$: variazione di entropia del sistema compreso nel Volume di Controllo, tale termine, nel caso di moto in regime permanente è nullo [W/K];

$\sum_j \left(\frac{q_j}{T_j} \right)$: variazione di entropia dovuta alle potenze termiche scambiate con sorgenti alla temperatura T_j [W/ K], attraverso i confini del volume di controllo;

$\sum_{out} (\dot{m} \cdot s)_{out} - \sum_{in} (\dot{m} \cdot s)_{in}$: differenza tra i flussi di entropia connessi alla massa in uscita ed a quella in ingresso.

Se il moto é in regime permanente, le portate in ingresso ed in uscita sono uguali:

$$\dot{m}_{in} = \dot{m}_{out}$$

7.7 Calcolo di variazioni di entropia da irreversibilità

Per calcolare le variazioni di entropia subite da un sistema a causa dell'irreversibilità delle trasformazioni compiute, si può ricorrere all'espedito di sostituire il processo reale irreversibile con uno reversibile, essendo l'Entropia una grandezza di stato la sua variazione fra lo stato finale e quello iniziale dovrà essere la stessa nei due casi. La relazione $dS = dQ/T$ consente il calcolo.

A) Scambio termico con differenza di temperatura finita

Si consideri un fluido che, mantenendosi alla temperatura costante T_1 , cede l'energia termica Q_{12} ad una sorgente a temperatura T_a . In tale situazione, l'applicazione del Secondo Principio della Termodinamica comporta che la variazione di entropia specifica del fluido sia calcolata come (7.8):

$$S_2 - S_1 = Q_{12} / T_a + \Delta S_{irr}$$

Essendo T_a la temperatura della sorgente con la quale è scambiata l'energia termica Q_{12} e ΔS_{irr} l'irreversibilità prodotta nella trasformazione a causa della differenza di temperatura non infinitesima tra T_1 e T_a . Si ipotizza la realizzazione di un ciclo di Carnot tra le sorgenti T_1 e T_a : il sistema ora scambia la stessa quantità di energia termica Q_{12} reversibilmente alla temperatura T_1 (anziché alla temperatura T_a). Ne segue che:

$$S_2 - S_1 = Q_{12} / T_1$$

e questa è anche la variazione di entropia del sistema nello scambio termico irreversibile con la sorgente a temperatura T_a , che è una trasformazione esternamente irreversibile in quanto la causa di irreversibilità (la differenza di temperatura finita) è esterna al sistema.

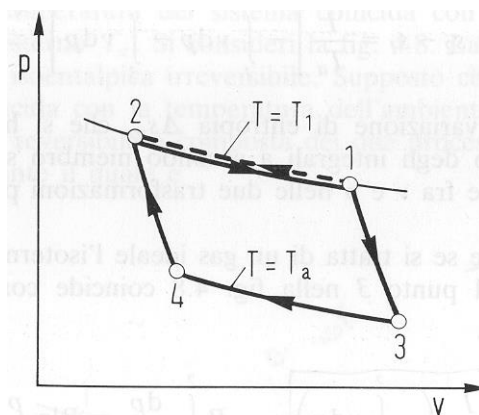


Figura 7.3: Ciclo di Carnot fittizio tra le sorgenti T_1 e T_a

Eguagliando le due ultime relazioni che esprimono la variazione di entropia del fluido, si perviene alla definizione della irreversibilità prodotta durante lo scambio termico:

$$\Delta S_{irr} = Q_{12} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_a} \right) = Q_{12} \cdot \left(\frac{T_a - T_1}{T_a \cdot T_1} \right) \quad (7.16)$$

Q_{12} é negativo in quanto ceduto dal fluido, ma $T_a < T_1$, pertanto il termine risulta positivo. Tanto maggiore risulta la differenza di temperatura tra le due sorgenti, tanto più elevato sarà di conseguenza il valore di:

$$T_a \Delta S_{irr} = |Q_{12}| \cdot \left(1 - \frac{T_a}{T_1} \right) \quad (7.17)$$

B) Deflusso adiabatico con attrito

Si analizzi il moto stazionario di un fluido in un condotto. Per ipotesi siano invariate le velocità e l'altezza tra le sezioni di imbocco 1 e di sbocco 2 ($w_1 = w_2$ e $z_1 = z_2$). Siano noti inoltre i valori dei parametri termodinamici essendo 1 e 2 stati di equilibrio ($p_2 < p_1$).

Si ipotizza inoltre che l'isolamento realizzato sia tale da poter annullare qualsiasi scambio termico e non vi sia scambio di lavoro tra il Volume di Controllo e l'esterno (lavoro utile nullo):

$$Q_{12} = 0$$

$$L_{CV,12} = 0$$

per il *Primo Principio* (sistema con deflusso), in riferimento all'unità di massa:

$$dh = 0 \quad \text{ovvero:} \quad h_2 = h_1$$

per il *Secondo Principio* (regime permanente) dalla (7.15) la generazione di entropia per unità di massa sarà:

$$\dot{s}_{gen} = \left(\frac{\partial s}{\partial \tau} \right)_{CV} - \frac{q}{T} + (s_2 - s_1) \geq 0$$

ovvero, essendo il regime permanente ed il sistema adiabatico ($q=0$):

$$\dot{s}_{gen} = s_2 - s_1$$

Sostituisco il processo reale con un processo equivalente reversibile costituito da due trasformazioni:

- a - isoterma (T_a) 1-3
- b - adiabatica 3-2

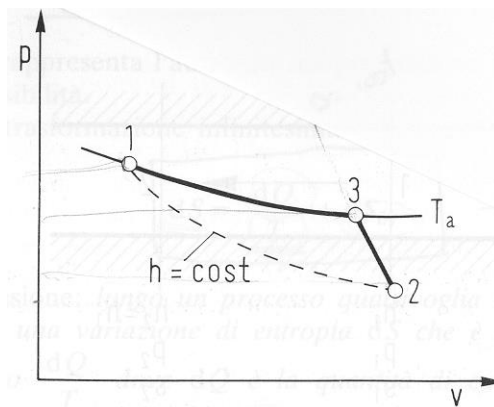


Figura 7.4: processo equivalente tra gli stati 1 e 2.

Entrambi i processi risultano essere *reversibili*. In tali processi posso calcolare le relazioni del Primo Principio:

$$q_{13} = h_3 - h_1 + l_{13}$$

$$T_1 \cdot (s_3 - s_1) = h_3 - h_1 - \int_1^3 v \cdot dp \quad \text{per il processo isoterma 1 - 3}$$

$$0 = h_2 - h_3 - \int_3^2 v \cdot dp \quad \text{per il processo adiabatico 3 - 2}$$

Pertanto, sommando membro a membro (e ricordando che: $h_2 - h_1 = 0$):

$$T_1 (s_3 - s_1) = - \int_3^2 v \cdot dp - \int_1^3 v \cdot dp \quad (7.18)$$

ovvero:

$$(s_3 - s_1) = \frac{1}{T_1} \cdot \left[- \int_3^2 v \cdot dp - \int_1^3 v \cdot dp \right] = \dot{s}_{gen} \geq 0 \quad (7.19)$$

e questa è la variazione di entropia dovuta all'irreversibilità che si riscontra nel processo reale.

Bibliografia

[1] A. Cavallini, L. Mattarolo. *Termodinamica Applicata*. CLEUP – Padova, 1992

[2] I. Di Federico, A. Dumas, S. Mazzacane. *Elementi di Termodinamica Generale – Parte prima*. Ed. Progetto Leonardo – Bologna, 1990

[3] Y.A. Çengel. *Termodinamica e trasmissione del calore*. McGraw-Hill, 1998