

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Il primo principio della termodinamica non pone limiti al modo in cui l'energia puo' trasformarsi da una forma a un'altra (ad esempio da energie meccaniche a energie termiche o viceversa). Tuttavia molte osservazioni sperimentali impongono una profonda riflessione. Facciamo alcuni esempi.

- 1) Mettendo in contatto termico due corpi a temperature diverse il flusso di calore va sempre dal corpo piu' caldo al corpo piu' freddo.
- 2) Una palla che cade rimbalza e tira piu' volte e alla fine si ferma: l'energia potenziale gravitazionale iniziale si e' interamente convertita in energie interne della palla e del suolo; non si verifica mai il processo inverso, cioè che la palla assorbe energie interne del suolo e le converte in energie cinetiche iniziando a rimbalzare.
- 3) Se due gas diversi sono separati da una membrana e queste viene fatale, i due gas si mescolano; non si verifica mai che, dato una miscela omogenea dei due gas, questi si seppariscono spontaneamente in due parti distinte del recipiente.

I processi appena elencati sono esempi di TRASFORMAZIONI IRREVERSIBILI, che possono svolgersi in un solo senso. A rigore, il processo inverso di ciascuno di questi fenomeni e' estremamente improbabile, al contrario del processo diretto.

Macchine termiche e secondo principio della termodinamica

Sia definita MACCHINA TERMICA uno strumento che ~~consente~~ ~~consente~~ energia sotto forma di calore e, attraverso un processo ciclico, trasforma una parte del calore assorbito in lavoro.

Ad esempio, in una centrale elettrica viene bruciato combustibile per produrre calore, poi utilizzato per vaporizzare acque, e il vapore così prodotto viene quindi incanalato verso le pale di una turbina che si mette di conseguenza in rotazione azionando un generatore elettrico.

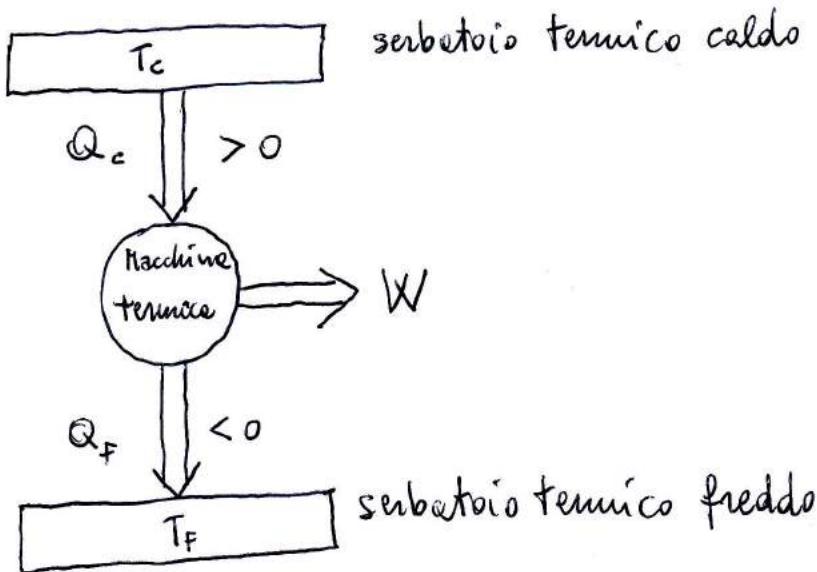
Altro esempio: una certa quantità di combustibile viene bruciata nei cilindri di un motore, e una parte del calore così prodotto viene convertita in energie meccaniche.

In generale, il funzionamento di un ciclo di una macchina termica è così strutturato:

- 1) le sostanze utilizzate nella macchina termica assorbe calore da un SERVATORE TERMICO a temperature più elevate;
- 2) la macchina termica, in seguito all'immersione di calore, compie lavoro;
- 3) infine la macchina termica cede calore a un serbatoio termico a temperature più basse.

Ad esempio, in una macchina a vapore si usa come sostanza l'acqua. L'acqua viene prima riscaldata per trasformarla in vapore, che poi si espande spingendo un pistone, e infine il vapore viene condensato in acqua, torna nelle caldaia e il ciclo ripete.

Una macchina termica segue, in linea di principio, il seguente schema di funzionamento:



Le macchine termiche assorbe una quantità di calore Q_c dal serbatoio caldo, svolge un lavoro W e cede una quantità di calore Q_f al termostato freddo.

$$T_c > T_f$$

In un ciclo, la variazione dell'energia interna delle sostanze usate dalla macchina termica è nulla, cioè $\Delta E_{\text{int}, \text{ciclo}} = 0$.

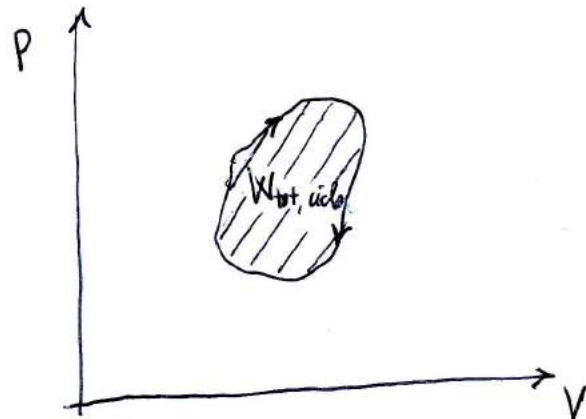
Dunque, il primo principio della termodinamica applicato a un ciclo di una macchina termica diventa:

$$Q_{\text{tot, ciclo}} = W_{\text{tot, ciclo}}$$

Il lavoro totale $W_{\text{tot, ciclo}}$ compiuto dalla macchina termica in un ciclo di funzionamento è uguale alla quantità di calore netto totale assorbito dalla macchina termica durante il ciclo. Dallo schema in alto ricaviamo subito:

$$Q_{\text{tot, ciclo}} = |Q_c| - |Q_f|, \text{ per cui risulta } W_{\text{tot, ciclo}} = |Q_c| - |Q_f|.$$

Se come sostanze in una macchina termica uniamo un gas, il lavoro $W_{\text{tot, ciclo}}$ e' rappresentato dall'area racchiusa del ciclo nel piano di Clapeyron (V, p):



Una quantita' caratteristica di un motore termico e' il suo RENDIMENTO, con' definito:

$$\eta = \frac{|W_{\text{tot, ciclo}}|}{|Q_c|}$$

η e' il rapporto tra il lavoro netto delle macchine termiche in un ciclo e le quantita' di calore assorbito in un ciclo dal reservoirio a temperature piu' elevate T_c , che e' il solo calore "in ingresso" alla macchina termica). Allora:

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

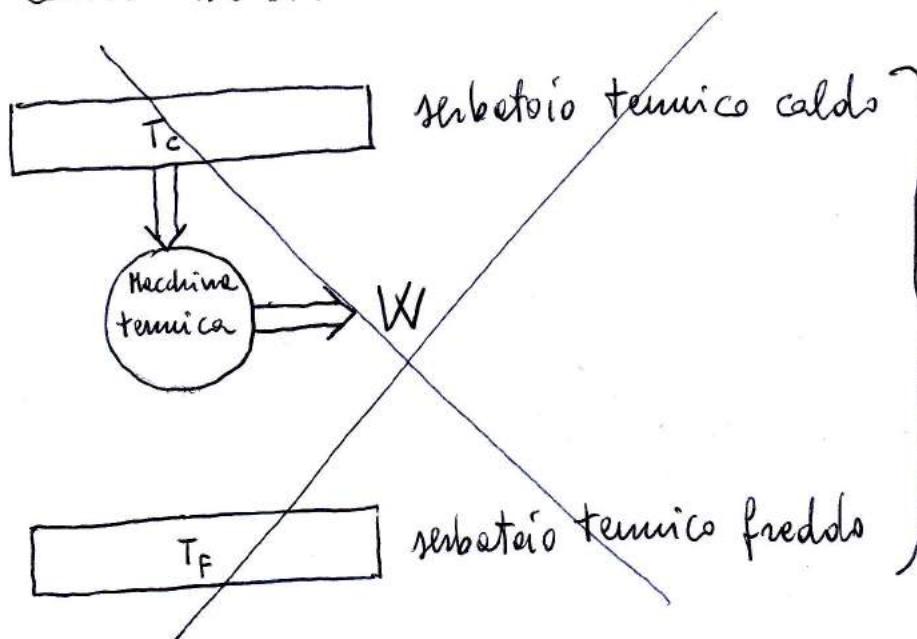
essendo $Q_c > 0$ e $Q_f < 0$.

Si puo' interpretare anche come rapporto tra il lavoro netto e l'energia utilizzata.

Si osserva subito che η puo' essere superiore a 1 solo se $Q_f < 0$, cioe' solo se non c'e' trasferimento di calore al reservoirio freddo, in altre parole solo se tutto il calore assorbito alle temperature T_c viene trasformato in lavoro meccanico.

Vale il seguente enunciato:

Secondo principio della termodinamica (enunciato di KELVIN-PLANCK)
è impossibile realizzare una macchina termica ciclica il cui
unico risultato sia convertire interamente in lavoro meccanico
il calore assorbito da un solo termostato.



Queste "macchine termiche" non esiste!

Affinché una macchina termica possa funzionare, deve sempre trasferire una parte dell'energia assorbita all'ambiente, cioè al termostato a temperatura minore. Dunque risulta sempre $\eta < 1$.

Esempio 1

Un motore termico compie una trasformazione assorbiendo una quantità di calore $Q_c = 2 \times 10^3 \text{ J}$ da un termostato caldo durante un ciclo, e cedendo una quantità di calore $|Q_f| = 1,5 \times 10^3 \text{ J}$ a un termostato freddo.

- Trovare il rendimento del motore.
- Quanto lavoro compie questo motore in un ciclo?
- Quale potenza viene sviluppata dal motore se compie 2000 cicli in min? (5)

$$a) \eta = 1 - \frac{|Q_f|}{Q_c} = 1 - \frac{1,5 \times 10^3 \text{ J}}{2 \times 10^3 \text{ J}} = \frac{1}{4} = 0,25 \quad (25\%)$$

$$b) W = Q_c - |Q_f| = (2 \times 10^3 \text{ J}) - (1,5 \times 10^3 \text{ J}) = 0,5 \times 10^3 \text{ J}$$

$$c) P = W \cdot \frac{2000}{60 \text{ s}} = (0,5 \times 10^3 \text{ J}) \cdot \frac{2 \times 10^3}{0,6 \times 10^2 \text{ s}} = 1,6667 \times 10^4 \text{ W} = 16,667 \text{ KW}$$

Trasformazioni reversibili e irreversibili

Una trasformazione è REVERSIBILE se il cammino seguito dalle sostanze durante la trasformazione può essere percorso esattamente anche nel verso opposto; ogni punto del cammino è uno stato di equilibrio per il sistema, cioè è uno stato in cui tutti i parametri di stato sono esattamente determinati.

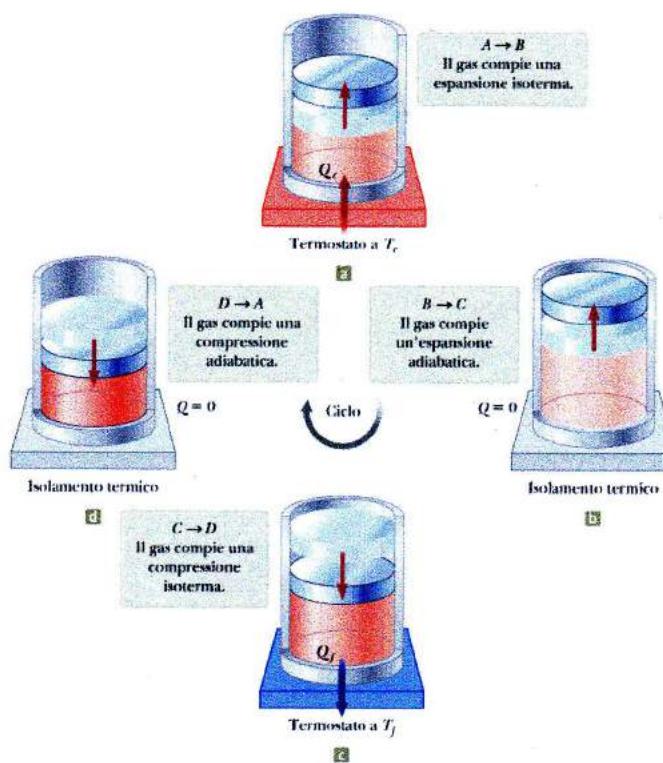
Se questo non si verifica, la trasformazione è IRREVERSIBILE, come in alcuni esempi già considerati.

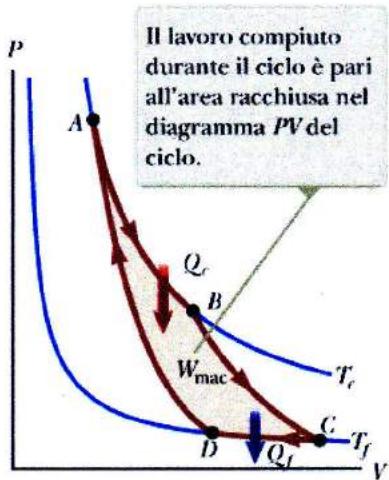
[Una trasformazione che avviene molto lentamente si può considerare reversibile; un esempio è una compressione isotermica lenta.]

Macchina di Carnot

Sadi Carnot nel 1824 descrisse una macchina termica ideale operante tra due termostati con un ciclo reversibile (ciclo di CARNOT). Vedremo poi che il rendimento del ciclo di Carnot e' il piu' elevato possibile per una sostanza che opera tra due temperature finite; detto in altri termini, il lavoro svolto da una sostanza sottoposta a un ciclo di Carnot e' il massimo possibile che si puo' realizzare per una data quantita' di energia fornita alle sostanze del termostato e temperature piu' elevate.

Sceglieremo come sostanza un gas perfetto contenuto in un cilindro con pistone mobile. Il ciclo si svolge in 4 fasi, schematizzate nelle figure qui sotto:





Le figure qui a fianco rappresenta il ciclo di Carnot nel diagramma di Clapeyron.

$A \rightarrow B$: isoterma e $T = T_c$

$B \rightarrow C$: adiabatica quasi-stetica

$C \rightarrow D$: isoterma e $T = T_f$

$D \rightarrow A$: adiabatica quasi-stetica

1) Trasformazione isoterma $A \rightarrow B$ e $T = T_c$.

Risulta $Q_{A \rightarrow B} = W_{A \rightarrow B} = nR T_c \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) > 0$ (pag. 15 e 19 del capitolo precedente)

$$\Delta E_{int, A \rightarrow B} = 0$$

2) Trasformazione adiabatica quasi-stetica $B \rightarrow C$

Risulta $Q_{B \rightarrow C} = 0$, e $W_{B \rightarrow C} = -\Delta E_{int, B \rightarrow C} = nC_V (T_c - T_f) < 0$

3) Trasformazione isoterma $C \rightarrow D$ e $T = T_f$.

Risulta $Q_{C \rightarrow D} = W_{C \rightarrow D} = nR T_f \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) = -nR T_f \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right) < 0$

$$\Delta E_{int, C \rightarrow D} = 0$$

4) Trasformazione adiabatica quasi-stetica $D \rightarrow A$

Risulta $Q_{D \rightarrow A} = 0$, e $W_{D \rightarrow A} = -\Delta E_{int, D \rightarrow A} = nC_V (T_f - T_c) =$

$$= -nC_V (T_c - T_f) < 0$$

Lungo una trasformazione adiabatica quasi-statica risulta
 $T V^{\gamma-1} = \text{costante}$, per cui poniamo subito:

$$T_f V_c^{\gamma-1} = T_c V_B^{\gamma-1} \quad (\text{trasformazione } B \rightarrow C)$$

$$T_f V_D^{\gamma-1} = T_c V_A^{\gamma-1} \quad (\text{trasformazione } D \rightarrow A)$$

Dividendo membro a membro queste due equazioni ottieniamo:

$$\left(\frac{V_c}{V_D}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1}, \quad \text{e quindi risulta} \quad \frac{V_c}{V_D} = \frac{V_B}{V_A}$$

Dunque ottieniamo:

$$Q_{A \rightarrow B} = Q_c = n R T_c \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right); \quad Q_{C \rightarrow D} = Q_f = -n R T_f \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

Dunque, in definitiva, il rendimento del ciclo di Carnot è:

$$\boxed{\eta_C = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}}$$

- Poiché η_C dipende solo da T_c e da T_f , tutte le macchine di Carnot che lavorano tra due temperature finite hanno lo stesso rendimento.

Carnot che lavorano tra due temperature finite hanno lo stesso rendimento.

- Il rendimento di un ciclo di Carnot puo' essere nullo solo se $T_f = T_c$
- Il rendimento di un ciclo di Carnot puo' essere uguale a 1 solo se $T_f = 0 \text{ K}$.

Come vedremo più avanti, lo zero assoluto non può mai essere raggiunto, per cui il rendimento di un ciclo di Carnot non può mai essere uguale a 1.

Per maximizzare il rendimento di una macchina termica, quindi, occorre far funzionare la macchina tra le temperature T_f e T_c , con $T_f \ll T_c$.

Osserviamo infine che le macchine termiche reali sono meno efficienti di una macchina di Carnot in quanto lavorano rapidamente, e quindi in modo irreversibile; inoltre gli effetti presenti nella macchina contribuiscono a diminuire ulteriormente il rendimento.

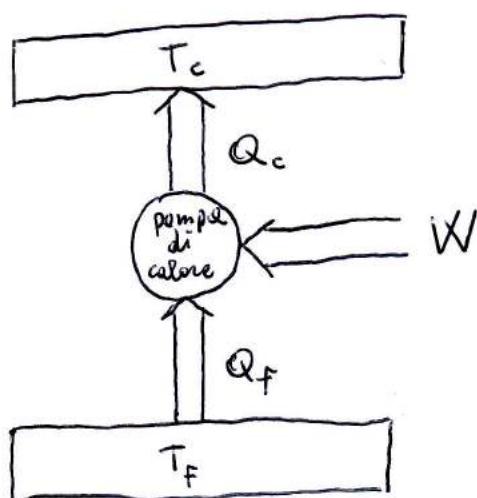
Esempio 2

Una macchina a vapore ha un bollitore che opera a $T_c = 500\text{ K}$. L'energia estratta dalla combustione del carburante trasforma l'acqua in vapore, e il vapore fa poi funzionare il pistone. La temperatura del termostato freddo è quella dell'aria esterna, circa $T_f = 300\text{ K}$. Quel è il massimo rendimento di questa macchina a vapore?

$$\eta_c = 1 - \frac{T_f}{T_c} = 1 - \frac{300\text{ K}}{500\text{ K}} = 1 - \frac{3}{5} = \frac{2}{5} = 0,4$$

Pompe di calore e frigoriferi

Per poter trasferire calore da un termostato freddo a un termostato caldo e' necessario immettere energie aggiuntive nel sistema. In questa maniera si realizza una POMPA DI CALORE o FRIGORIFERO. Si tratta, schematicamente, di una macchina termica che lavora "al contrario"; si ottiene dello schema di



prof. ③ invertendo i versi di tutti i trasferimenti di energia.

In questo schema l'energia fornita al sistema e' considerata come "lavoro applicato al sistema"; in pratica le pompe di calore fun-

zionano grazie all'elettricità, e in realtà nel sistema viene immessa potenza elettrica; il lavoro viene svolto sul fluido refrigerante da un pistone collegato a un compressore azionato elettricamente. Ma questi dettagli tecnici non modificano l'impostazione del ragionamento qui esposto.

Pompa di calore utilizzata per riscaldamento ambientale: un fluido circolante nella pompa assorbe calore dell'aria esterna alla casa (termostato freddo) e lo trasferisce all'interno dell'edificio (termostato caldo). Il fluido, quando si trova nelle serpentine esterne, e' vapore a bassa pressione, e in questo modo puo' assorbire calore dall'esterno; questo gas viene poi compreso e riscaldato in modo praticamente adiabatico, quindi viene immesso nell'unite' intema all'edificio dove condensa allo ⑪

stato liquido e cede l'energia immagazzinata.

Pompe di calore usate per condizionamento ambientale: stivola il "termostato freddo" è l'interno delle case, e il "termostato caldo" è l'esterno, ma lo schema di funzionamento è lo stesso.

L'efficienza di una pompa di calore viene quantificata tramite il COEFFICIENTE DI PRESTAZIONE (COP).

In "modalità riscaldamento" il COP è definito dal rapporto fra l'energia trasferita al termostato caldo e il lavoro necessario per eseguire questo trasferimento:

$$\text{COP} \text{ (pompa di calore)} = \frac{|Q_c|}{|W|}$$

Ad esempio, se la temperatura all'esterno delle case è -4°C (269,15 K), allora il COP di una pompa di calore è circa 4. Attenzione, però: quanto più diminuisce la temperatura esterna, tanto più difficile risultano estreme energie dell'aria esterna, con conseguente diminuzione del COP.

Una pompa di calore ideale è realizzata mediante un ciclo di Carnot inverso, ed è la pompa di calore con il massimo COP tra tutte le pompe di calore funzionanti tra due temperature finite. Risulta, per le pompe di calore di Carnot:

$$\text{COP}_c \text{ (pompa di calore)} = \frac{1}{1 - \frac{T_f}{T_c}} = \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

Un frigorifero somiglia in tantissimi aspetti a una pompa di calore usata per condizionamento ambientale. Nel caso del frigorifero, l'interno del frigorifero ("termostato" freddo) viene ulteriormente raffreddato (o mantenuto a temperatura bassa costante) pompando energie verso l'esterno esterne più calde (termostato caldo); durante il funzionamento, un frigorifero sottrae una quantità di calore $|Q_f|$ dal suo interno mentre il suo motore compie un lavoro W . Il COP di un frigorifero o di una pompa di calore usata in modalità condizionamento è così definito:

$$\boxed{\text{COP}(\text{frigorifero}) = \frac{|Q_f|}{|W|}}$$

Un buon frigorifero ha un COP circa $5 \div 6$.

Il COP minimo, finché T_c e T_f , è quello di un frigorifero operante tramite un ciclo di Carnot inverso:

$$\boxed{\text{COP}_c(\text{frigorifero}) = \frac{T_f}{T_c - T_f}}$$

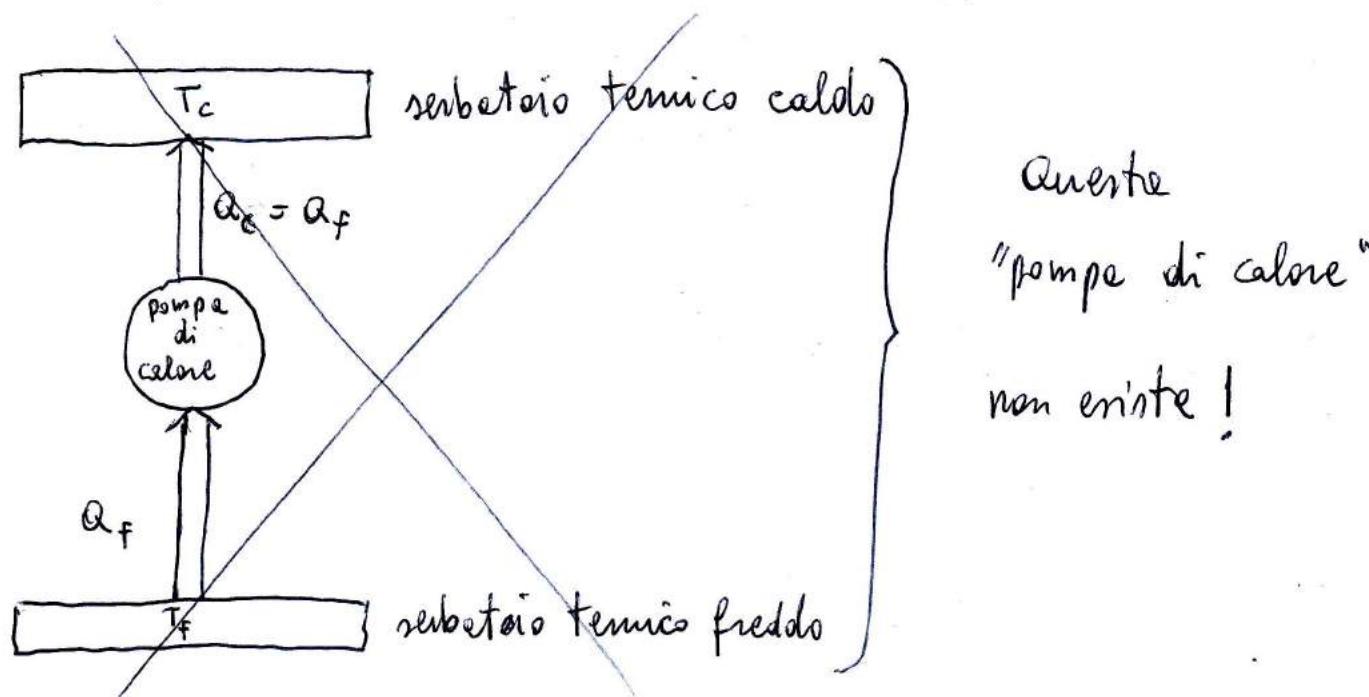
Quando T_c tende a T_f da sopra, COP_c tende a $+\infty$, ma di fatto il $\text{COP}(\text{frigorifero})$ di un dispositivo reale è limitato al di sotto di 10 in ogni caso a causa delle basse temperature delle serpentine di raffreddamento e delle elevate temperature del compressore, per cui il limite $T_c \rightarrow T_f^+$ non è praticabile.

Enunciato alternativo del secondo principio

Abbiamo già accennato al fatto che, spontaneamente, quando due corpi a diverse temperature si trovano in contatto termico, c'è sempre ~~un~~ trasferimento di una certa quantità di calore dal corpo più caldo a quello più freddo, mentre il processo opposto non si verifica mai: le trasformazioni reali seguono una direzione preferenziale.

Per questo, il secondo principio delle termodinamiche può essere enunciato anche nel modo seguente.

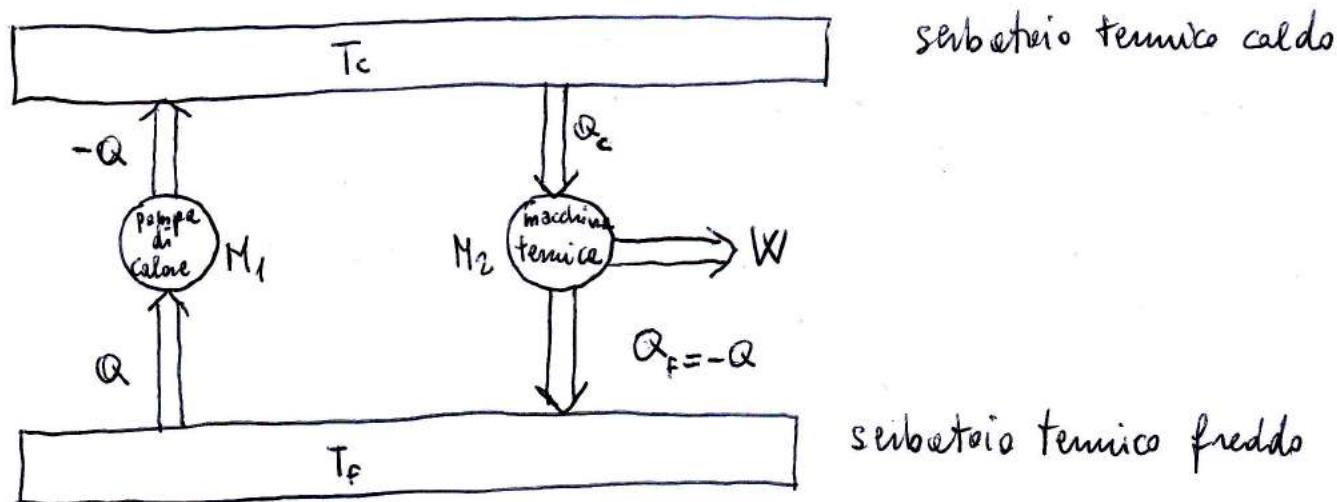
[Secondo principio delle termodinamiche (ENUNCIATO DI CLAVSIUS):
è impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia il trasferimento di un quantitativo di calore da una sorgente fredda a una sorgente calda.]



I due enunciati del secondo principio delle termodinamica sono tra loro equivalenti, come dimostriamo di seguito.

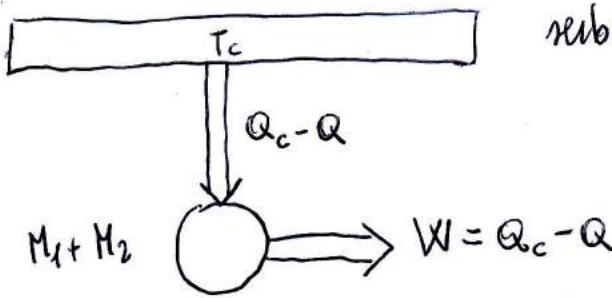
a) L'enunciato di Kelvin implica l'enunciato di Clausius.

Dimostrazione. Supponiamo che l'enunciato di Clausius sia falso. Allora potremmo realizzare una "pompa di calore" che a ogni ciclo trasferisce una data quantità di calore $Q > 0$ da un serbatoio termico freddo a temperatura T_f a un serbatoio termico caldo a temperatura $T_c > T_f$.



Ricominciamo quindi "affiancare" alla "pompa di calore" una macchina termica che, assorbendo a ogni ciclo una quantità di calore Q_c dal serbatoio termico caldo, produce lavoro e cede al serbatoio termico freddo una quantità di calore in valore assoluto uguale a Q_f (è sempre possibile regolare il ciclo delle macchine termiche in modo che risulti $Q_f = -Q$).

Il sistema costituito dalla combinazione delle "pompe di calore" e delle macchine termica descritte qui sopra produce il seguente processo:

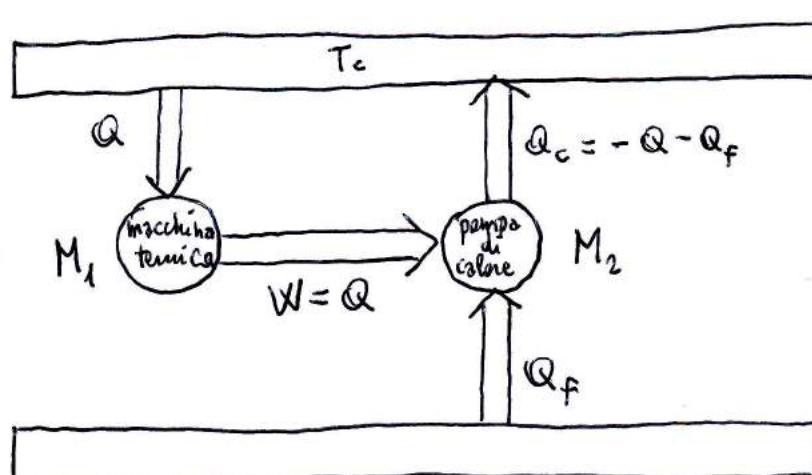


serbatoio termico freddo

La "macchina termica" risultante dalla combinazione di una "pompa di calore" che viola l'enunciato di Clausius e di una macchina termica opportunamente regolata da' come risultato una macchina termica che viola l'enunciato di Kelvin-Planck. Dunque, se l'enunciato di Kelvin-Planck e' vero, deve essere vero anche l'enunciato di Clausius.

b) L'enunciato di Clausius implica l'enunciato di Kelvin-Planck.

Dimostrazione. Supponiamo che l'enunciato di Kelvin-Planck sia falso. Allora possiamo realizzare una "macchina termica" che a ogni ciclo converte interamente in lavoro tutto il calore $Q > 0$ erogato dal serbatoio caldo alla temperatura T_c .

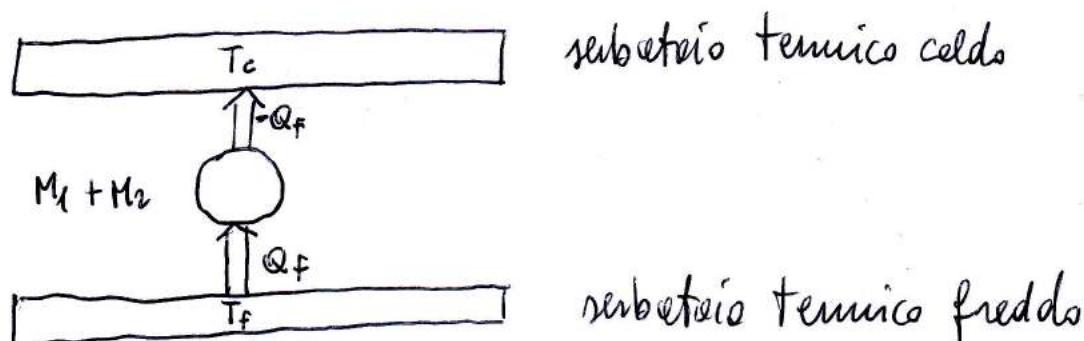


serbatoio termico caldo

serbatoio termico freddo

Poniamo quindi "affacciare" alla "macchina termica" una pompa di calore che utilizzi, per il suo funzionamento, esattamente il lavoro prodotto dalla "macchina termica" per estrarre una quantità di calore $Q_f > 0$ da un serbatoio termico a temperatura $T_f < T_c$, cedendo una quantità di calore Q_c al serbatoio caldo a temperatura T_c .

Il sistema costituito dalla combinazione delle "macchine termiche" e delle pompe di calore descritte qui sopra produce il seguente processo:



La "pompa di calore" risultante dalla combinazione di una "macchina termica" che viola l'enunciato di Kelvin-Planck e di una pompa di calore opportunamente regolata deve comunque risultare una "pompa di calore" che viola l'enunciato di Clausius. Dunque, se l'enunciato di Clausius è vero, deve essere vero anche l'enunciato di Kelvin-Planck.

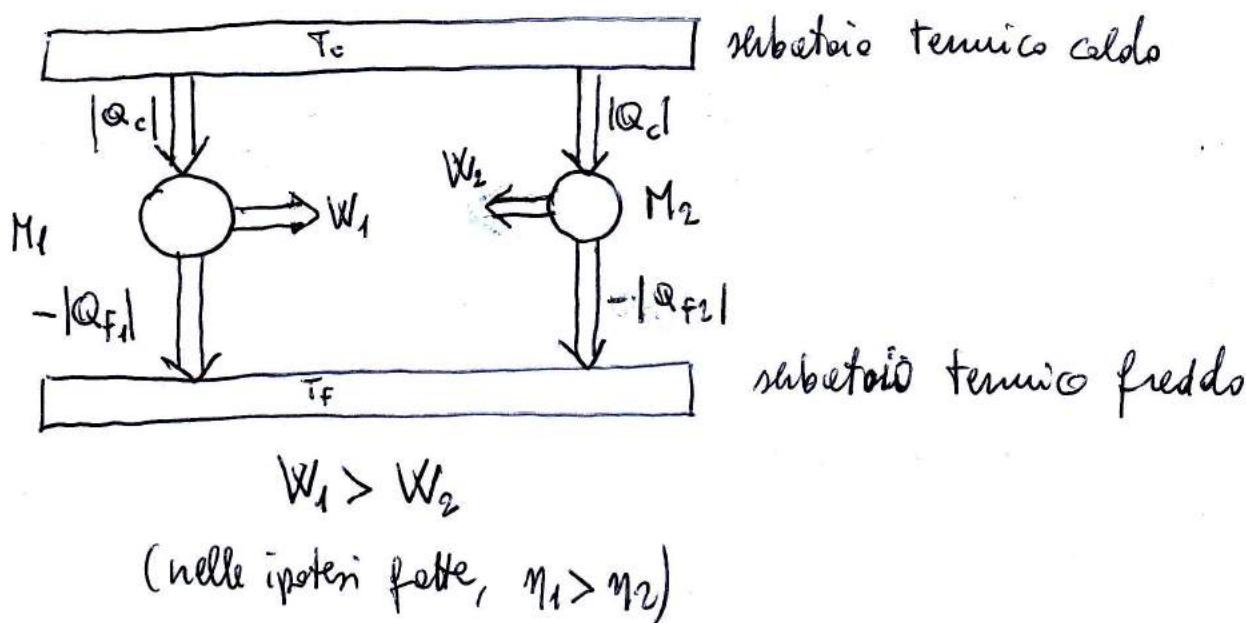
Teorema di Carnot

E' una delle prime fondamentale conseguenze del secondo principio delle termodinamiche.

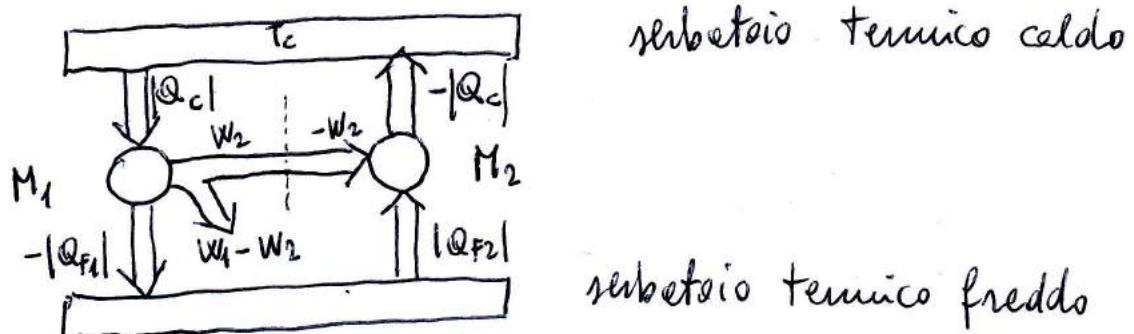
Tutte le macchine termiche reversibili che lavorano tra due stessi serbatoi termici e temperature T_f e T_c hanno uguali rendimenti; qualunque altra macchina termica irreversibile che lavori tra le due stesse temperature ha rendimenti inferiori.

Anche questo teorema si dimostra per oscurto.

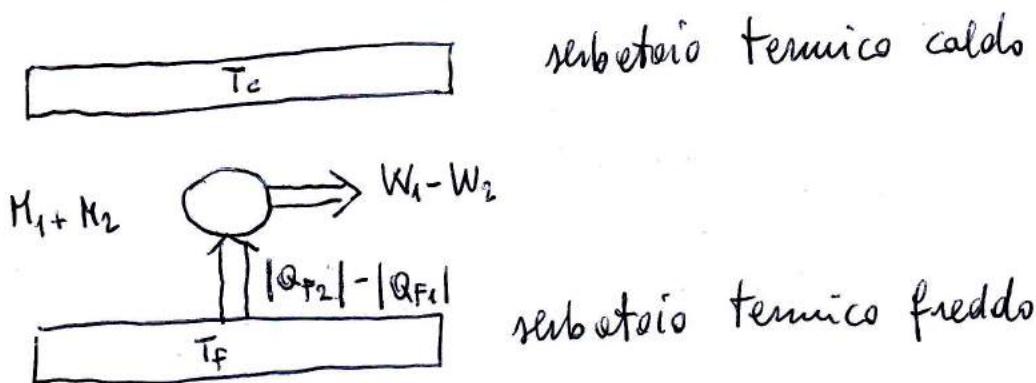
Sia M_1 una macchina termica generica, e M_2 una macchina termica reversibile. Supponiamo per oscurto che risulti $\eta_1 > \eta_2$: ciò significa che, a parità delle quantità di calore Q_c prelevate dal serbatoio termico caldo, la macchina M_1 produce un lavoro $W_1 > W_2$:



Ma poiché la macchina termica M_2 è reversibile, può funzionare come pompa di calore, assorbiendo un lavoro $-W_2$, cedendo alla serpente calda una quantità di calore $-|Q_C|$ e assorbendo una quantità di calore $|Q_{F2}|$ dalla serpente fredda; se funziona in combinazione con la macchina termica M_1 , da cui prende il lavoro che scommette, ottiene il seguente schema:



Il riferimento così combinato produce il seguente processo:



Ma per il primo principio delle termodinamiche risulta:

$$|Q_C| - |Q_{F1}| = W_1 \quad \text{per la macchina termica } M_1 \text{ (un ciclo)}$$

$$|Q_{F2}| - |Q_C| = -W_2 \quad \text{per la pompa di calore } M_2 \text{ (un ciclo)}$$

Sommendo membro a membro ottieniamo:

$$W_1 - W_2 = |Q_{F2}| - |Q_{F1}| > 0$$

Pertanto, l'ipotesi $\eta_1 > \eta_2$ ha portato a realizzare una "macchina termica" che converte interamente in lavoro le quantità di calore prelevate da un unico serbatoio termico. Ma questo contraddice l'enunciato di Kelvin-Planck del secondo principio delle termodinamiche, il che è assurdo.

Dunque, deve necessariamente risultare $\eta_1 \leq \eta_2$.

Risulta ovviamente $\eta_1 = \eta_2$ se anche M_1 è una macchina termica reversibile.

Potremo quindi concludere che, siccome la macchina di Carnot è una macchina termica reversibile che opera tra due serbatoi termici alle temperature T_f e T_c , e il suo rendimento è

$$M_c = 1 - \frac{T_f}{T_c},$$

cioè significa che η_c è il massimo rendimento possibile per una macchina termica operante tra le temperature T_f e T_c : $\eta \leq \eta_c$

In maniera del tutto simile si dimostra che tutte le pompe di calore reversibili che lavorano tra due stessi serbatoi termici a temperature T_f e T_c hanno uguale coefficiente di prestazione; qualiasi altra pompa di calore irreversibile che lavori tra le due stesse temperature ha coefficiente di prestazione inferiore:

$$COP \leq \frac{T_f}{T_c - T_f} = (COP)_c$$

Entropia

Il principio zero delle termodinamica ha permesso di introdurre il concetto di "temperatura".

Il primo principio delle termodinamica ha permesso di introdurre il concetto di "energia interna".

Vediamo quali eventuali altre funzioni di stato possono essere introdotte a partire del secondo principio delle termodinamica.

Consideriamo una macchina di Carnot. In tale macchina abbiamo visto che vale l'uguaglianza

$$1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}, \text{ da cui riceviamo:}$$

$$\boxed{\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} = 0}$$

, relazione vera per una macchina termica reversibile che opera tra due termostati.

Nel caso di una macchina termica generica che opera tra due termostati, risulta in generale $\eta \leq \eta_C$, cioè

$$1 + \frac{Q_f}{Q_c} \leq 1 - \frac{T_f}{T_c}, \text{ cioè:}$$

$$\boxed{\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0}$$

Finora la definizione operativa di temperatura e' stata data in relazione al termometro a gas perfetto, per cui non risultate valide quando la temperatura stessa scende al di sotto del punto di condensazione del gas. L'uguaglianza scritta e' pag. (21), tuttavia, ci consente di estendere la definizione di temperatura anche a condizioni finiche in cui non esistono i gas perfetti. Sceglia la temperatura di riferimento T_c di un certo serbatoio termico, ad es. il punto triplo dell'acqua con $T_c = 273,16 \text{ K}$, e' possibile definire la temperatura T di un altro corpo nel modo seguente:

$$T = T_c \frac{|Q|}{|Q_c|}$$

(TEMPERATURA TERMODINAMICA ASSOLUTA)

dove $|Q|$ e $|Q_c|$ sono le quantita' di calore (in valore assoluto) che vengono scambiati con il serbatoio termico e il corpo da una qualunque macchina termica ciclica reversibile operante tra le due sorgenti. La temperatura termodinamica assoluta così definita coincide con quelle date del termometro a gas perfetto a temperature per cui il termometro a gas perfetto puo' essere utilizzato. Con queste definizioni si possono misurare temperature inferiori a 10^{-3} K in proximita' dello zero assoluto.

Dalle formule scritte sopra deduciamo che per $T = 0 \text{ K}$ risulta $Q = 0$. Dunque, si dice ZERO ASSOLUTO la temperatura elle quale una trasformazione isotermica reversibile si volge sullo scambio di calore, coincidendo quindi con una adiabatica reversibile.

Una conseguenza dello studio fatto sulle macchine di Carnot e del teorema di Carnot è quindi la seguente:

[non è possibile raggiungere le temperature $T_0 = 0 \text{ K}$ tramite un numero finito di trasformazioni termodinamiche]

In fatti, avendo a disposizione un frigorifero reale in grado di far diminuire a ogni ciclo le temperature al suo interno di un fattore $|Q_f|/|Q_c|$, il frigorifero non potrà mai raggiungere lo zero assoluto con un numero finito di cicli. Infatti

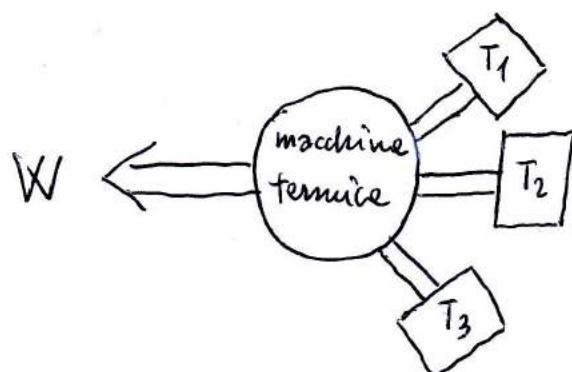
$$\text{COP}_{\text{reale}} = \frac{|Q_f|}{|Q_c| - |Q_f|} < \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

Questo implica $\frac{|Q_f|}{|Q_c|} < \frac{T_f}{T_c}$, che è impossibile se

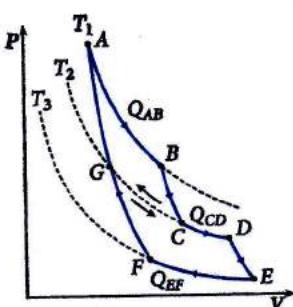
$$T_f = 0.$$

—————/

Supponiamo adesso di avere una macchina termica il cui fluido sia un gas perfetto, e che può scambiare calore con tre serpenti, alle temperature T_1 , T_2 e T_3 .



Supponiamo che il ciclo sia rappresentato da una sequenza reversibile di trasformazioni isoterme e adiabatiche, come mostrato nel diagramma di Clepeyron qui sotto; il ciclo ABCDEFGA si può decomporre in due cicli di Carnot reversibili;



ABC GA (che opera tra T_1 e T_2), e GDE FG (che opera tra T_2 e T_3). Le trasformazioni BC, DE, FG, GA sono adiabatiche reversibili.

• Ciclo ABCGA: $\frac{Q_{AB}}{T_1} + \frac{Q_{CG}}{T_2} = 0$, cioè

$$\frac{Q_{AB}}{T_1} = -\frac{Q_{CG}}{T_2} \quad (1)$$

• Ciclo GDEFG: $\frac{Q_{GC} + Q_{CD}}{T_2} + \frac{Q_{EF}}{T_3} = 0$, cioè

$$\frac{Q_{GC}}{T_2} + \frac{Q_{CD}}{T_2} + \frac{Q_{EF}}{T_3} = 0 \quad (2)$$

Inoltre risulta: $\frac{Q_{GC}}{T_2} = -\frac{Q_{CG}}{T_2} = \frac{Q_{AB}}{T_1}$ (da (1)), per cui

l'equazione (2) diventa:

$$\frac{Q_{AB}}{T_1} + \frac{Q_{CD}}{T_2} + \frac{Q_{EF}}{T_3} = 0, \text{ cioè } \sum_{i=1}^3 \left(\frac{Q_i}{T_i} \right) = 0, \text{ dove}$$

Q_i è la quantità di calore scambiata dalla macchina termitica con la sorgente alla temperatura T_i ($i=1,2,3$).

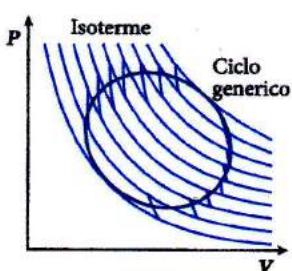
Nel caso in cui il ciclo sia irreversibile, in almeno una delle trasformazioni che lo compongono, occorrerà sostituire il segno = con il segno < nell'equazione (1) oppure nell'equazione (2), o in entrambe; in questo caso risulta, chiaramente:

$$\sum_{i=1}^3 \left(\frac{Q_i}{T_i} \right) < 0$$

Nel caso in cui un ciclo operi con un qualunque numero di sorgenti alle temperature T_i ($i=1, 2, \dots, n$), scambiando con ciascuna di esse le quantità di calore Q_i , si dimostra allo stesso modo che risulta, in generale:

$$\boxed{\sum_{i=s}^m \left(\frac{Q_i}{T_i} \right) \leq 0} \quad (3)$$

DISUGUAGLIANZA
di
CLAUSIUS (a)



Come mostrato nelle figure qui a fianco, infatti, un ciclo reversibile generico può essere approssimato con precisione arbitrariamente grande con un insieme di cicli di Carnot operanti con sorgenti a temperature molto vicine tra loro.

Al limite, se le temperature delle sorgenti varia con continuità, e se indichiamo con δQ la quantità di calore elementare che nel ciclo viene scambiata con la sorgente a temperatura T , la (3) diventa:

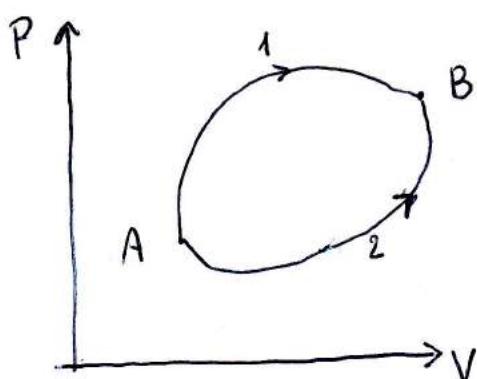
$$\boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0}$$

DISUGUAGLIANZA
di
CLAUSIUS (b)

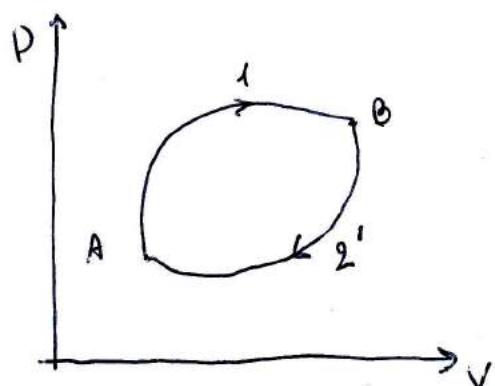
Il simbolo \oint indica un integrale su un ciclo.

Nel caso particolare in cui il ciclo sia reversibile, risulta

$$\oint_{(REV)} \frac{\delta Q}{T} = 0$$



Sicuro che A e B due stati qualunque di un sistema termodinamico, e poniamo che A e B mediante due trasformazioni reversibili, come mostrato qui a fianco.



Poiché le trasformazione 2 è reversibile, può essere percorso in senso inverso (e lo indichiamo con 2', vedi schema a fianco).

La successione dei percorsi 1 e 2' forma un ciclo chiuso nel diagramma di Clapeyron, e poiché è un ciclo reversibile risulta:

$$\oint_{(REV)} \frac{\delta Q}{T} = \left(\int_{A (REV)}^B \frac{\delta Q}{T} \right)_1 + \left(\int_{B (REV)}^A \frac{\delta Q}{T} \right)_{2'} = 0$$

Ma, poiché $\left(\int_{B (REV)}^A \frac{\delta Q}{T} \right)_{2'} = - \left(\int_{A (REV)}^B \frac{\delta Q}{T} \right)_2$, otteniamo

$$\left(\int_{A (REV)}^B \frac{\delta Q}{T} \right)_1 = \left(\int_{A (REV)}^B \frac{\delta Q}{T} \right)_2$$

Poiché le scelte delle due trasformazioni reversibili che collegano gli stati A e B è arbitraria, concludiamo che l'integrale

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T}, \quad \text{calcolato tra gli stati A e B}$$

lungo una trasformazione reversibile, non dipende dal cammino reversibile scelto per andare da A a B, e

differenze di $\int_A^B \delta Q$ che già sapevamo essere dipendente

dal cammino scelto. Pertanto esiste una funzione S, dipendente solo dai parametri di stato (quindi è una funzione di stato) tale che

$$\boxed{\int_A^B \frac{\delta Q}{T} = S_B - S_A}$$

(ragionamento analogo a quello fatto nell'approccio classico al primo principio della termodinamica)

La funzione S è detta ENTRPIA del sistema termodynamico considerato. Chiaramente, esattamente come nel caso dell'energia potenziale, l'entropia è definita e meno di una costante additiva arbitraria.

Dunque, per calcolare la variazione di entropia tra due stati assegnati basta semplicemente scegliere una qualunque trasformazione reversibile che connette i due stati ed eseguire il calcolo.

Esempio 3

Calcolare la variazione di entropia in una espansione libera di n moli di gas perfetto, in cui il volume occupato dal gas non doppie rispetto al volume iniziale.

Supponiamo che nell'espansione libera di un gas perfetto l'energia interna del gas non varia, per cui non varia neppure la temperatura del gas.

Dunque, se i parametri di stato iniziali sono p_i, V_i, T_i , i parametri di stato finali sono

$$P_f = \frac{nRT}{V_f} = \frac{nRT}{2V_i} = \frac{1}{2} p_i$$

$$V_f = 2V_i$$

$$T_f = T_i = T$$

Poiché $P_f V_f = \frac{1}{2} p_i \cdot 2V_i = p_i V_i$, il cammino reversibile più semplice che connette lo stato iniziale e lo stato finale è una trasformazione isotermica. Per il primo principio delle termodinamiche, la quantità di calore ΔQ scambiata dal gas perfetto con la sorgente a temperatura T è:

$\Delta Q = \Delta W = p \Delta V$ (essendo $\Delta E_{int} = 0$ in una trasformazione isotermica). Poiché $p = \frac{nRT}{V}$, risulta

$$\frac{\Delta Q}{T} = \frac{1}{T} \cdot \frac{nRT}{V} \Delta V = \frac{nR}{V} \Delta V$$

Dunque, suddividendo l'intervallo tra V_i e V_f in tanti piccoli intervalli di larghezze ΔV , la variazione di entropia diventa:

$$\Delta S = \sum_i \frac{\Delta Q_i}{T} = \sum_i \frac{nR}{V_i} \Delta V, \quad \text{e per } \Delta V \rightarrow 0 \text{ otteniamo:}$$

$$\boxed{\Delta S = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln \left(\frac{2V_i}{V_i} \right) = nR \ln 2}$$

Esempio 4

Calcolare la variazione di entropia associata al trasferimento di una quantità di calore $|Q|$ da una sorgente a temperatura T_c a una sorgente a temperatura T_f ($T_c > T_f$)



In questo caso la variazione di entropia complessiva è data dalla somma delle variazioni di entropia di ciascuna delle sorgenti. Per la sorgente calda risultate

$$\Delta S_c = -\frac{|Q|}{T_c}, \quad \text{in quanto la sorgente calda cede la}$$

quantità di calore $-|Q|$ alla temperatura costante T_c ;

per la sorgente fredda risultate

$$\Delta S_f = \frac{|Q|}{T_f}, \quad \text{in quanto la sorgente fredda assorbe la}$$

quantità di calore $|Q|$ alla temperatura costante T_f .

Nel complesso risultate quindi

$$\boxed{\Delta S = \Delta S_c + \Delta S_f = |Q| \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c} \right)} \quad (29)$$

Esempio 5

Una sostanza solida con un calore latente di fusione L_f fonde alla temperatura T_f . Calcolare la variazione di entropia quando una massa m di questa sostanza fonda.

$$\text{Risulta } \Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$$

Dato che durante la fusione la temperatura delle sostanze resta costante, calcoliamo l'integrale fissando $T = T_f$:

$$\Delta S = \frac{1}{T_f} \int \delta Q = \frac{1}{T_f} \Delta Q, \text{ dove } \Delta Q \text{ e' la quantita'}$$

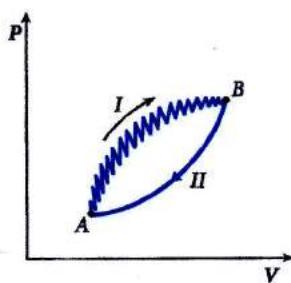
di calore scambiata dalle sostanze con l'esterno durante il processo di fusione. Poiché nella fusione le sostanze assorbe il processo di fusione. Poiché nella fusione le sostanze assorbe calore, risulta $\Delta Q > 0$, e inoltre, nella trasformazione di fase, risulta $\Delta Q = m L_f$. Allora la variazione di entropia e'

$$\boxed{\Delta S = \frac{m L_f}{T_f} > 0}$$

Esempio 6

Una trasformazione adiabatica reversibile e' tale che $Q_{>0}$ durante tale trasformazione. Dunque, in una trasformazione adiabatica reversibile risulta $\Delta S = 0$; e' una trasformazione isentropica.

Entropia e secondo principio delle termodinamica



Consideriamo una qualunque trasformazione I di un sistema termodinamico che porta il sistema da uno stato A a uno stato B. Quindi riportiamo il sistema allo stato iniziale A per mezzo di una trasformazione reversibile II.

Per l'intero ciclo ovviamente risulta:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 ; \text{ ma e' } \oint \frac{\delta Q}{T} = \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_I + \left(\int_B^A \frac{\delta Q}{T} \right)_{II}$$

Per il solo processo reversibile II, tuttavia, risulta:

$$\left(\int_B^A \frac{\delta Q}{T} \right)_{II} = S_A - S_B \quad (\text{vedi pag. 27}) , \text{ per cui ottieniamo:}$$

$$\boxed{\left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_I \leq S_B - S_A}$$

Questa relazione dice che l'integrale al primo membro (INTEGRALE DI CLAUSIUS) e' sempre minore o uguale rispetto alla variazione di entropia del sistema tra lo stato iniziale e finale della trasformazione; l'affermazione vale solo se il cammino e' reversibile.

[In particolare, se la trasformazione I e' adiabatica l'integrale al primo membro e' nullo, e risulta $S_B - S_A \geq 0$.]

Dunque vediamo le seguenti affermazioni:

- 1) Se un sistema qualunque subisce una trasformazione adiabatica che lo porta da uno stato A a uno stato B, l'entropia dello stato finale B è maggiore o uguale rispetto all'entropia dello stato iniziale A (e uguale solo se la trasformazione è reversibile);
- 2) In particolare, questo è vero per i sistemi isolati: in qualunque trasformazione spontanea di qualunque sistema termodinamico isolato l'entropia totale del sistema non può diminuire;
- 3) Poiché l'insieme di un sistema e delle sorgenti con cui scambia calore (se esse interagiscono solo con quel sistema) è un sistema isolato, in qualunque trasformazione la somma dell'entropia del sistema e dell'entropia delle sue sorgenti non può diminuire.
- 4) Come estrema conseguenza di quanto appena visto, posiamo affermare che l'entropia dell'intero Universo non può diminuire.

[Queste considerazioni sono un altro modo di enunciare il secondo principio della termodinamica.]

[Concludiamo osservando che in una sotto-parte di un dato sistema (sotto-parte che interagisce con il resto del sistema) non può esserci una diminuzione di entropia, ma in ogni caso l'entropia totale di un sistema isolato non potrà diminuire mai.]

Interpretazione statistica dell'entropia

Probabilità e disordine

Il secondo principio delle termoidinamica fornisce una regola evolutiva per i sistemi isolati (in cui dunque l'energia totale è costante): tali sistemi necessariamente evolvono verso la configurazione di massima entropia compatibile con il valore dell'energia totale del sistema.

Vedremo che, dal punto di vista statistico, questo equivale a dire che ogni sistema isolato tende spontaneamente a evolversi verso la configurazione che quale corrisponde (per energie totali finite) il "massimo disordine possibile".

Esempi: se mescoliamo bene un mezzo di carte, non accade mai che, dopo il mescolamento, le carte siano ordinate con i simboli ripetuti e, all'interno di ciascun simbolo, in ordine crescente; se lasciamo dei fogli sparsi sulle scrivanie e facciamo penare una corrente d'aria nelle stanze, quasi certamente troveremo poi i fogli sparpagliati per tutta la stanza, e non sovrapposti ordinatamente sul tavolo in un'unica risma; se prendiamo due recipienti collegati, uno con pelli nere e uno contenente pelli blu, e agitiamo il tutto, vedremo che le pelli si mescoleranno nei due recipienti, e non accade mai che, continuando a mescolare, le pelli dei due colori si separeranno nuovamente (quelle blu tutte in un recipiente e quelle nere tutte nell'altro recipiente).

In ognuno degli esempi esposti, il sistema considerato evolve verso il "disordine", non verso l'"ordine", dove con le parole "ordine" si intende una configurazione ben precisa dello stato del sistema. Dunque, l'"ordine" rappresenta una configurazione particolare di uno del sistema.

Un mazzo di 52 carte può essere ordinato in $52!$ possibili diverse sequenze ($\sim 0,8 \times 10^{68}$); fra tutte queste sequenze, una sola corrisponde all'"ordine" (le sequenze in cui tutti i simboli sono ripetuti, per ciascun simbolo, le carte sono disposte in ordine crescente).

Nel caso dei fogli di carte nelle scivarie, una sola disposizione è "ordinata" (le righe sovrapposte nelle scivarie), mentre esistono infiniti altri modi in cui i fogli sono sparpagliati per le stanze (disordine).

Consideriamo il caso dei due contenitori collegati, con le pelli rosse e blu; questo sistema presenta similitudini con il caso di un gas perfetto costituito da molte molecole. Lo stato in cui tutte le pelli rosse si trovano in uno dei due recipienti e tutte le pelli rosse si trovano nell'altro recipiente è solo uno dei possibili modi in cui le pelli possono essere suddivise tra i due recipienti egualmente. Sia N il numero totale di pelli (N pari), con che $\frac{N}{2}$ pelli sono blu e $\frac{N}{2}$ pelli sono rosse. A questo punto estraiamo $\frac{N}{2}$ pelli dall'intero campione di N pelli, e disponiamole in uno dei due recipienti (le rimanenti $\frac{N}{2}$ pelli automaticamente verranno nell'altro recipiente).

Il numero di possibili combinazioni di $\frac{N}{2}$ oggetti estratti da un campione di N oggetti e' $\binom{N}{N/2} = \frac{N!}{(\frac{N}{2})! (\frac{N}{2})!}$

per N grande si puo utilizzare l'APPROXIMAZIONE DI STIRLING:

$$N! \sim \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N, \quad \left(\frac{N}{2}\right)! \sim \sqrt{2\pi \frac{N}{2}} \left(\frac{N/2}{e}\right)^{N/2} = \sqrt{\pi N} \left(\frac{N}{2e}\right)^{N/2},$$

per cui $\binom{N}{N/2} \sim \sqrt{\frac{2}{\pi N}} 2^N$

Nel caso di un sistema termodinamico N e' dell'ordine del numero di Avogadro N_A , per cui $\binom{N}{N/2}$ diventa un numero

enorme, per cui la probabilita' di ottenere una ben precisa configurazione fra tutte le configurazioni possibili e' estremamente piccola. Dunque, il "disordine" e' estremamente piu' probabile dell'"ordine". C'e' una analogia fra questo esempio e quelli relativi a gas in un recipiente nel caso dell'espansione libera: in cui N molecole del gas inizialmente si trovano in una metà del recipiente, mentre l'altra metà e' vuota; quando tutto il volume diventa accessibile al gas, ovviamente che c'e' un solo modo per disporre tutto il gas in una metà del volume con l'altra metà vuota, mentre il numero di modi si presenta quando si dispongono $\frac{N}{2}$ molecole in una metà e $\frac{N}{2}$ molecole nell'altra metà del recipiente, che sono

$\frac{N!}{[(N/2)!]^2}$ modi, che quindi e' la configurazione piu' probabile.

Poiché abbiamo visto che i sistemi termodinamici tendono a evolvere verso lo stato di massima entropia (se il sistema è isolato), statisticamente ci aspettiamo che questo stato corrisponda a quello con il massimo numero di modi in cui può essere realizzato.

Disordine ed entropie

Dunque, se W è il numero di modi possibili in cui uno stato può essere realizzato, deve esistere una relazione tra l'entropia e questo numero:

$$S = S(W)$$

Per determinare le dipendenze funzionale cercate, consideriamo un sistema A costituito da due sottosistemi A_1 e A_2 : la sua entropia è uguale alla somma delle entropie dei due sottosistemi, mentre W è uguale al prodotto dei numeri di modi in cui gli stati di A_1 e di A_2 possono essere realizzati:

$$S(W) = S(W_1 \cdot W_2) = S(W_1) + S(W_2)$$

relazione che deve vedere qualunque numero W_1 e W_2 .

Procedimento di Enrico Fermi: consideriamo una funzione $f(x)$ tale che $f(x_1 x_2) = f(x_1) + f(x_2)$ $\forall x_1, x_2$.

Se poniamo $x_1 = x$ e $x_2 = 1 + \varepsilon$ (con $\varepsilon \ll 1$), ottieniamo:

$$f(x_1 x_2) = f(x(1+\varepsilon)) = f(x) + f(1+\varepsilon)$$

Risultato ora (sviluppo in serie di Taylor troncato al 1° ordine):

$$f(x(1+\varepsilon)) = f(x + \varepsilon x) \simeq f(x) + \varepsilon x f'(x)$$

$$f(1+\varepsilon) \simeq f(1) + \varepsilon f'(1)$$

Dunque ottieniamo:

$$\cancel{f(x) + \varepsilon x f'(x)} = f(x) + f(1) + \varepsilon f'(1),$$

relazione che deve vedere $\neq \varepsilon$. Poniamo quindi $\varepsilon = 0$, da cui ottieniamo $f(1) = 0$, e quindi ottieniamo

$$x f'(x) = f'(1) = C, \text{ dove } C \text{ e' una costante opportuna}$$

Dunque deve risultare

$$f'(x) = \frac{C}{x}, \text{ da cui ricaviamo}$$

$$f(x) = C \ln x + \text{costante} \quad (x > 0)$$

Per tenere la relazione cercata per l'entropia e' la seguente:

$$S = C \ln W \quad \text{e' meno di una costante additiva arbitraria}$$

Nel caso dell'espansione libera di un gas perfetto con rad doppio del suo volume, abbiamo già visto che risulta

$$\Delta S = n R \ln 2 = N k_B \ln 2$$

Applicando l'espressione per S calcolata in precedenza, dove anche risulterebbe

$$\Delta S = C \ln \frac{W_f}{W_i}$$

Nell'esempio specifico risulta $W_i = 1$, $W_f = \frac{N!}{\left[\left(\frac{N}{2}\right)!\right]^2}$, per cui

$$\Delta S = C \ln \left\{ \frac{N!}{\left[\left(\frac{N}{2}\right)!\right]^2} \right\} \approx C \ln \left[\sqrt{\frac{2}{\pi N}} 2^N \right] \approx C N \ln 2$$

(tessicurando il termine costante e il termine proporzionale a $\ln N$ rispetto a N , per N grande).

Confrontando le due espressioni, ottieniamo $C = k_B$, e quindi la legge cercata, valide in generale, è

$$S = k_B \ln W + \text{meno di una costante additiva arbitraria}$$

Questa relazione, di fondamentale importanza, mostra quindi che l'entropia di un sistema è una misura del suo "disordine" microscopico.