

DELLA TERMODINAMICA

Uno degli scopi della termodinamica è lo studio e la comprensione del funzionamento delle macchine termiche. Abbiamo discusso nelle sezioni precedenti il primo principio della termodinamica che lo fatto comprende il legge di conservazione dell'energia termica (o anche di calore) e le altre forme di energia, come quella meccanica (es. rotazionale o potenziale gravitazionale). Il primo principio non è altro che la legge di conservazione dell'energia estesa per includere i processi termodinamici. In parole povere ci dice che una forma di energia si può trasformare in un'altra a patto che l'energia totale si conservi.

Il primo principio, però non ci dice quali processi di "trasformazione" di energia possono effettivamente accadere e quali no. Per esempio conosciamo moltissimi processi che possono accadere solo in un verso:

- quando due oggetti a temperatura diversa sono posti in contatto termico il calore fluisce dal corpo a temperatura maggiore a quello a temperatura minore, ma non in senso opposto;
- un corpo freddo tocca al gelo il suolo e, negli, dopo qualche attimo, si fonda; battersi un corpo appoggiato al suolo non si solleva mai spontaneamente (acquardendo energia dal suolo);
- un pendolo in oscillazione solletta con la pelle a causa dell'attrito con l'aria (attrito dell'aria contro le molecole di aria), ma un pendolo fermo non si mette ad oscillare a causa degli attriti contro le molecole di aria che si muovono a causa della loro energia termica (NOTA: infatti del resto c'è attrito; in quel caso l'aria ha reale energia cinetica non termica, quindi questa energia può essere trasferita al pendolo).

Tutte queste trasformazioni avvengono sempre solo in un verso, anche se il principio di conservazione dell'energia (o il primo principio della termodinamica) non vieterebbe che accadessero totalmente in senso opposto. Trasformazioni che avvengono in un solo verso sono dette irreversibili, e il fatto che possono avvenire in una sola direzione è il contenuto del secondo principio della termodinamica. In questa sezione discuteremo più dettagliatamente questo principio.

NOTA: Abbiamo già parlato di trasformazioni irreversibili e reversibili nelle sezioni precedenti, legando il concetto di "reversibilità" alla proprietà di una trasformazione di avvenire in modo "quasi statico". Come si vede le trasformazioni elementari prima avvengono in modo "non statico" e quindi non possono essere reversibili. Chiameremo negli questo concetto quando assenteremo al secondo principio.

Una macchina termica è un dispositivo che trasforma energia termica in altre forme "utili" di energia (ad es. energia meccanica). Per esempio in una centrale energetica a carbone, il combustibile è bruciato per convertire un fluido (es. acqua) in vapore che a sua volta dà alla macchina termica, generando quindi energia meccanica (che è poi trasformata in energia elettrica). Analogamente al motore di un'auto brucia carburante per generare il moto dell'auto stessa.

Possiamo pensare schematicamente ad una macchina termica come un dispositivo che fa compiere lavoro ad una qualche sostanza attraverso un processo circolare durante il quale

- 1) viene assorbita energia termica da una sorgente a temperatura alta;
- 2) viene compiuto lavoro dalla macchina;
- 3) viene ceduta energia termica dalla macchina ad una sorgente a bassa temperatura.

Questo processo può essere rappresentato come nella figura a lato.

Un esempio esplicito è dato dalla macchina a vapore, nelle quali la sostanza che compie il lavoro è l'acqua. L'acqua compie un ciclo nel quale prima si trasforma in vapore in una caldaia e poi si espande girando un pistone (in questa espansione l'acqua compie il lavoro).

Dopo che il vapore viene condensato ponendolo a contatto con dell'acqua fredda, esso ritorna alla caldaia ed il ciclo ricomincia.

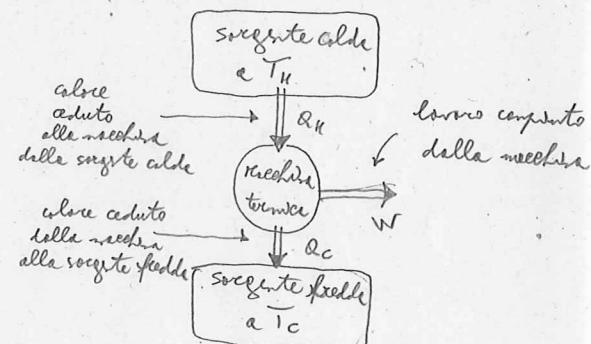
Se chiamiamo Q_H il calore assorbito dalla macchina dalla sorgente calda, Q_C il calore ceduto alla sorgente fredda e W il lavoro compiuto dalla macchina, al primo principio della termodinamica ci dice che

$$W = Q_H - Q_C.$$

Infatti la macchina compie un ciclo, quindi il suo stato all'interno e alla fine di ogni ciclo è lo stesso, e dunque anche l'energia interna della macchina è lo stesso all'interno e alla fine di ogni ciclo: $\Delta U = 0$.

Il lavoro compiuto da una macchina termica coincide quindi all'energia termica netta scomposta dalla macchina.

NOTA. Abbiamo già discusso in precedenza che nel caso in cui la macchina sia dotata di un gas e la trasformazione sia reversibile il lavoro compiuto in ogni ciclo è dato dall'area racchiusa nella curva corrispondente nel diagramma PV. Vedere questo risultato e aprire la conversazione con questo discorso pro.



Un concetto molto importante che caratterizza una macchina termica è il RENDIMENTO (o EFFICIENZA). Esso è definito come il rapporto tra il lavoro totale svolto dalla macchina e l'energia termica associata ad alta temperatura durante un ciclo:

$$\epsilon = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H}$$

II. 33

Il rendimento può essere considerato come il rapporto tra "quanto si ottiene" dalla macchina termica (cioè il lavoro svolto) e "quanto si perde" (cioè il calore fornito ad alta temperatura). Il calore ceduto alla sorgente fredda è invece un "perdita" di calore che non viene convertita. Questo più grande è il rendimento, tanto "migliore" è la macchina termica. Ormai si sa che non può mai essere maggiore di 1 (cioè del 100%).

Inoltre il valore $\epsilon=1$ si può raggiungere solo se $Q_C=0$, cioè per una macchina termica che non dà nessun calore alla sorgente fredda. Questo tipo di macchine, però, non possono essere costruite e l'efficienza è pertanto sempre strettamente minore di 1.

Questo enunciato è il cosiddetto SECONDO PRINCIPIO DELLA THERMODYNAMICA nella forma di Kelvin-Planck ovvero:

E' impossibile costruire una macchina termica che, girando in un ciclo, abbia come unico risultato quello di assorbire calore da una sorgente e produrre una uguale quantità di lavoro.

Applicando questo principio alle macchine termiche sperimentalate prima abbiamo che necessariamente

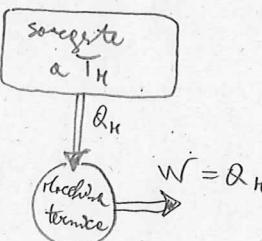
$$W < Q_H,$$

e quindi $Q_C > 0$ ed il rendimento è $\epsilon < 1$.

Il secondo principio ci dice che l'energia termica è una forma "degradata" di energia, ancora non può essere completamente trasformata in altra forma "utile" di energia come l'energia meccanica. Viceversa, l'energia meccanica può essere completamente trasformata in energia termica (basti pensare all'esperimento di Joule).

In altre parole il secondo principio ci dice che una macchina come quella sulla figura a lato è impossibile da realizzare.

macchina impossibile



ESERCIZIO. Efficienza di una macchina termica

II. 34

Una macchina termica trasferisce $2.0 \cdot 10^3 \text{ J}$ di energia da una sorgente calda durante un ciclo e cede $1.5 \cdot 10^3 \text{ J}$ alla sorgente fredda. Calcola l'efficienza della macchina e il lavoro compiuto in un ciclo. Se la macchina compie 2000 cicli al minuto quale è la potenza uscita?

SOLUZIONE L'efficienza è data semplicemente da

$$\epsilon = 1 - \frac{Q_c}{Q_H} = 1 - \frac{1.5 \cdot 10^3 \text{ J}}{2.0 \cdot 10^3 \text{ J}} = 0.25 \quad \text{cioè } 25\%$$

Il lavoro compiuto in un ciclo è

$$W = Q_H - Q_c = 2.0 \cdot 10^3 \text{ J} - 1.5 \cdot 10^3 \text{ J} = 500 \text{ J}.$$

La potenza è il lavoro compiuto nell'unità di tempo. visto che in un tempo $\Delta t = 1 \text{ min} = 60 \text{ s}$ viene compiuto 2000 cicli si ha:

$$P = \frac{W_{\text{TOT}}}{\Delta t} = \frac{500 \text{ J} \cdot 2000}{60 \text{ s}} = 1.67 \cdot 10^4 \text{ W}.$$

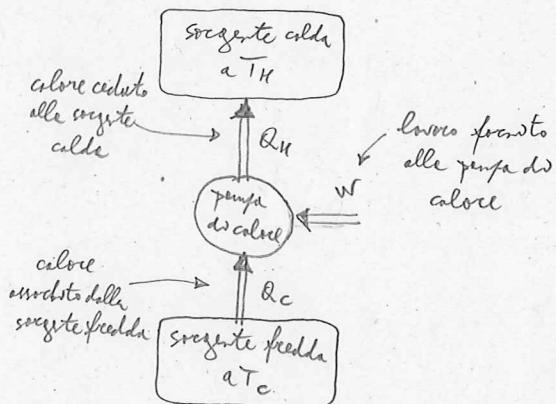
5.2. POMPE DI CALORE E FRIGORIFERI

Abbiamo ora discusso il funzionamento di macchine termiche che sfruttano il calore trasferito da una sorgente calda per ottenere del lavoro. In queste macchine il calore fluisce dalla sorgente a temperatura alta a quella a temperatura bassa (universale posta di uso è trasformato in lavoro). Esistono poi dei casi in cui si intende trasferire calore da una sorgente più fredda ad una più calda. Ad esempio possiamo pensare ad un frigorifero di estrarre calore da una regia più fredda e lo cede all'ambiente esterno a temperatura più elevata.

Perché il calore non fluisce spontaneamente da un corpo più freddo ad uno più caldo, per ottenere questo processo è necessario fornire energia alla macchina termica che viene utilizzata come sfruttatore.

Un altro esempio di dispositivo che opera allo stesso modo è la pompa di calore, che serve a riscaldare un ambiente prelevando calore dall'ambiente esterno a temperatura più fredda.

Schematizzare la struttura di una pompa di calore o di un frigorifero può essere visualizzata come nella figura qui a lato. La macchina preleva una quantità di calore Q_c dalla sorgente fredda e



cede il calore Q_H alla sorgente calda. Per ottenere questo processo un lavoro W deve essere fornito alla macchina termodinamica.

Il primo principio della termodinamica ci dice che

$$Q_H = Q_C + W \quad (*)$$

quindi il calore ceduto alla sorgente calda è pari a quello estratto dalla sorgente fredda più il lavoro fornito al dispositivo. Questo significa che

$$Q_H > Q_C.$$

Avvenente la situazione ideale sarebbe quella di mantenere il lavoro necessario per il funzionamento della puma di calore. Il caso ideale in cui $W=0$ costituirebbe la puma di calore (o frigorifero) perfetto. Tuttavia un dispositivo di questo tipo non è realizzabile in quanto violerebbe il secondo principio della termodinamica. Questo principio, infatti, può essere espresso anche nella seguente formulazione, detta a Claudius:

Non è possibile costituire una macchina utile il cui unico effetto sia il trasferimento di calore da un corpo a temperatura minore ad uno a temperatura maggiore senza bisogno di fornire lavoro alla macchina.

Si può dimostrare che il secondo principio nella formulazione di Clausius è equivalente a quello nella formulazione di Kelvin-Planck, che abbiamo discusso in precedenza.

Per valutare l'efficienza di una puma di calore possiamo introdurre il cosiddetto coefficiente di prestazione COP, che è dato dal rapporto tra il calore ceduto alla sorgente calda Q_H e il lavoro necessario per il trasferimento W :

$$COP_p = \frac{Q_H}{W}.$$

Meno il primo principio (vedi *) ottendiamo una forma equivalente per COP_p , cioè:

$$COP_p = \frac{Q_H}{Q_H - Q_C} = \frac{Q_C + W}{W} = 1 + \frac{Q_C}{W}.$$

Vediamo quindi che COP_p è sempre > 1 . Quanto più alto è il COP_p , tanto più efficiente sarà la puma di calore, ancora tanto più lavoro richiederà per un determinato trasferimento di calore.

Note Bisogna stare attenti a non confondere una puma di calore con altri dispositivi di riscaldamento (ad es. dei caloriferi o una stufa). Questi ultimi fanno uscire calore utilizzando una fonte di energia (es. il combustibile), ma non prelevano calore dall'esterno. Il calore fornito è quindi uguale all'energia fornita dal combustibile. Nel caso delle puma di calore, invece, il dispositivo preleva calore dall'esterno (più freddo), quindi fornisce all'ambiente non solo l'energia utilizzata per il funzionamento della puma ma anche quella estratta dall'esterno. Per queste ragioni una puma di calore è un dispositivo più

efficiente (o conveniente) di un dispositivo di riscaldamento a combustibile come una stufa.

II.36

Possiamo definire un indice coefficiente di prestazione per valutare l'efficienza di un frigorifero. In questo caso la definizione è leggermente differente, cioè

$$COP_F = \frac{Q_C}{W}$$

Il COP è quindi dato dal rapporto tra il calore sottratto alla sorgente fredda Q_C (che è lo scopo del frigorifero) e il lavoro necessario W .

Possiamo riservare il COP di un frigorifero come

$$COP_F = \frac{Q_H - W}{W} = \frac{Q_H}{W} - 1$$

A differenza del COP per la pompa di calore, il COP può essere anche minore di 1.

Tuttavia è sempre vero che $COP_F > 0$.

NOTA. Un buon frigorifero può avere COP_F pari a 5 o 6.

ESERCIZIO. Frigorifero per il raffreddamento dell'acqua

Un frigorifero con $COP_F = 5$ assorbe una potenza di 500 W. 500 g di acqua a $20^\circ C$ sono posti nel frigorifero. Quanto tempo occorre per ottenere ghiaccio a $0^\circ C$? (Assumere che il frigorifero assorba calore solo dall'acqua e che non ci siano perdite di calore.) Calcolare il calore che il frigorifero emette all'esterno durante il processo di raffreddamento dell'acqua.

SOLUZIONE. Il calore che deve essere sottratto all'acqua per ottenerne ghiaccio a $0^\circ C$ è dato da

$$Q_C = c \cdot m \cdot \Delta T + L_f \cdot m$$

dove $m = 500 \text{ g}$, c è il calore specifico dell'acqua, $\Delta T = 20^\circ C$ è la variazione di temperatura durante il raffreddamento e L_f è il calore latente di fusione.

Per estrarre Q_C il frigorifero ha bisogno di un lavoro W dato da

$$COP_F = \frac{Q_C}{W} \Rightarrow W = \frac{Q_C}{COP_F} = \frac{c \cdot m \cdot \Delta T + L_f \cdot m}{COP_F}$$

Sappiamo che il frigorifero assorbe la potenza $P = 500 \text{ W}$, quindi per assorbire l'energia W c'è bisogno di un tempo Δt ricavabile da

$$W = P \cdot \Delta t \Rightarrow \Delta t = \frac{W}{P} = \frac{c \cdot m \cdot \Delta T + L_f \cdot m}{P \cdot COP_F} = \frac{m(c \cdot \Delta T + L_f)}{P \cdot COP_F}$$

Sostituendo i valori numerici troviamo

$$\Delta t = \frac{0.5 \text{ kg} (4186 \text{ J/kg} \cdot 20^\circ C + 3.33 \cdot 10^5 \text{ J/kg})}{500 \text{ W} \cdot 5} = 83.3 \text{ s}$$

Il calore ceduto all'ambiente è: $Q_H = Q_C + W = Q_C + \frac{Q_C}{COP_F} = Q_C \left(1 + \frac{1}{COP_F}\right)$, che risulta essere di $Q_H = m(c \cdot \Delta T + L_f) \cdot \left(1 + \frac{1}{COP_F}\right) = 2.5 \cdot 10^5 \text{ J}$.

5.3. LA MACCHINA DI CARNOT

Per studiare il rendimento di una macchina termica è utile introdurre un dispositivo ideale descritto nel 1824 da Carnot (Ingegner francese, 1796-1835): la cosiddetta macchina di Carnot. Carnot dimostrò che una macchina termica che compie un ciclo reversibile tra due sorgenti di calore è la macchina termica più efficiente possibile di opera tra quelle due temperature. In altre parole la macchina di Carnot produce la maggior quantità possibile di lavoro a partita di quanta di calore rivelata dalla sorgente più calda.

Teorema di Carnot: nessuna macchina termica reale di opera tra due sorgenti di calore può essere più efficiente di una macchina di Carnot che opera tra le stesse sorgenti.

E' d'interesse vedere come questo teorema può essere dimostrato a partire dal secondo principio della termodinamica. Supponiamo che esista una macchina termica più efficiente della macchina di Carnot ($e > e_c$) che opera tra due sorgenti.

Costruiamo il sistema riportato schematicamente nella figura a lato collegando la macchina più efficiente alle macchine di Carnot usata come fonte di calore (noto che la macchina di Carnot è reversibile può essere usata con il ciclo inverso e può di rivelare calore dalla sorgente fredda per cedergli a quella calda).

Dalle equazioni per l'efficienza troviamo

$$e > e_c \Rightarrow \frac{W}{Q_H} > \frac{W}{Q_H^c} \Rightarrow \underline{\underline{Q_H^c > Q_H}}$$

dove il sistema delle due macchine trasferisce alla sorgente calda al calore

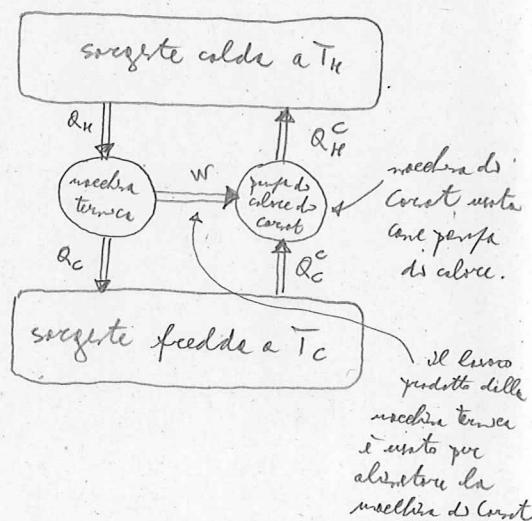
$$Q_H^c - Q_H > 0.$$

All' stesso tempo una valige quantità di calore viene rivelata dalla sorgente fredda:

$$\left. \begin{array}{l} W = Q_H - Q_C \\ W = Q_H^c - Q_C^c \end{array} \right\} \Rightarrow Q_H - Q_C = Q_H^c - Q_C^c \Rightarrow \underline{\underline{Q_C^c - Q_C = Q_H^c - Q_H > 0.}}$$

Il risultato netto del funzionamento del sistema delle due macchine purtroppo è il trasferimento di calore dalla sorgente fredda a quella calda, senza bisogno di lavoro esterno. Ma questo è contro il secondo principio della termodinamica, quindi concludiamo che una macchina con $e > e_c$ non può esistere.

E' importante sottolineare che la dimostrazione si basa crucialmente sul fatto che la macchina di Carnot è reversibile, purtroppo può realizzare il ciclo in verso opposto ed operare come fonte di calore. Se a questo reperto non avremmo potuto ottenerne il teorema. Quello che rende la



macchina di Carnot più efficiente di qualsiasi altra macchina è quando la sua reversibilità.

Alcuni commenti:

- qualunque macchina che compie un ciclo reversibile tra due date sorgenti è una macchina di Carnot ed ha lo stesso rendimento. In particolare il rendimento non dipende dal sistema di cui fa parte il ciclo.
- una macchina di Carnot non è realmente realizzabile in natura in quanto le macchine reali non sono mai esattamente reversibili e solitamente hanno attriti o perdite di calore che abbassano il rendimento.
- la macchina di Carnot può essere invertita per operare come pompa di calore o come frigorifero, anche in questo caso la macchina di Carnot ha il maggiore rendimento, cioè il maggiore coefficiente di prestazione COP_f e COP_r .

Il ciclo di una macchina di Carnot può essere attuato con un gas perfetto in un cilindro con pistone con parti isolate. Il ciclo ha le fasi:

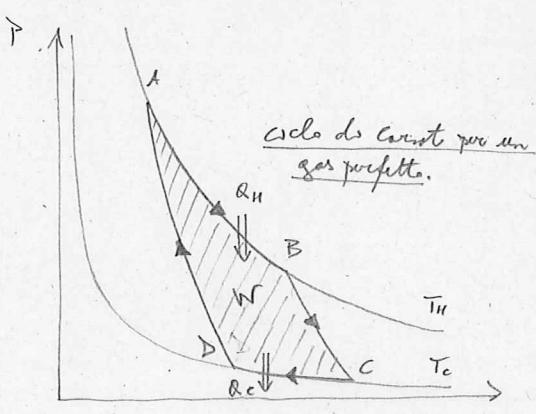
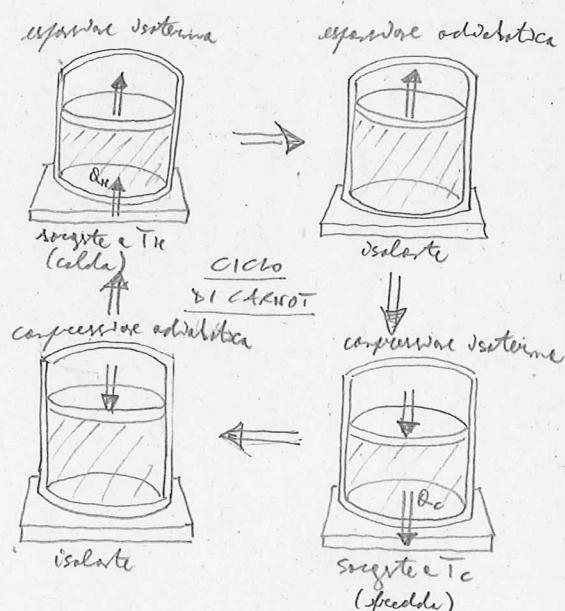
- 1) $A \rightarrow B$ espansione isoterma a temperatura T_H .
Il gas è in contatto con la sorgente calda a temperatura T_H e assorbe calore Q_H .
- 2) $B \rightarrow C$ espansione adiabatica. La base del cilindro è in contatto con un isolante e non scambia calore.
- 3) $C \rightarrow D$ compressione isoterma a temperatura T_C .
Il gas è in contatto con la sorgente fredda a temperatura T_C e cede calore Q_C .
- 4) $D \rightarrow A$ compressione adiabatica. La base del cilindro è in contatto con un isolante e non scambia calore.

Nelle fasi $A \rightarrow B$ e $B \rightarrow C$ il gas si espande e compie lavoro sul pistone, al contrario nelle fasi $C \rightarrow D$ e $D \rightarrow A$ il gas viene compresso ed è il pistone a compiere lavoro sul gas.

Si può dimostrare che l'efficienza del ciclo di Carnot è data da

$$\eta_c = 1 - \frac{Q_C}{Q_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H},$$

quindi dipende unicamente (come atteso) dalle temperature delle sorgenti. Da notare che T_C e T_H sono espresse in Kelvin.



La relazione precedente si dice anche che per una macchina di Carnot

$$\frac{Q_C}{Q_H} = \frac{T_C}{T_H}$$

Bisogna sottolineare che l'efficienza di una macchina di Carnot è sempre minore del 100%, cioè $\epsilon_C < 1$. L'uguaglianza $\epsilon_C = 1$ sarebbe possibile solo se $T_C = 0$, ma è impossibile realizzare una sorgente a temperatura di 0K.

Bisogna anche sottolineare che l'efficienza di macchine termiche reali è spesso molto inferiore da quella di una macchina di Carnot a causa di inevitabili perdite di energia e dall'impossibilità di realizzare i due reservoiri in tempi ragionevolmente brevi.

Una macchina di Carnot che opera come pompa di calore ha un'efficienza

$$COP_p = \frac{Q_H}{W} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_C} = \frac{1}{1 - \frac{Q_C}{Q_H}} = \frac{1}{1 - \frac{T_C}{T_H}} = \frac{T_H}{T_H - T_C}$$

Merite una macchina di Carnot che opera come frigorifero ha un'efficienza

$$COP_F = \frac{Q_C}{W} = \frac{T_C}{T_H - T_C} \quad \text{si ricava analogamente alla formula precedente.}$$

Abbiamo visto come il princípio zero della termodinamica sia legato al concetto di temperatura, mentre il princípio primo sia legato al concetto di energia. In particolare questi due concetti sono variabili di stato, cioè quantità che obbediscono univocità dello stato del sistema quando esso è all'equilibrio termico, questo è vero sia riguardo alla temperatura sia riguardo all'energia intera, che abbiamo studiato col primo principio.

Nel caso del secondo principio abbiamo discusso diverse formulazioni equivalenti, ma non abbiamo ancora studiato nessuna variabile di stato che rendesse esatto questo legge. La variabile di stato associata al secondo principio è l'ENTROPIA, che discuteremo (in modo molto semplificato) in queste settimane.

L'entropia è una variabile di stato che misura al grado di "disordine" di un sistema a livello molecolare. Maggiore è il grado di "disordine", maggiore è l'entropia del sistema. Il secondo principio della termodinamica è equivalente al fatto che

l'entropia di un sistema ISOLATO non può mai diminuire, essa nel tempo può solo rimanere costante o aumentare.

Questo principio a dire che le trasformazioni termodinamiche in natura fanno un verso ben definito, ovvero una direzione preferenziale del tempo. Potremmo dire che il secondo principio delle termodinamiche "determina" in che verso scorre il tempo. Se guardiamo un filmato girato in verso opposto ci accorgiamo subito che le cose mostrate non possono accadere in natura, queste non è nient'altro che un conseguenza del secondo principio della termodinamica.

NOTA. Gli esperimenti di fisica delle particelle mostrano che a livello particolare la fisica è (in transizioni approssimate) invertire se rovesciano il senso del tempo. Ovvvero un fenomeno di coinvolge poche particelle può sempre accadere se in una direzione temporale sia in quella opposta. Tuttavia, come discuteremo in seguito, questo un numero molto elevato di particelle sono considerate, i processi fisici approssimo una direzione temporale privilegiata, determinata dal secondo principio delle termodinamiche.

L'entropia si "comporta" come l'energia intera, ovvero è determinata soltanto dello stato del sistema e non dalle trasformazioni che hanno portato il sistema un quel determinato stato. Inoltre, analogamente all'energia intera, ciò che conta sono le variazioni di entropia tra stati diversi e non il valore assoluto dell'entropia in un certo stato. L'entropia è solitamente indicata con la lettera S e la sua unità è J/K (o cal/gK per unità imperialistiche).

II. 41

La variazione di entropia di un sistema che segue una trasformazione reversibile è data dal rapporto tra il calore assorbito e la temperatura assoluta del sistema (in Kelvin):

$$dS = \frac{dQ_R}{T} \quad (*)$$

De notare che questa formula si riferisce al calore scambiato in una trasformazione reversibile, se la trasformazione è irreversibile questa formula non può essere usata. Inoltre la temperatura del sistema T deve essere costante durante la trasformazione. Se così non fosse dovranno dividere la trasformazione in trasformazioni infinitesimali, durante le quali T è praticamente costante, e per sommare i diversi contributi. Infine il simbolo R che abbiamo introdotto in Q_R dove è ricordato che la trasformazione deve essere reversibile. L'entropia si misura in J/K .

Quindi per calcolare la differenza di entropia tra due stati di un sistema si deve trovare una trasformazione reversibile che collega i due stati e usare l'equazione (*) lungo la trasformazione. Bisogna notare che essendo S una variabile di stato la sua differenza tra due stati dipende solo dallo stato iniziale e quello finale, ma non dalla trasformazione prescelta, quindi lungo qualunque trasformazione reversibile tra i due stati l'equazione (*) dà lo stesso risultato.

ESEMPIO 2. Variazione di entropia in un ciclo

La variazione di entropia di un sistema che compie un ciclo è nulla, infatti lo stato iniziale e quello finale sono uguali.

NOTA. De notare che in un ciclo, sebbene l'entropia del sistema è cresciuta, l'entropia dell'ambiente che interagisce con il sistema può invece ridursi, ad esempio se il lavoro prodotto dal ciclo è convertito in calore.

Vorremmo esplicitamente che l'entropia non varia nel caso del ciclo di Carnot per un gas perfetto.

Durante le trasformazioni abbiamo

$$\left. \begin{array}{l} A \rightarrow B : \text{isoterma} \quad \Delta S = \frac{Q_H}{T_H} \end{array} \right\}$$

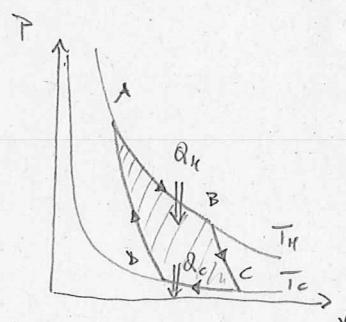
$$B \rightarrow C : \text{adiabatica}, \text{quindi } Q=0 \text{ e } \Delta S=0$$

$$C \rightarrow D : \text{isoterma} \quad \Delta S = -\frac{Q_C}{T_C} \quad (\text{il sistema cede calore, quindi } \Delta S < 0)$$

$$D \rightarrow A : \text{adiabatica}, \text{quindi } Q=0 \text{ e } \Delta S=0$$

Dunque $\Delta S = \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_C}{T_C}$. Ma per un ciclo di Carnot abbiamo visto che $\frac{Q_H}{Q_C} = \frac{T_H}{T_C}$, quindi

$$\text{otteniamo } \Delta S = Q_H \left(\frac{1}{T_H} - \frac{Q_C}{Q_H} \frac{1}{T_C} \right) = Q_H \left(\frac{1}{T_H} - \frac{T_C}{T_H T_C} \right) = 0.$$



ESEMPIO 2. variazione di entropia nel processo di fusione

II. 48

Una sostanza con calore latente di fusione L_F fonde alla temperatura T_F . Calcolare la variazione di entropia che avviene quando si fondono m grammi di sostanza.

SOLUZIONE. La transizione di fase avviene a temperatura costante T_F . Il calore assorbito da un'estesa di massa m è:

$$Q = m \cdot L_F$$

La variazione di entropia è quindi

$$\Delta S = \frac{Q}{T_F} = \frac{m L_F}{T_F}$$

Vediamo un esempio numerico nel caso di 300 g di ghiaccio ($L_F = 24.5 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$) che fondono a $T_F = 327^\circ\text{C}$. Si ottiene:

$$\Delta S = \frac{m L_F}{T_F} = \frac{300 \text{ g} \cdot 24.5 \text{ J/g}}{(327 + 273.15) \text{ K}} = 18.2 \text{ J/K}$$

ESEMPIO 3. variazione di entropia nell'espansione libera di un gas

L'espansione libera di un gas è un processo irreversibile. Per calcolare la variazione di entropia quindi non possiamo usare il calore trasferito nell'espansione libera (che è nullo), ma dobbiamo considerare una trasformazione reversibile tra gli stessi stati iniziale e finale. Nell'espansione libera da un volume V_I ad un volume V_F le temperature rimane costante, quindi possiamo considerare una trasformazione reversibile isotermica tra i volumi V_I e V_F .

Dobbiamo calcolare il calore assorbito dal gas nella trasformazione isotermica. Per un gas perfetto abbiamo visto che l'acqua intera è solo funzione della temperatura, quindi essa è costante durante una trasformazione isotermica. Ma allora, per al primo principio della termodinamica:

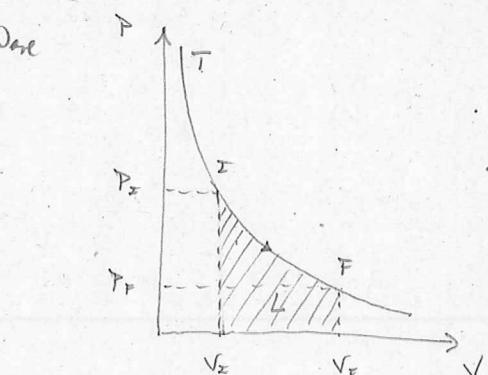
$$\Delta V = 0 \Rightarrow L = Q,$$

ove il calore assorbito è uguale al lavoro fatto dal gas. Avremo visto che il lavoro fatto dal gas in un sistema reversibile è dato da

$$L = n R T \cdot \log \frac{V_F}{V_I},$$

quindi

$$Q = L = n R T \log \frac{V_F}{V_I}.$$



qui log denota il logaritmo naturale (verso il logaritmo in base e, indicato anche con ln) e non il logaritmo in base 10.

La variazione di entropia tra due stati di volume V_I e V_F a stessa temperatura è quindi

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{n R T}{T} \log \frac{V_F}{V_I} = n R \log \frac{V_F}{V_I}$$

di natura che non dipende dalla temperatura T del gas.

Il cassetto di entropia può essere visto dal punto di vista molecolare. Abbiamo già accennato al fatto che l'entropia corrisponde al grado di "disordine" di un sistema. Ora discuteremo negli questo interpretazione.

Dobbiamo prima di tutto il concetto di MACROSTATO e MICROSTATO di un sistema:

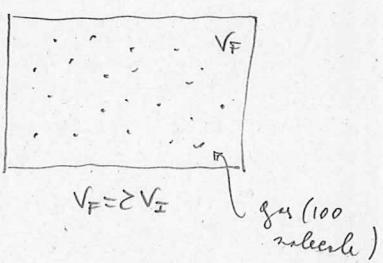
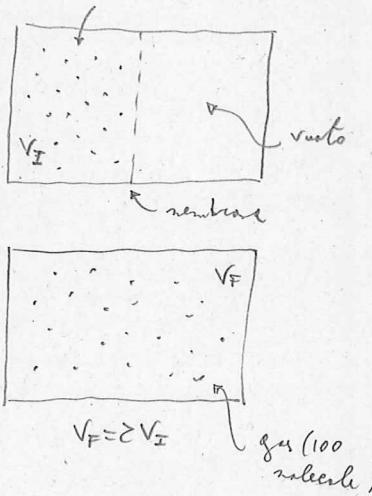
- Il MACROSTATO comprende alle proprietà macroscopiche di un sistema (ad esempio la temperatura, il volume e la pressione);
- Il MICROSTATO corrisponde ad una specifica configurazione di tutti gli elementi individuali che costituiscono il sistema (ad es. la velocità e le posizioni di tutte le molecole del sistema).

E' importante notare che ad un certo macrostato di un sistema corrispondono di gran numero possibili microstati. Pensiamo per esempio ad un gas in un cilindro a P, V e T fissati. Dovunque le posizioni e le velocità delle molecole non sono fissate e possono assumere un numero enorme di configurazioni, tutte equivalenti dal punto di vista macroscopico.

L'interpretazione di un certo macrostato "cata" quanto possibili microstati corrispondono al dato macrostato. Quanti più microstati corrispondono ad un certo macrostato tanto maggiore è l'entropia di quel macrostato. Vista di tutto i microstati sono equiprobabili (ancor più possono avvenire con uguale probabilità) allora microstati che corrispondono ad un maggior numero di microstati sono più probabili. Il fatto che l'entropia debba sempre aumentare o rimanere costante si interpreta quindi come il fatto che un sistema tende a passare da macrostati meno probabili (o "più ordinati") a macrostati più probabili (o "più disordinati").

Vediamo perché un un esempio esplicito: l'espansione di un gas. Consideriamo 100 molecole di un gas in un recipiente. Immaginiamo una membrana copra tutte le molecole in un volume V_i , mentre il resto del volume è vuoto. Quando la membrana è rimossa il gas occupa tutto il volume V_f . Dovunque sarà volta che il gas occupa tutto il volume, esso non tornerà mai spontaneamente a occupare solo il volume individuale V_i . Questa impossibilità è una conseguenza del calcolo delle probabilità.

Cerchiamo di calcolare quale è la probabilità che le 100 molecole si trovino contemporaneamente nel volume V_i (che assume essere noto del volume totale, $V_f = \delta V_i$). Se consideriamo una molecola (che può muoversi casualmente nel volume V_f) abbiamo che la probabilità



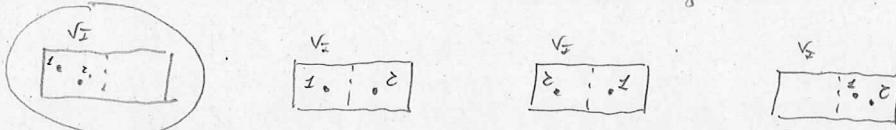
che essa in un'istante sia nel volume V_2 è $\frac{1}{2}$. (cioè al 50%).

II. 63

Consideriamo ora una seconda molecola, anch'essa ha probabilità $\frac{1}{2}$ di essere nel volume V_2 ad un certo istante. Quindi la probabilità che entrambe le molecole siano nel volume V_2 ad un certo istante è

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{4} \quad (\text{cioè al 25%}).$$

Evidentemente ponendo verso l'alto questo nel modo seguente:



↑ solo una configurazione (o microstato) su 2 lo ha le due molecole nel volume V_2 , quindi la sua probabilità è $\frac{1}{4}$.

Considerando tre molecole troviamo analogamente che la probabilità che siano tutte nel volume V_2 ad un certo istante è

$$\left(\frac{1}{2}\right)^3 = \frac{1}{8} \quad (\text{cioè al 12.5%}).$$

E generalizzando a N molecole, la probabilità che siano tutte contemporaneamente in V_2 è

$$\left(\frac{1}{2}\right)^N.$$

Vediamo che nel caso di 100 molecole che si possono muovere nel volume V_F , la probabilità che in un certo istante esse si trovino tutte in retta del volume (cioè in V_2) è data da

$$\left(\frac{1}{2}\right)^{100} \sim 10^{-30},$$

cioè la probabilità che questo accada è estremamente piccola. Così piccola che questo evento non si verificherebbe praticamente mai nella storia dell'universo.

Si può quindi capire facilmente come nel caso di un gas reale (che contiene un numero enorme di molecole, diciamo dell'ordine del numero dei Avogadro N_A) la probabilità che dopo un espandersi la sera il gas ritorni spontaneamente nel volume iniziale è a tutti gli effetti praticamente zero.

In realtà il numero di configurazioni in cui le molecole sono sparse in V_2 sia nel resto del contenitore è momentaneamente maggiore di quella in cui tutte si trovano in V_2 , quindi la probabilità corrispondente al volume totalmente occupato è momentaneamente maggiore del caso in cui le molecole lasciano dello spazio vuoto.

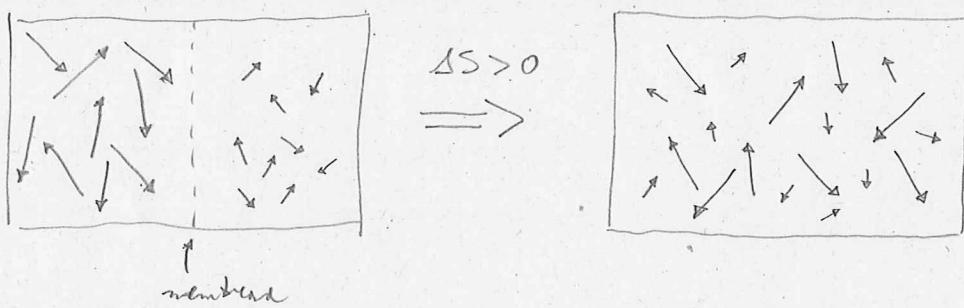
Le configurazioni con molecole sia in V_2 sia nel resto del volume sono più "disordinata" rispetto al caso in cui tutte le molecole siano nel volume V_2 , che invece corrisponde ad una configurazione più "ordinata". Con analogie si può pensare ad una stanza disordinata, con oggetti sparsi casualmente dappertutto, in confronto con una stanza ordinata, in cui gli oggetti sono

rispetto ad un sistema in una cassa.

II. 45

L'esempio dell'espansione di un gas fa capire quale è il ruolo dell'entropia del punto di vista microscopico. La legge di caos dell'entropia fa dire semplicemente che un sistema microscopico tende ad adottare da stato uno più probabile a stato più probabile. Nel corso dell'espansione la cassa ha una differenza di probabilità tra lo stato con tutte le molecole in V_1 e quelli in cui esse riempiono tutto il volume V_2 ; quindi una volta che l'espansione è avvenuta il sistema non torna più spontaneamente indietro.

Un altro esempio è un gas costituito da molecole con due velocità diverse. Configurazioni dove in cui tutte le molecole veloci sono in una metà del volume, mentre quelle lente sono nell'altra metà sono molto più "ordinate" e improbabili. Quando si rivede la configurazione è naturalmente da una memoria, ma volta che la memoria è rovina, le particelle con le due velocità si mescoleranno in modo casuale e "disordinato":



In un processo di questo tipo (dove solo il processo è avvenibile) ci ha un aumento di entropia del sistema: $\Delta S > 0$.