

CAPITOLO 13

IL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

13.1 Trasformazioni spontanee

Il primo principio della termodinamica esprime un bilancio di tutti gli scambi energetici che avvengono tra il sistema termodinamico studiato e l'ambiente esterno. Eppure, l'esperienza insegna che molte trasformazioni avvengono *spontaneamente* in un senso, ma non in quello contrario. Ad esempio:

1. Espansioni libere: un fluido occupa sempre lo spazio vuoto a sua disposizione, ma non accade mai che torni ad addensarsi in una parte del recipiente, lasciando vuota la parte rimanente;
2. Contatto termico (*postulato di Clausius*): il calore passa dal corpo a temperatura maggiore a quello a temperatura minore (nel frigorifero accade il contrario, ma non è un processo spontaneo: si compie un lavoro per portare calore dal frigorifero all'esterno);
3. Effetto dissipativo qualsiasi: se si vincono le forze d'attrito su un sistema (classico blocco che striscia su un tavolo) in equilibrio termico con un termostato (per esempio l'atmosfera), il sistema riceve lavoro e cede calore al termostato. Così facendo, è molto facile trasformare il lavoro in calore, ma non è possibile osservare il processo inverso con altrettanta facilità. Infatti, è poco probabile che un blocco appoggiato su un tavolo trasformi spontaneamente energia interna in lavoro meccanico, con l'effetto di raffreddarsi e mettersi in moto!

Sottolineiamo il fatto che il primo principio della termodinamica non proibisce affatto le trasformazioni che abbiamo ritenuto impossibili da verificarsi. C'è quindi bisogno di una nuova legge fisica per stabilire "il verso" in cui può avvenire una trasformazione termodinamica, per il cui enunciato è opportuno introdurre il concetto di **reversibilità**.

13.2 Trasformazioni reversibili e irreversibili

Definiamo **reversibile** una trasformazione avvenuta in modo che sia possibile ricondurre alle condizioni iniziali non solo il sistema, ma anche l'ambiente esterno. Se questo non avviene, la trasformazione si dice **irreversibile**.

Si può osservare in natura che tutte le trasformazioni sono, in realtà, irreversibili. Tuttavia, possiamo considerare la reversibilità come una di quelle *idealizzazioni*, (come la parete adiabatica, il gas perfetto, la quasi staticità) che hanno senso in quanto realizzabili spesso con buona approssimazione. Osserviamo che *risultano reversibili le trasformazioni quasi statiche prive di effetti dissipativi*. Ci occuperemo adesso della trasformazione di energia interna dei corpi in lavoro, principalmente mediante un processo di espansione di un aeriforme. I dispositivi in grado di realizzare questa trasformazione si dicono *macchine termiche*.

13.3 Macchine termiche

Si chiama *macchina termica* un qualunque dispositivo in grado di compiere lavoro positivo scambiando calore con un opportuno numero di termostati. Se la trasformazione è ciclica, anche la macchina termica si dice ciclica. Per valutare l'efficienza di una macchina termica s'introduce un parametro, il *rendimento*, che tiene conto del lavoro compiuto in un ciclo, e del costo energetico per compierlo (il calore assorbito da un termostato a temperatura più alta). Denotiamo con Q_c il calore assorbito e con Q_f quello ceduto. Il lavoro complessivamente scambiato durante il ciclo è, quindi,

$$Q = Q_c - Q_f.$$

Con queste notazioni si chiama *rendimento* il rapporto tra il lavoro L compiuto e il calore assorbito Q_c durante un ciclo:

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

Ricordando che in un ciclo la variazione di energia interna è nulla, dal primo principio della termodinamica risulta che $Q = Q_c - Q_f = L > 0 \Rightarrow Q_c > Q_f$. Possiamo scrivere quindi il rendimento nella forma:

$$\eta = \frac{L}{Q_c} = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} \Rightarrow 0 < \eta \leq 1.$$

Il primo principio della termodinamica, tuttavia, non vieta che il rendimento possa essere uguale a 1. Tuttavia, se fosse possibile un rendimento del 100%, una nave potrebbe ricevere dal mare la quantità di calore necessaria per muoversi e vincere gli attriti. Avremmo così realizzato il cosiddetto *moto perpetuo di seconda specie*.

13.4 Il secondo principio della termodinamica: enunciati di Kelvin e Clausius

L'impossibilità che questa situazione possa realizzarsi è legge della fisica, ed è nota come enunciato di *Kelvin* del **secondo principio della termodinamica**:

E' impossibile che una macchina operante in un ciclo produca come solo effetto quello di sottrarre calore a un termostato e compiere una quantità equivalente di lavoro.

Esiste un'altra formulazione del secondo principio della termodinamica, ed è dovuta a *Clausius*:

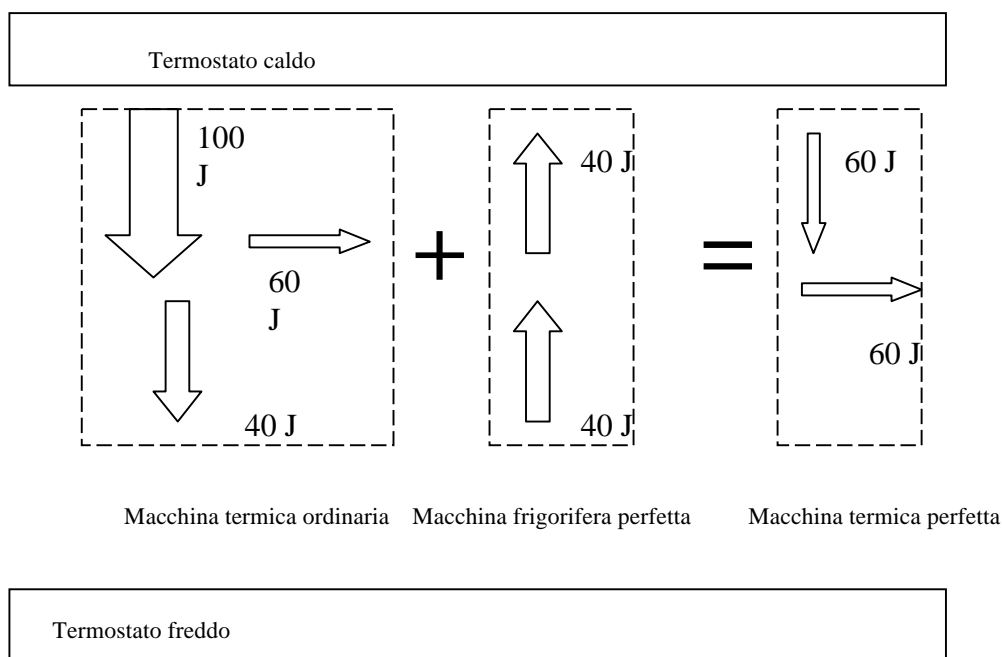
E' impossibile che una macchina frigorifera operante in un ciclo produca come solo effetto quello di trasferire calore da un corpo più freddo a uno più caldo.

Come abbiamo già detto, una buona ragione per ritenere validi i due enunciati del secondo principio della termodinamica è rappresentata dalla mancanza, finora, di una prova contraria.

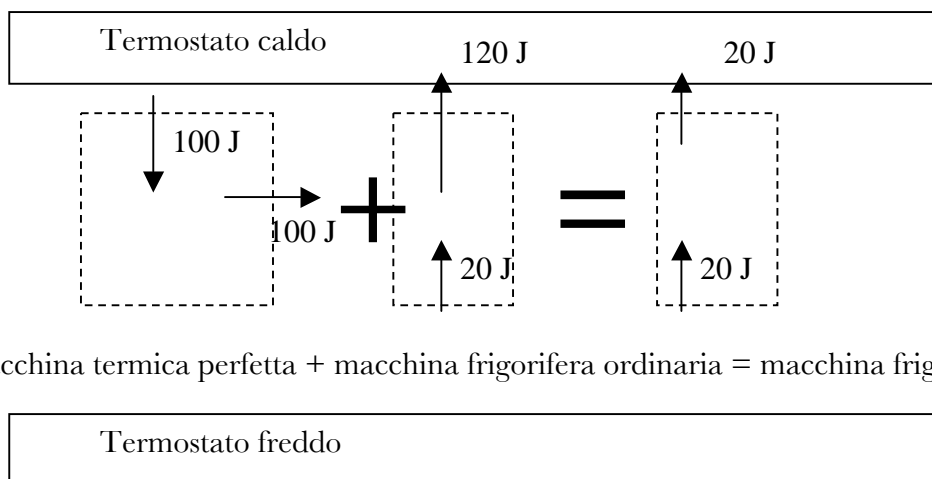
L'equivalenza degli enunciati di Kelvin e Clausius

Un fatto molto importante è costituito dall'*equivalenza degli enunciati di Clausius e di Kelvin*: dimostriamo che se uno dei due non è valido allora non lo è neanche l'altro, e viceversa.

Se, ad esempio, non fosse vero l'enunciato di Clausius, esisterebbe la macchina frigorifera perfetta; questa implicherebbe l'esistenza di una macchina termica perfetta, come rappresentato nello schema seguente:



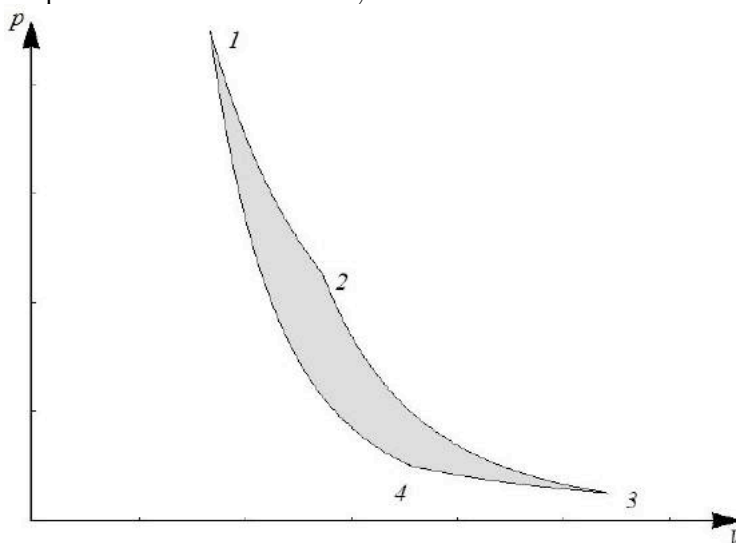
Analogamente, se non fosse vero l'enunciato di Kelvin, esisterebbe la macchina termica perfetta; a questa verrebbe affiancata una macchina frigorifera ordinaria (sulla quale, ad esempio, vengono compiuti 100 J di lavoro dalla macchina termica perfetta) con il risultato di prelevare calore dal termostato freddo (20 J) per trasferirlo al termostato caldo (120 J) senza, complessivamente, compiere lavoro: avremmo realizzato una macchina frigorifera perfetta (20 J prelevati dal termostato freddo e 120-100 = 20 J ceduti al termostato caldo).



13.5 Il ciclo di Carnot

L'enunciato di Kelvin del secondo principio della termodinamica spinge alla ricerca delle macchine termiche con il massimo rendimento possibile: le macchine termiche *reversibili*. Una macchina termica ciclica reversibile, che utilizza come fluido un gas perfetto, e che utilizza due soli termostati, si dice *macchina di Carnot*. La trasformazione ciclica che questa compie si chiama **ciclo di Carnot**.

Un ciclo di Carnot è costituito da quattro trasformazioni: due isoterme (quando il fluido è a contatto con i due termostati) e due adiabatiche (perché, essendoci solo due termostati, non sono possibili ulteriori scambi di calore). Di seguito si descrivono in dettaglio le quattro fasi con il relativo bilancio energetico (primo principio della termodinamica).



$1 \rightarrow 2$ *espansione isoterma a T_c* : la macchina compie lavoro, assorbendo calore,

$$\Delta U = Q_c - L_{12} = 0.$$

$2 \rightarrow 3$ *espansione adiabatica*: il gas si espande senza scambio di calore,

$$\Delta U = -L_{23} = \frac{3}{2} nR(T_f - T_c).$$

$3 \rightarrow 4$ *compressione isoterma a T_f* : viene compiuto lavoro sul gas che cede calore,

$$\Delta U = L_{34} - Q_f = 0.$$

$4 \rightarrow 1$ *compressione adiabatica*: il gas si comprime senza scambio di calore e ritorna allo stato iniziale,

$$\Delta U = L_{41} = \frac{3}{2} nR(T_c - T_f).$$

Argomenti di Analisi matematica permettono di giungere alla seguente espressione per il rendimento di un ciclo di Carnot:

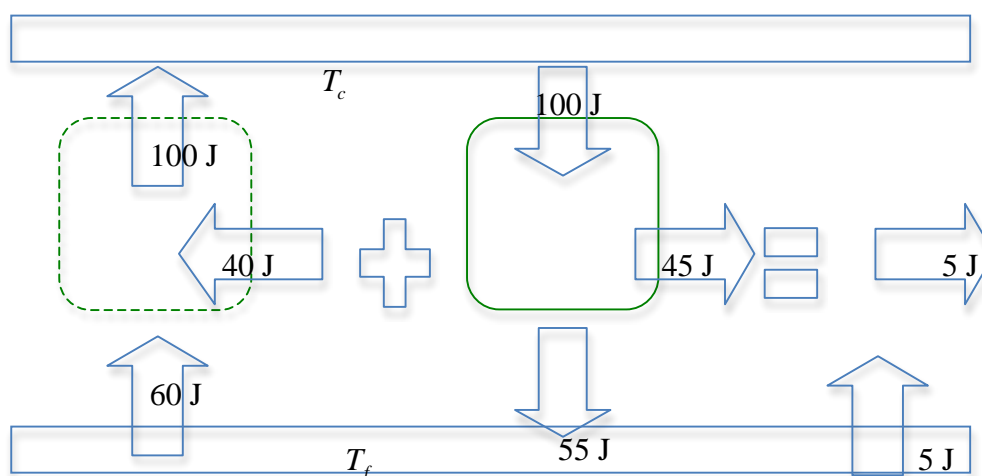
$$\eta_c = 1 - \frac{T_f}{T_c}.$$

Osserviamo subito che il rendimento di un ciclo di Carnot dipende solo dalla temperatura dei due termostati, e non dalla larghezza del ciclo, o dal tipo di gas perfetto o da qualsiasi altra circostanza.

13.6 Il teorema di Carnot

E' legge della fisica il cosiddetto **teorema di Carnot**: *è impossibile che una macchina operante tra due termostati abbia rendimento maggiore di quello di una macchina reversibile che lavora tra quei due termostati.*

Dimostrazione. Se, per assurdo, esistesse una macchina termica irreversibile con rendimento, ad esempio, del 45%, mentre quello di una macchina reversibile operante tra gli stessi termostati fosse del 40%, potremmo far lavorare quest'ultima all'inverso (cioè come una macchina frigorifera), accoppiata alla macchina reversibile. Otterremmo come risultato una macchina termica perfetta, che trasforma interamente in lavoro il calore prelevato dal termostato freddo.



Confrontando il rendimento della macchina di Carnot $\eta_c = 1 - \frac{T_f}{T_c}$, con quello di una macchina termica ordinaria $\eta = \frac{W}{Q_c} = 1 - \frac{Q_f}{Q_c}$, per il teorema di Carnot si ha la seguente relazione:

$$1 - \frac{Q_f}{Q_c} \leq 1 - \frac{T_f}{T_c} \Rightarrow \frac{Q_f}{T_f} \geq \frac{Q_c}{T_c} \Rightarrow \frac{Q_f}{T_f} - \frac{Q_c}{T_c} \geq 0, \text{ da cui segue che per una macchina reversibile si ha}$$

$$\frac{Q_f}{Q_c} = \frac{T_f}{T_c}.$$

Esempio. Una macchina a vapore lavora tra un termostato caldo a 100°C ed uno freddo a 0°C . Qual è il massimo rendimento possibile per questa macchina?

- Il massimo rendimento è quello di una macchina di Carnot che operi tra le stesse

temperature: $\eta_c = 1 - \frac{T_f}{T_c} = 26,8\%$

Il rapporto tra il rendimento di una macchina e il rendimento di Carnot è detto *rendimento del secondo principio*:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_c}.$$

Esempio. Una macchina estrae 200 J da un termostato a 373 K, compie 48 J di lavoro e cede 152 J a un termostato freddo a 273 K. Quanto lavoro viene perso durante un ciclo a causa dell'irreversibilità della macchina?

- Il rendimento della macchina irreversibile è $\eta = \frac{L}{Q_c} = \frac{48}{200} = 0,24$, mentre quello di una

macchina reversibile che operi tra gli stessi termostati è $\eta_c = 1 - \frac{T_f}{T_c} = 0,268$. Il lavoro perso è

pari a quella quantità di calore estratto pari a $W_{perso} = (\eta_c - \eta)Q_c = 5,6 J$.

13.7 Le macchine frigorifere

Una macchina frigorifera è sostanzialmente una macchina termica che funziona all'inverso: si fornisce lavoro alla macchina per estrarre calore da un termostato freddo e trasferirlo a un termostato caldo (il contrario avviene spontaneamente). Lo scopo è quello di trasferire la maggior quantità possibile di calore Q_f compiendo il minor lavoro possibile W . L'impossibilità di compiere questo processo senza che venga compiuto lavoro è stabilita dall'enunciato di Clausius del secondo principio della termodinamica:

E' impossibile che una macchina frigorifera operante in un ciclo produca come solo effetto quello di trasferire calore da un corpo più freddo a un corpo più caldo.

La misura delle prestazioni di una macchina frigorifera è data dal *coefficiente di effetto termico (COP)*:

$$\varepsilon = \frac{Q_f}{W}.$$

Maggiore è il coefficiente, migliore è la macchina frigorifera.

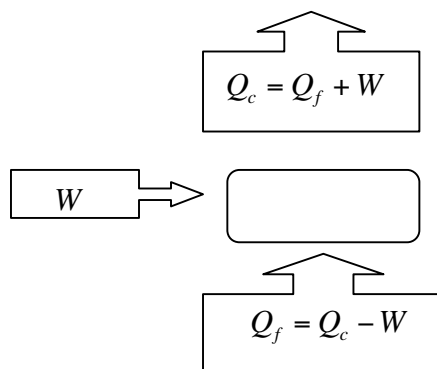
$$\varepsilon = \frac{Q_f}{W} = \frac{Q_f}{Q_c - Q_f} = \frac{Q_f}{Q_c \left(1 - \frac{Q_f}{Q_c}\right)} : \text{poiché il massimo coefficiente di effetto termico si ha per una}$$

macchina reversibile (di Carnot), per la quale risulta $\frac{Q_f}{Q_c} = \frac{T_f}{T_c}$, allora

$$\varepsilon \leq \varepsilon_{\max} = \frac{T_f}{T_c \left(1 - \frac{T_f}{T_c}\right)} = \frac{T_f}{T_c - T_f} = \frac{T_f}{\Delta T}. \text{ Ora, } W = \frac{Q_f}{\varepsilon} > \frac{Q_f}{\varepsilon_{\max}}, \text{ di conseguenza per diminuire il lavoro}$$

necessario per il funzionamento della macchina frigorifera occorre *aumentare* il coefficiente di effetto frigorifero.

Caso *pompa di calore*: $Q_c = Q_f + W = W(1 + \varepsilon)$ quindi, a parità di lavoro compiuto per sottrarre energia all'ambiente esterno per scaldare l'interno di un'abitazione, maggiore è il COP, maggiore è la quantità di calore trasferita all'interno.



13.8 Entropia e disordine

Esistono processi irreversibili connessi con il secondo principio della termodinamica, che non si possono descrivere facilmente utilizzando gli enunciati di Kelvin e Clausius. Pensiamo ad esempio a un bicchiere che cade da un tavolo: l'energia potenziale posseduta dal bicchiere all'inizio della caduta, viene utilizzata per rompere i legami molecolari che tengono insieme il bicchiere. Si tratta di un processo irreversibile del tipo che abbiamo appena introdotto. In tutti i processi irreversibili, tuttavia, *il sistema e l'ambiente circostante evolvono verso uno stato meno ordinato*.

Consideriamo un contenitore di gas su un tavolo e supponiamo che questo urti anelasticamente contro una parete. Ogni molecola possiede una velocità in relazione all'energia interna (in direzione casuale) ed una velocità associata al moto del centro di massa (la velocità con cui si muove la scatola sul tavolo). Quest'ultima velocità è *ordinata*, nel senso che potrebbe essere utilizzata per compiere un lavoro; in seguito all'urto viene trasformata in energia termica interna che *non è ordinata*: la temperatura del gas è aumentata.

C'è una grandezza fisica che misura il *disordine*: l'*entropia* S . L'entropia è una funzione di stato, al pari di pressione volume e temperatura e, al pari dell'energia interna, è la *variazione* di entropia il parametro interessante. Tale variazione, quando un sistema passa da uno stato a un altro è data da:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{rev}}{T} = \frac{mgh}{T},$$

dove ΔQ_{rev} è il calore che dobbiamo introdurre nel sistema in un *processo reversibile* per portarlo dallo stato iniziale a quello finale. Se si sottrae calore al sistema, la variazione di entropia è negativa.

L'entropia e il secondo principio della termodinamica

In generale l'entropia di un sistema può aumentare o diminuire, tuttavia

$$\text{l'entropia dell'Universo non diminuisce mai: } \Delta S_U > 0.$$

Si tratta dell'enunciato del secondo principio della termodinamica in funzione dell'entropia, equivalente a quelli di Clausius e di Kelvin.

Occorre specificare che l'aumento dell'entropia di un sistema isolato (o dell'Universo) avviene in seguito ad un processo irreversibile; se il processo è reversibile la variazione di entropia è nulla.

Per calcolare la *variazione* di entropia, dobbiamo trovare un processo reversibile che colleghi lo stato iniziale a quello finale, trovare il calore fornito o sottratto in questo processo, e utilizzare infine

$$\text{l'equazione } \Delta S = \frac{\Delta Q_{rev}}{T}.$$

Se, ad esempio, lasciamo cadere da un'altezza h un blocco di massa m e questo urta anelasticamente contro il suolo, la temperatura T del sistema (isolato) blocco-atmosfera-suolo non varia apprezzabilmente. Di conseguenza non viene fornito né sottratto calore al sistema. Tuttavia, in seguito all'urto, l'energia interna del suolo e dell'atmosfera è cambiata di un fattore $\Delta U = mgh$, a spese dell'energia potenziale del blocco.

Si avrebbe lo stesso effetto se fornissimo calore $\Delta Q = mgh$ a temperatura costante T , e la variazione dell'entropia sarebbe

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{rev}}{T} = \frac{mgh}{T}.$$

Osserviamo che l'energia impiegata teoricamente in questo processo, mgh , si sarebbe potuta utilizzare per compiere un lavoro, invece che “perdersi” in aumento di energia interna dell'atmosfera e del suolo (energia non ordinata). In generale

in un processo irreversibile, un'energia pari al prodotto della variazione di entropia dell'Universo per la temperatura del termostato più freddo disponibile viene trasformata in modo da non essere più in grado di compiere un lavoro.

$$W_{perso} = T \cdot \Delta S_U$$

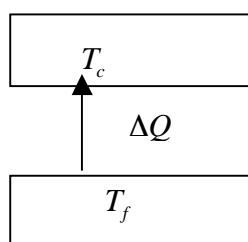
Consideriamo adesso il caso della conduzione di calore Q da un termostato caldo alla temperatura T_c ad uno freddo alla temperatura T_f . Le variazioni di entropia per i due termostati sono, rispettivamente $\Delta S_c = -\frac{Q}{T_c}$ e $\Delta S_f = \frac{Q}{T_f}$.

La variazione totale di entropia dell'Universo è $\Delta S_U = \frac{Q}{T_f} - \frac{Q}{T_c}$. Il lavoro perso in questo processo

sarà quindi $W_{perso} = T_f \cdot \Delta S_U = T_f \cdot Q \left(\frac{T_c - T_f}{T_c T_f} \right) = Q \cdot \left(1 - \frac{T_f}{T_c} \right)$. E' importante osservare che questo

lavoro perso è uguale a quello compiuto da una macchina di Carnot che lavori tra le temperature dei due termostati: $\eta_c = 1 - \frac{T_f}{T_c} \Rightarrow W_{perso} = Q \cdot \eta_c$.

Equivalenza degli enunciati del secondo principio: Clausius – entropia



Se l'enunciato di Clausius fosse violato, potremmo trasferire calore dal termostato freddo a quello caldo senza compiere lavoro. Di conseguenza l'entropia del termostato freddo diminuirebbe $\Delta S_f = -\frac{\Delta Q}{T_f}$, mentre quella

del termostato caldo aumenterebbe $\Delta S_c = \frac{\Delta Q}{T_c}$. Complessivamente

l'entropia dell'universo $\Delta S_U = \Delta S_f + \Delta S_c = \Delta Q \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_f} \right) < 0$, in palese

violazione del secondo Principio in termini di entropia.

Viceversa, se l'entropia dell'Universo potesse diminuire, avremmo un "lavoro perso" negativo: si tratterebbe quindi di lavoro che potrebbe essere utilizzato, ad esempio, per far funzionare una macchina frigorifera ordinaria, fornendo ad essa il lavoro necessario per il suo funzionamento, rendendola di fatto una macchina termica ideale, violando così l'enunciato di Clausius del secondo Principio della termodinamica.

13.9 L'entropia nelle principali trasformazioni termodinamiche di un gas perfetto

Vediamo come si calcola l'entropia nel caso quasi-statico. In ognuna delle trasformazioni considerate si suddivide l'intervallo in cui varia la funzione (o le funzioni) di stato interessate dalla trasformazione in intervalli di ampiezza *infinitesima*, in modo da poter considerare approssimativamente costante la temperatura (passaggio attraverso stati di equilibrio). Indicata con δS la variazione di entropia nell'intervallo infinitesimo, la variazione di entropia complessiva sarà data dalla somma delle variazioni infinitesime: $\Delta S_{AB} = \sum \delta S = \sum \frac{\Delta Q}{T} = \sum \frac{\Delta U + \Delta W}{T}$.

Isocora

Nel caso della trasformazione isocora il gas non compie lavoro, quindi la variazione di entropia *del sistema* nel passaggio dallo stato A allo stato B è data dalla relazione

$$\Delta S_{AB} = \sum \frac{\Delta U}{T} = \sum \frac{3nR\Delta T}{2T} = \frac{3}{2}nR \ln \frac{T_B}{T_A} = \frac{3}{2}nR \ln \frac{P_B}{P_A}.$$

Isobara

In questo caso il lavoro è diverso da zero e la variazione di entropia è:

$$\Delta S_{AB} = \sum \frac{\Delta U + \Delta W}{T} = \sum \frac{3nR\Delta T}{2T} + \frac{nR\Delta T}{T} = \frac{5}{2}nR \ln \frac{T_B}{T_A} = \frac{3}{2}nR \ln \frac{V_B}{V_A}.$$

Isoterma

In una trasformazione isoterma non si ha variazione di energia interna, pertanto

$$\Delta S_{AB} = \sum \frac{\Delta W}{T} \sum \frac{nRT \ln(V_B/V_A)}{T} = nR \ln \frac{V_B}{V_A}.$$

Adiabatica

Nel caso di una trasformazione adiabatica *irreversibile* si considera il calore reversibile come quello ottenuto sostituendo (nel caso di un'espansione) all'adiabatica un'isobara ed un'isocora in successione. Risulta quindi

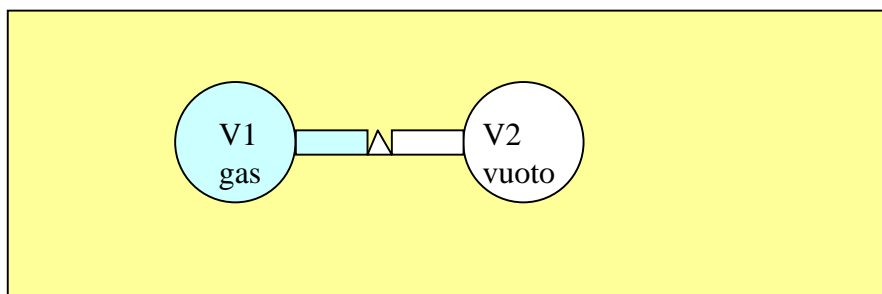
$$\Delta S_{AB} = \Delta S_{AC} + \Delta S_{CB} = \frac{5}{2} nR \ln \left(\frac{T_C}{T_A} \right) + \frac{3}{2} nR \ln \left(\frac{T_B}{T_C} \right).$$

Se la trasformazione fosse reversibile, allora la variazione di entropia sarebbe $\Delta S_{AB} = 0$.

13.10 Entropia e probabilità

Sebbene l'entropia di un dato sistema possa diminuire durante un processo irreversibile, la variazione totale dell'entropia dell'Universo è sempre positiva: l'Universo si muove sempre verso uno stato di *minore* ordine. Vediamo adesso come il concetto di entropia sia connesso a quello di *probabilità*. In seguito ad un processo irreversibile, l'Universo ha più probabilità di evolvere verso uno stato meno ordinato che verso uno più ordinato.

Vediamo un esempio pratico: l'*espansione adiabatica libera* di un gas perfetto.



Un gas è confinato in un recipiente di volume V_1 , mentre in un recipiente adiacente di ugual volume è stato praticato il vuoto. I due recipienti sono separati da un rubinetto e l'intero sistema è circondato da una parete rigida non conduttrice. Quando si apre il rubinetto, il gas fluisce *velocemente* nel recipiente di destra, con il risultato che il volume raddoppia e la pressione dimezza senza che sia stato compiuto alcun lavoro, e senza alcun trasferimento di calore, né al gas, né dal gas. Per il primo principio della termodinamica non c'è variazione di energia interna e, di conseguenza, di temperatura. Si tratta di un processo irreversibile nel senso che il gas, lasciato a se stesso è *poco probabile* che, per effetto del moto delle molecole che lo costituiscono, abbandoni il recipiente di destra ritornando in quello di sinistra.

Per calcolare la variazione di entropia del gas dobbiamo trovare un processo *reversibile* che porti il gas dallo stesso stato iniziale allo stesso stato finale. Conviene considerare un'*espansione isoterma* durante la quale il gas assorbe da un termostato caldo una quantità di calore Q , e si espande contro un pistone compiendo un lavoro $W = Q$. la variazione di entropia del termostato sarà $-\frac{Q}{T}$, mentre

quella del gas sarà $\frac{Q}{T}$. Il lavoro compiuto durante la trasformazione sarà

$$W = Q = nRT \log \frac{2V_1}{V_1} = nRT \log 2, \text{ di conseguenza la variazione di entropia del gas sarà}$$

$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{nRT \log 2}{T} = nR \log 2$. Quindi, in un processo irreversibile, una certa quantità di energia diventa incapace di compiere lavoro e va ad aumentare l'entropia dell'Universo.

Equilibrio statistico

Cerchiamo di capire la cosiddetta *legge di distribuzione di Maxwell-Boltzmann* delle molecole di un sistema (ad esempio un gas). Siano $E_1; E_2; \dots E_N$ i valori dell'energia di ognuna delle N molecole che costituiscono il sistema. Concorrono alla definizione di tali energie le velocità dovute ai vari tipi di moto delle molecole. Indichiamo con n_i il numero di molecole con energia E_i ($N = \sum n_i$).

L'energia del sistema (isolato) sarà quindi invariante e definita da $U = \sum n_i E_i$. In seguito agli urti cambiano i valori degli n_i , ovvero cambia la loro *distribuzione*. Si dice che il sistema si trova in **equilibrio statistico** quando viene raggiunta la distribuzione avente la massima probabilità. L'energia media delle molecole in un sistema in equilibrio statistico è data dal valore

$$E_{media} = \frac{U}{N} = \frac{\sum n_i E_i}{\sum n_i}.$$

Da quanto appena detto segue che un sistema in equilibrio statistico ha una temperatura ben definita, quindi l'*equilibrio statistico* è equivalente all'*equilibrio termico*.

Il problema fondamentale della **meccanica statistica** è quindi rappresentato dalla ricerca della *distribuzione di massima probabilità per un sistema isolato di composizione fissata*. I maggiori scienziati impegnati nello sviluppo di questa branca della Fisica furono *Boltzmann (1844-1906)*; *Maxwell (1831-1879)* e *Gibbs (1839-1905)*.

La legge di distribuzione più ampiamente utilizzata è quella di Maxwell-Boltzmann, secondo cui il numero di molecole corrispondenti all'energia E_i , nella distribuzione più probabile alla temperatura T è

$$n_i = A e^{-\frac{E_i}{kT}},$$

dove A è una costante "di normalizzazione", cioè tale che $N = \sum n_i$.

Macrostatì e microstatì

Per definire il significato statistico dello stato di un sistema termodinamico occorre ricordare che uno stato è di *equilibrio* quando le funzioni di stato sono definite in ognuna delle parti che suddividono il volume occupato. In tale situazione il numero medio di molecole presenti nei vari elementi di volume è costante, pur non essendo ovviamente sempre le stesse: si tratta di una sorta di *equilibrio dinamico* regolato dal continuo scambio di molecole tra i vari elementi di volume.

Definiamo *macrostatò* ogni particolare stato corrispondente sia a configurazioni di equilibrio, che a configurazioni di non equilibrio (in questo caso è possibile definire lo stato associando ad ogni elemento di volume un numero medio di molecole ed un'energia cinetica media variabili con il tempo).

Esaminiamo il caso dell'espansione libera di un gas perfetto. Se il gas è tutto contenuto in uno dei due volumi che costituiscono l'intero contenitore, quando viene aperto il rubinetto il gas si espande fino ad occupare tutto il volume: si passa quindi dal macrostatò $(0; N)$ a quello $(N/2; N/2)$. In termini probabilistici il macrostatò $(0; N)$ è quello a cui viene associata una probabilità *minima*, mentre quella *massima* viene associata al macrostatò $(N/2; N/2)$. Osserviamo che nell'espansione libera il gas passa da uno stato iniziale meno probabile ad uno stato iniziale più probabile.

In generale un macrostatò $(N_1; N_2)$ con $N = N_1 + N_2$ è realizzabile da un numero di configurazioni, che chiamiamo *microstatì* e che hanno tutti la stessa probabilità di presentarsi, pari alle combinazioni di N elementi a gruppi di N_1 (o a gruppi di $N - N_1 = N_2$), una volta fissati gli N_1 . Verificare che

$$\binom{N}{N_1} = \binom{N}{N - N_1}$$

Esempio: $N = 6$ (statisticamente poco significativo, visto che il numero di molecole di un gas è di solito dell'ordine di 10^{23})

I macrostati (ed il numero di microstati corrispondenti) sono $(6;0)$ $(0;6)$ $\binom{6}{0} = 1$ $(5;1)$ $(1;5)$ $\binom{6}{1} = 6$ $(2;4)$ $(4;2)$ $\binom{6}{2} = 15$ $(3;3)$ $\binom{6}{3} = 20$. Il totale dei microstati è quindi $\sum_{k=0}^N \binom{N}{k} = 2^N = 2^6 = 64$. Si definisce

probabilità matematica del macrostato $P(M_k) = \frac{C_{N,k-1}}{2^N}$, e *probabilità termodinamica del macrostato* il numero di microstati che gli corrispondono. In riferimento a quanto appena visto risulta che, ad esempio, la probabilità matematica del macrostato $(4;2)$ è $P((4;2)) = \frac{C_{6,2}}{2^6} = \frac{15}{64}$, mentre la probabilità termodinamica del medesimo macrostato è $\binom{6}{2} = 15$.

E' possibile osservare che al crescere di N la differenza tra il numero di microstati corrispondenti a macrostati successivi diventa sempre più grande. Ad esempio, se $N = 6$ la differenza tra il numero di microstati del macrostato $(3;3)$ e quelli del macrostato $(4;2)$ è $20 - 15 = 5$, mentre se fosse $N = 10$ la differenza tra il macrostato $(5;5)$ ed il macrostato $(6;4)$ è $\binom{10}{5} - \binom{10}{4} = 252 - 210 = 42$.

In buona sostanza da queste considerazioni, e coerentemente con il secondo principio della termodinamica, è lecito supporre l'evoluzione di un sistema isolato (negli esempi trattati il sistema isolato era quasi sempre l'Universo) verso lo stato di equilibrio *attraverso macrostati di probabilità termodinamica crescente*; in questo contesto si afferma la seguente definizione di entropia:

$$S = k \ln \wp,$$

dove con \wp abbiamo indicato la probabilità termodinamica del macrostato. L'andamento logaritmico tiene conto dei seguenti fatti:

1. Per osservare apprezzabili cambiamenti dell'entropia occorrono variazioni significative di \wp ;
2. Se $\wp_i < \wp_j \Rightarrow \Delta S = k \ln \wp_j - k \ln \wp_i = k \ln \frac{\wp_j}{\wp_i} > 0$, in pieno accordo con il secondo principio della termodinamica.
3. Se assegniamo il valore di probabilità termodinamica $\wp = 1$ al macrostato corrispondente allo zero assoluto si ha che a tale temperatura l'entropia è zero; da questo segue che non è possibile sottrarre energia a corpi che si trovano a temperature prossime allo zero assoluto.

Esercizi

1. Una macchina avente il rendimento del 20% compie 100 J di lavoro in un ciclo. (a) Quanto calore viene assorbito in un ciclo? (b) Quanto calore viene ceduto in un ciclo?
 - (a) $\eta = \frac{W}{Q_c} \Rightarrow Q_c = \frac{W}{\eta} = 500J$; (b) $W = Q_c - Q_f \Rightarrow Q_f = 400J$.
2. Una macchina che sviluppa una potenza di 200W ha un rendimento del 30%; essa lavora a 10 cicli/s. (a) Quanto lavoro compie in ogni ciclo? (b) Quanto calore assorbe e quanto calore cede in ogni ciclo?
 - (a) $P = \frac{W}{t} \Rightarrow W = \frac{P \cdot t}{10} = 20J$; (b) $Q_c = \frac{W}{\eta} = 67J$; $Q_f = Q_c - W = 47J$.
3. Una macchina frigorigena ha il coefficiente di effetto frigorifero pari a 5,0. In ogni ciclo, essa assorbe 25kJ da un termostato freddo. (a) Quanto lavoro si deve compiere? (b) Quanto calore viene ceduto al termostato caldo?
 - (a) $\varepsilon = \frac{Q_f}{W} \Rightarrow W = 5kJ$; (b) $W = Q_c - Q_f \Rightarrow Q_c = 30kJ$.

4. Una macchina frigorigena assorbe 5kJ da un termostato freddo e ne cede 8kJ. (a) Qual è il suo C.O.P.? (b) Se azioniamo la macchina all'inverso, ovvero come macchina termica, qual è il suo rendimento?

$$\bullet \quad (a) \varepsilon = \frac{Q_f}{Q_c - Q_f} = 1,67; (b) \eta = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} = 37,5\%.$$

5. Una macchina frigorigena assorbe 500J da un termostato freddo e ne cede 800J. Si supponga che l'enunciato di Kelvin-Planck sia falso e si dimostri che una macchina termica perfetta, lavorando assieme alla macchina frigorigena, può violare l'enunciato di Clausius.

- Se la macchina termica perfetta assorbe X J di calore dal termostato caldo, possiamo utilizzare il lavoro che questa è in grado di compiere per l'assorbimento da parte della macchina frigorigena dei 500 J dal termostato freddo. Dovendo risultare $800 - X = 500$ il calore assorbito dalla macchina termica perfetta è quindi pari a 300 J.

6. Una macchina di Carnot lavora tra due termostati alle temperature di 300K e 200K. (a) Qual è il suo rendimento? (b) Se in un ciclo assorbe 120J dal termostato caldo, quanto lavoro compie? (c) Qual è il C.O.P. di questa macchina se lavora invertita come una macchina frigorigena tra i due termostati?

$$\bullet \quad (a) \eta_c = 1 - \frac{T_f}{T_c} = 33\%; (b) \eta = \frac{W}{Q_c} \Rightarrow W = \eta Q_c = 40J; (c) \varepsilon = \frac{Q_f}{W} = \frac{Q_f}{Q_c - Q_f} = \frac{Q_f}{Q_c \left(1 - \frac{Q_f}{Q_c}\right)} \leq \varepsilon_{\max} = \frac{T_f}{T_c \left(1 - \frac{T_f}{T_c}\right)} = \frac{T_f}{T_c - T_f} = 2.$$

7. Una macchina sottrae 250 J da un termostato a 300K e cede 200J ad un termostato a 200K. (a) Qual è il suo rendimento? (b) Qual è il rendimento del secondo principio? (c) Quanto lavoro in più si potrebbe compiere se la macchina fosse reversibile?

$$\bullet \quad (a) \eta = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} = 20\%; (b) \eta_{ap} = \frac{\eta}{1 - T_f/T_c} = 60\%; (c) \Delta W = (\eta_c - \eta)Q_c = 33,3J.$$

8. Una centrale elettrica a vapore ha un rendimento del secondo principio del 58%. In essa il vapor acqueo entra a 245°C ed esce a 37°C. (a) Qual è il rendimento reale? (b) Quanto calore viene ceduto in corrispondenza di 1000J di lavoro compiuto?

$$\bullet \quad (a) \eta = \eta_{sp} \left(1 - T_f/T_c\right) = \frac{58}{100} \left(1 - \frac{310}{518}\right) = 23\%;$$

$$Q_c = \frac{W}{\eta} \Rightarrow W = \frac{W}{\eta} - Q_f \Rightarrow Q_f = W \left(\frac{1}{\eta} - 1\right) = 3,35kJ.$$

9. Una pompa di calore fornisce 20 kW per riscaldare una casa. La temperatura esterna è -10°C e la temperatura interna dell'aria calda che esce dal ventilatore è 40°C. (a) Qual è il coefficiente di effetto termico di una pompa di calore di Carnot che lavori tra queste due temperature? (b) Qual è la minima potenza che può avere un motore che debba azionare questa pompa di calore? (c) Se il rendimento del secondo principio della pompa di calore è del 60%, che potenza deve avere il motore?

$$\bullet \quad (a) \text{ La pompa è di Carnot, quindi } \varepsilon = \varepsilon_{\max}$$

$$\varepsilon = \frac{Q_f}{W} = \frac{Q_f}{Q_c - Q_f} = \frac{Q_f}{Q_c \left(1 - \frac{Q_f}{Q_c}\right)} = \varepsilon_{\max} = \frac{T_f}{T_c \left(1 - \frac{T_f}{T_c}\right)} = \frac{T_f}{T_c - T_f} = 5,26.$$

- (b) La potenza del motore $P = W/t$ sarà tale che

$$\frac{Q_f/t}{W/t} = \frac{(Q_c - W)/t}{W/t} = \frac{Q_c/t}{W/t} - 1 \leq \varepsilon_{\max} \Rightarrow \frac{W}{t} \geq \frac{Q_c/t}{1 + \varepsilon_{\max}} = \frac{20kW}{6,26} = 3,19kW.$$
- (c) Dal ragionamento di cui al punto precedente risulta:

$$P = \frac{P_c}{1 + \varepsilon} = \frac{P_c}{1 + \eta_{sp} \varepsilon_{\max}} = 4,81kW.$$

10. Un frigorifero è progettato per un consumo di 370W. (a) Qual è la massima quantità di calore che esso può sottrarre in 1 s se l'interno è a 0°C ed esso cede calore in una stanza a 20°C? (b) Se il rendimento del secondo principio per il frigorifero è il 70%, quanto calore può sottrarre in 1s?

- Dalla $\varepsilon = \frac{Q_f}{W} = \frac{Q_f}{Q_c - Q_f} \leq \varepsilon_{\max} = \frac{T_f}{T_c \left(1 - \frac{T_f}{T_c}\right)} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$ segue $\frac{Q_f}{t} \leq \frac{T_f}{T_c - T_f} \frac{W}{t} = 5,05kW.$
- $\frac{Q_f}{t} = \varepsilon \frac{W}{t} = \varepsilon_{sp} \varepsilon_{\max} \frac{W}{t} = 3,53kW.$

11. Se 500 J di calore sono trasferiti da un termostato a 40° K ad un termostato a 300 K, si trovi la variazione d'entropia (a) del termostato caldo; (b) del termostato freddo; (c) dell'universo. (d) Quanto lavoro avrebbe potuto essere compiuto se i 500 J fossero stati trasferiti da una macchina di Carnot operante tra i due termostati?

- (a) $\Delta S_c = -\frac{Q}{T_c} = -\frac{500}{400} = -1,25 \frac{J}{K}$; (b) $\Delta S_f = \frac{Q}{T_f} = \frac{500}{300} = 1,67 \frac{J}{K}$; (c) $\Delta S_U = \frac{Q}{T_f} - \frac{Q}{T_c} = 0,42 \frac{J}{K}$ (d) $W_{Carnot} = W_{perso} = \Delta S_U \cdot T_f = 0,42 \cdot 300 = 126J.$

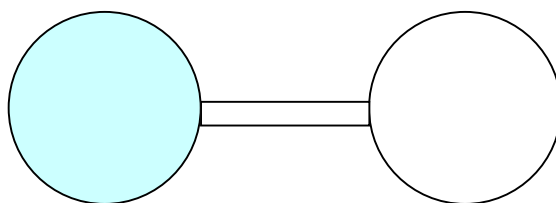
12. Si calcoli la variazione di entropia di 1 kg di acqua a 100°C quando si trasforma in vapore in condizioni normali.

- Se forniamo reversibilmente il calore necessario per il processo di evaporazione,

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_{rev}}{T} = \frac{mL_e}{T} = \frac{2257}{373} = 6,05 \frac{kJ}{K}.$$

13. Due moli di un gas perfetto a $T = 400K$ si espandono isotermicamente e reversibilmente da un volume iniziale di 40 l ad uno finale di 80 l. (a) Si trovi la variazione di entropia del gas in questo processo; (b) Si trovi la variazione di entropia dell'universo in questo processo; (c) questo stesso gas, sempre a 400 K, è inizialmente in una metà del contenitore da 80 l, il quale è termicamente isolato dall'ambiente esterno. Si rompe il setto separatore ed il gas subisce un'espansione adiabatica libera da 40 a 80 l ed alla fine si porta in equilibrio. Si trovi la variazione di entropia del gas per questo processo. (d) Si trovi la variazione di entropia dell'universo per questo processo.

- (a) $\Delta S_{gas} = \frac{\Delta Q_{rev}}{T} = \frac{W}{T} = \frac{nRT}{T} \ln \frac{V_f}{V_i} = 11,52 \frac{J}{K};$
- (b) trasformazione reversibile, quindi $\Delta S_U = 0;$



- (c) Il lavoro compiuto in una trasformazione adiabatica è $W = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{1 - \gamma}$,

sussistendo la relazione $PV^\gamma = \text{const.}$ Ora, per il calcolo della variazione di entropia è sufficiente conoscere l'espressione del calore apportato in una trasformazione reversibile; nel nostro caso, quella di cui al punto (a):

$$\Delta S_{\text{gas}} = \frac{\Delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{W}{T} = \frac{nRT}{T} \ln \frac{V_f}{V_i} = 11,52 \frac{J}{K}.$$

- (d) Poiché l'ambiente esterno è termicamente isolato dal contenitore, la variazione di entropia dell'universo coincide con la variazione di entropia del gas:

$$\Delta S_{\text{gas}} = \Delta S_U = 11,52 \frac{J}{K}.$$

13.11 Un esempio di macchina termica reale: il motore a scoppio a 4 tempi

1° tempo: aspirazione (espansione isobara). Il *pistone*, spinto da un motorino elettrico di avviamento, si sposta verso il basso. Attraverso la *valvola di aspirazione* viene introdotta nel *cilindro* una miscela di aria e benzina, mentre la *valvola di scarico* resta chiusa.

2° tempo: compressione (compressione adiabatica). Il motorino d'avviamento spinge verso l'alto il pistone, a valvole chiuse. La miscela aria-benzina viene quindi compressa nella parte alta del cilindro.

3° tempo: scoppio (espansione adiabatica a volume costante). Quando la miscela è al massimo della compressione, un dispositivo elettrico (*candela*) produce una scintilla provocando lo scoppio della miscela. Viene così prodotto gas a pressione molto alta, in un volume che, per la rapidità con cui avviene la trasformazione, può ritenersi costante. Segue poi una rapida espansione del gas che spinge il pistone verso il basso.

3° tempo: scarico (espulsione a volume costante). L'inerzia del *volano* a cui è collegato, spinge il pistone verso l'alto, contemporaneamente all'apertura della valvola di scarico. Il ciclo è così completato.

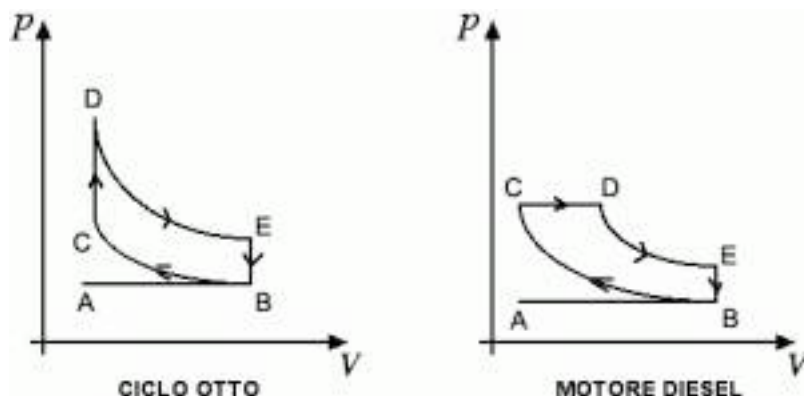
Il **rendimento teorico** del motore a scoppio, in corrispondenza di una temperatura esterna di

293K, e di una di combustione interna di circa 1773K sarebbe $\eta = 1 - \frac{293}{1773} = 0,834$, mentre nella

realtà si arriva all'incirca ad un rendimento del 35%.

Il rendimento dipende dal *rapporto di compressione* tra il volume del cilindro quando il pistone occupa la posizione più bassa possibile, e quello nella fase in cui occupa la posizione più alta possibile. Per motivi di sicurezza, il rapporto di compressione viene mantenuto inferiore al valore dieci. In questo modo si evita il fenomeno della *combustione spontanea* della miscela aria-benzina, e si limitano le pressioni che, altrimenti, assumerebbero valori pericolosamente elevati.

Il punto di combustione del *gasolio* è più alto di quello della benzina. Ciò permette ai *motori Diesel*, sprovvisti di candele, di raggiungere rapporti di compressione prossimi anche a dieci, con un rendimento superiore a quello del motore benzina.



Termodinamica del ciclo (tratto dall'enciclopedia "Wikipedia")

Facendo riferimento alla figura del ciclo, supponiamo di lavorare con un gas perfetto allora il lavoro fatto è solo quello:

$$L = Q_{ass} - Q_{ced} = c_v(T_3 - T_2) - c_v(T_4 - T_1)$$

dove c_v è il calore molare a volume costante. Di conseguenza, il rendimento del ciclo è:

$$\eta = \frac{L}{Q_{ass}} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}.$$

Ma dalle due [trasformazioni adiabatiche](#) reversibili, si ha:

$$T_3 V_b^{\gamma-1} = T_4 V_a^{\gamma-1} \text{ e } T_2 V_b^{\gamma-1} = T_1 V_a^{\gamma-1}, \text{ dove } \gamma = \frac{c_p}{c_v}.$$

Dividendo membro a membro otteniamo:

$$\frac{T_2}{T_3} = \frac{T_1}{T_4}$$

così che il rendimento può essere espresso in termini di sole temperature o volumi:

$$\eta = 1 - \frac{T_4}{T_3} \left(\frac{1 - \frac{T_1}{T_4}}{1 - \frac{T_2}{T_3}} \right) = 1 - \frac{T_4}{T_3} = 1 - \left(\frac{V_b}{V_a} \right)^{\gamma-1}$$

Indicando con $r := \frac{V_b}{V_a}$ detto [rapporto volumetrico di compressione](#), si ha infine:

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}$$

In un motore a benzina reale, r non può essere inferiore a circa 1/10 (sui motori in genere i valori sono 14:1, se il [rendimento volumetrico](#) è inferiore a uno, che riduce la compressione effettiva del gas, dal momento che se r è più piccolo, l'aumento di temperatura dovuto alla compressione della miscela di vapori di benzina e aria è tale da provocare la combustione prima dello scoccare della scintilla ([preaccensione](#)). Tutti gli effetti di disturbo presenti in un motore a benzina reale, come le accelerazioni, gli attriti, i moti turbolenti, abbassano il rendimento molto al di sotto di quello di un ciclo Otto a gas ideale, portandolo a circa 0,3 (30%).