

FISICA

Termodinamica

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

*Autore: **prof. Pappalardo Vincenzo***

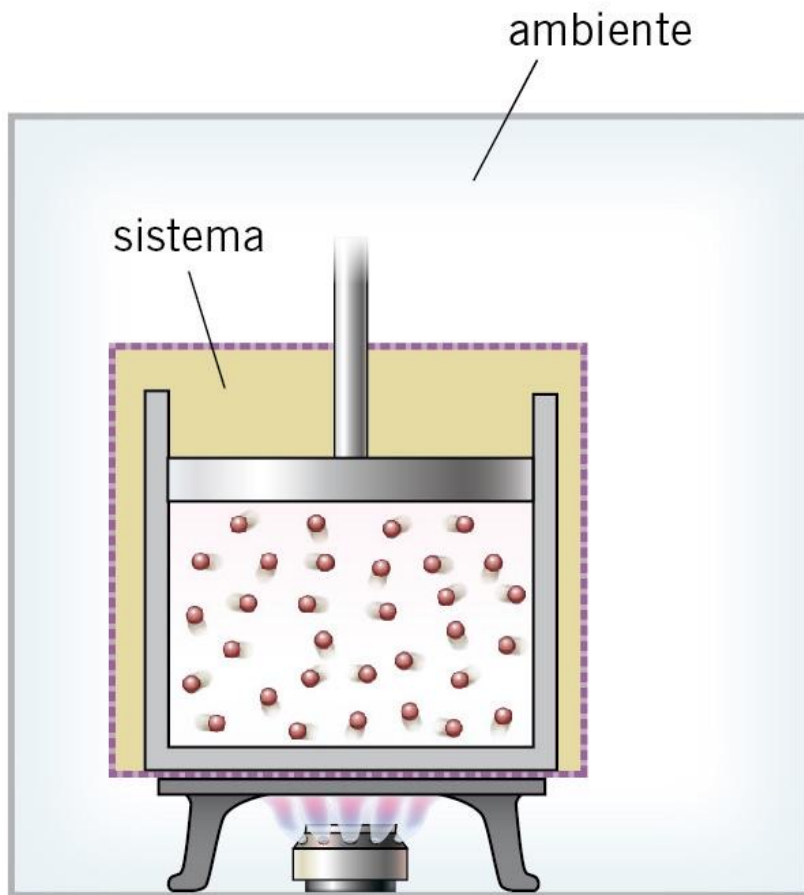
*docente di **Matematica e Fisica***



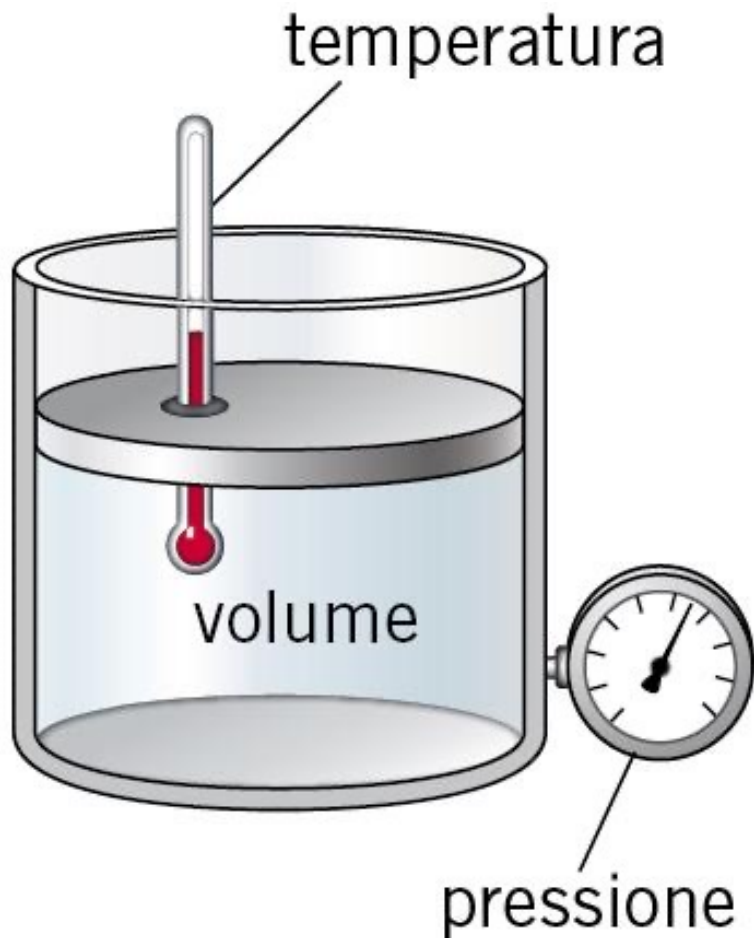


La **termodinamica** si occupa principalmente degli scambi energetici fra un sistema e l'ambiente esterno con cui esso può interagire, con particolare riguardo alle **trasformazioni di lavoro in calore e di calore in lavoro**.

Quando un sistema riceve energia dall'esterno, la sua energia interna (cinetica+potenziale) aumenta; quando la cede all'esterno, la sua energia interna diminuisce.



Per studiare gli scambi di energia, considereremo un sistema fisico molto semplice: il gas perfetto contenuto in un cilindro chiuso da un pistone a tenuta stagna. L'ambiente è tutto ciò che è al di fuori di questo sistema.



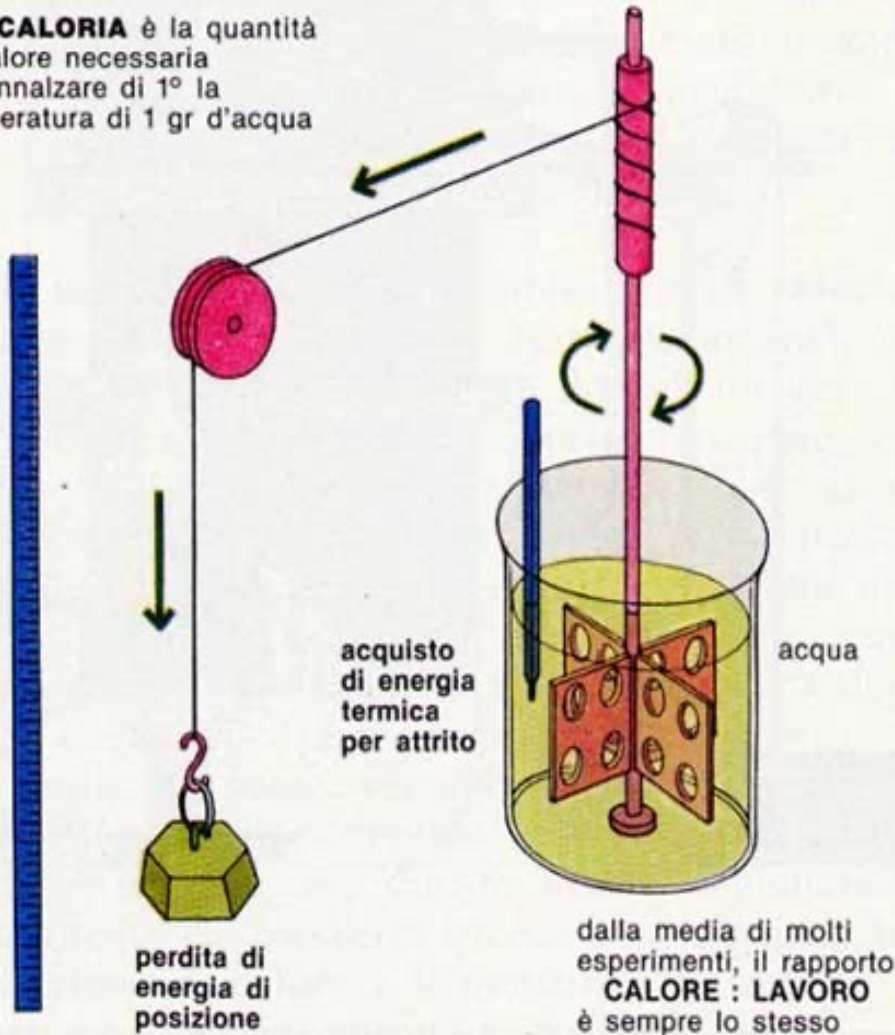
Lo stato termodinamico di un gas è descritto dalle variabili (p, V, T) , legate dalla legge dei gas perfetti.

Ogni volta che il sistema gassoso riceve o cede energia, passa da uno stato all'altro (trasformazioni termodinamiche).

PRINCIPIO DI EQUIVALENZA

Esperimento di Joule

una **CALORIA** è la quantità di calore necessaria per innalzare di 1° la temperatura di 1 gr d'acqua



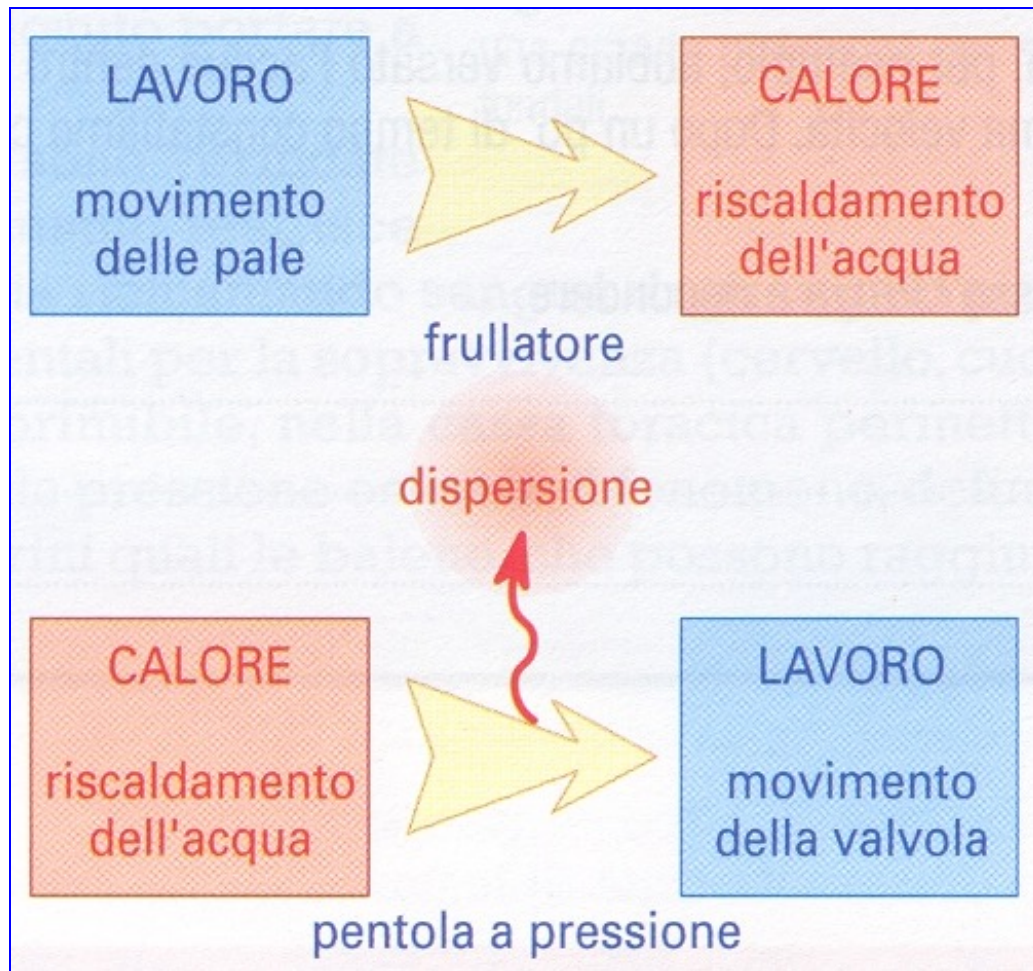
PRINCIPIO DI EQUIVALENZA

Il lavoro L (in joule) necessario per ottenere un dato incremento di temperatura è direttamente proporzionale alla quantità di calore Q (in calorie) che bisogna fornire per ottenere lo stesso incremento:

$$\frac{L}{Q} = J$$

$J = 4,186 \text{ J/cal} = \text{equivalente meccanico del calore}$

Calore e lavoro sono due aspetti diversi dell'energia che è possibile trasformare l'uno nell'altro e viceversa.

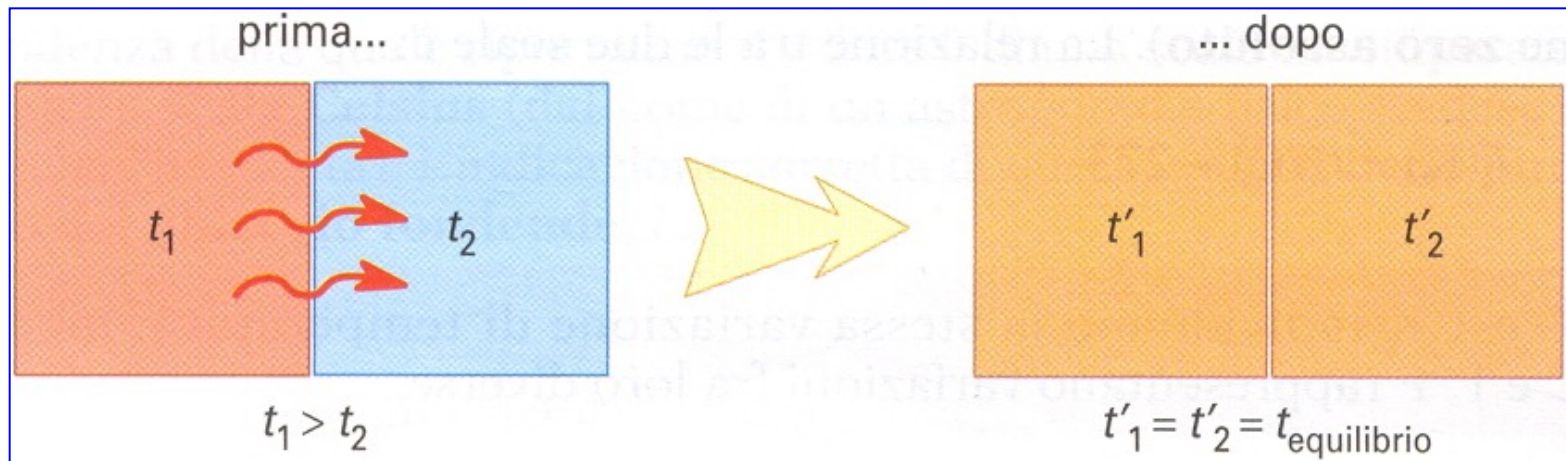


E' sempre possibile trasformare integralmente il lavoro in calore.

La trasformazione inversa di calore in lavoro è possibile ma non integralmente, perché soggetta ad alcune condizioni restrittive.

PRINCIPIO ZERO DELLA TERMODINAMICA

Due corpi si dicono in *equilibrio termico* quando si trovano nello stato termico, cioè quando hanno la stessa temperatura.



Per definire operativamente **la temperatura**, come quella grandezza che stabilisce se due sistemi qualsiasi sono all'equilibrio termico fra loro, abbiamo bisogno del seguente principio.

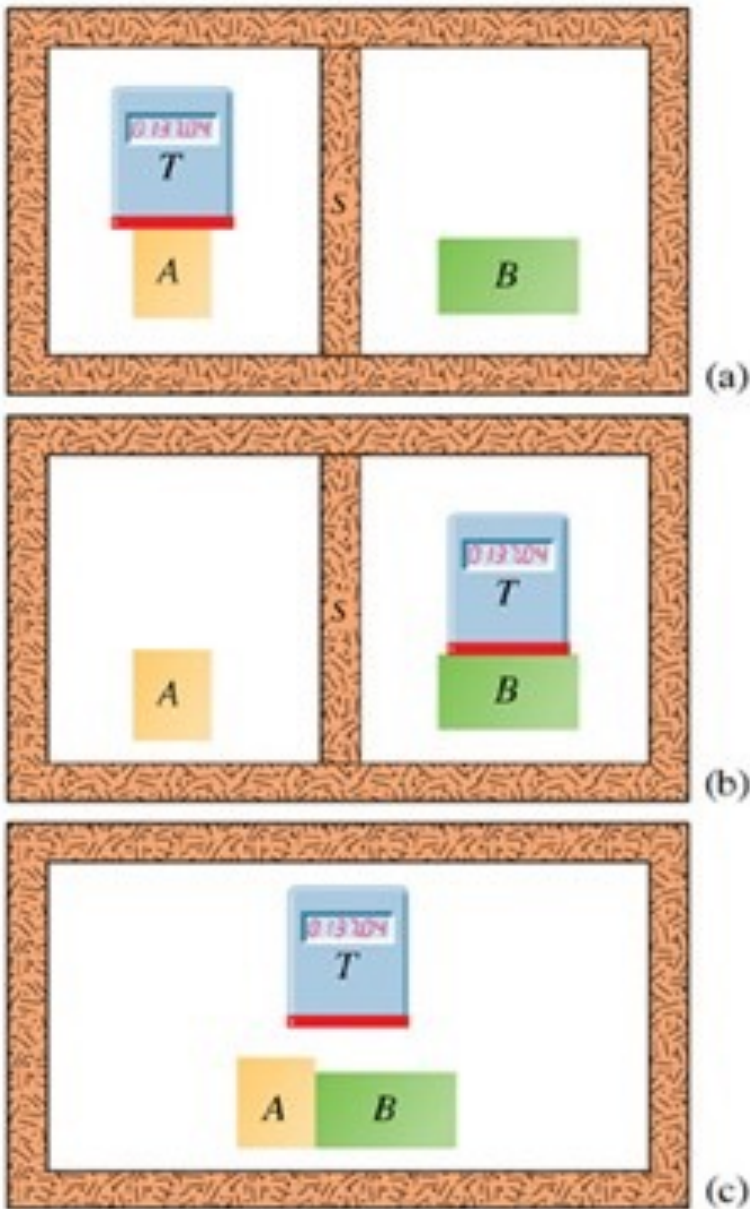
Principio zero della termodinamica

Se due sistemi A e B sono separatamente in equilibrio termico con un terzo sistema T, essi sono in equilibrio termico fra loro:

$$T(A) = T(T); T(B) = T(T)$$



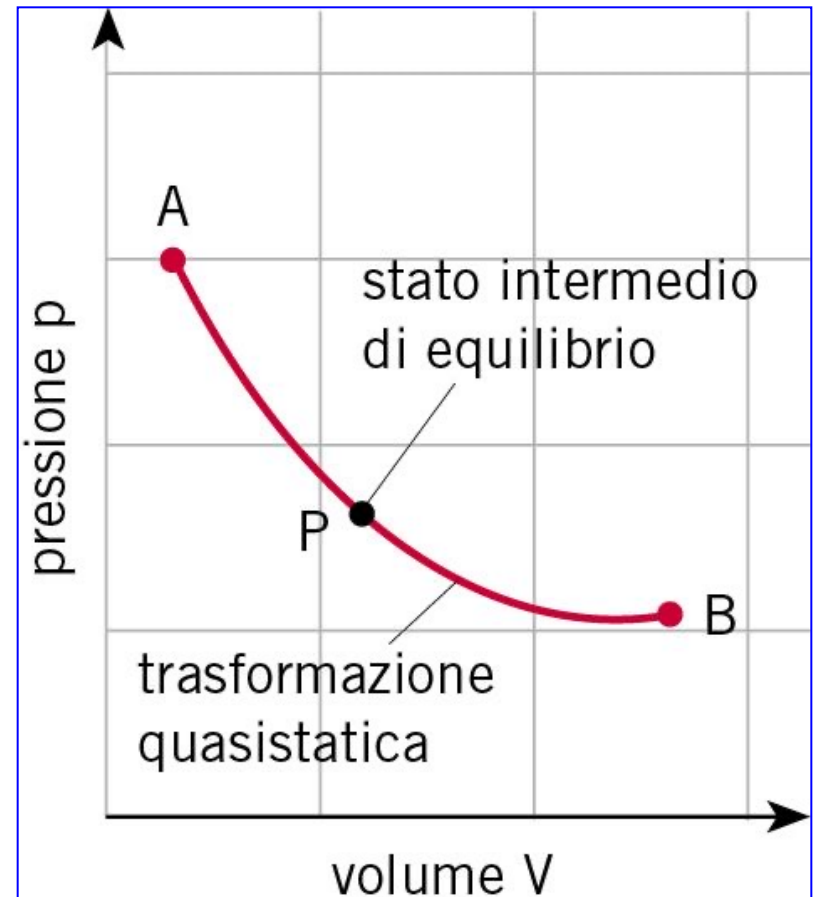
$$T(A) = T(B)$$

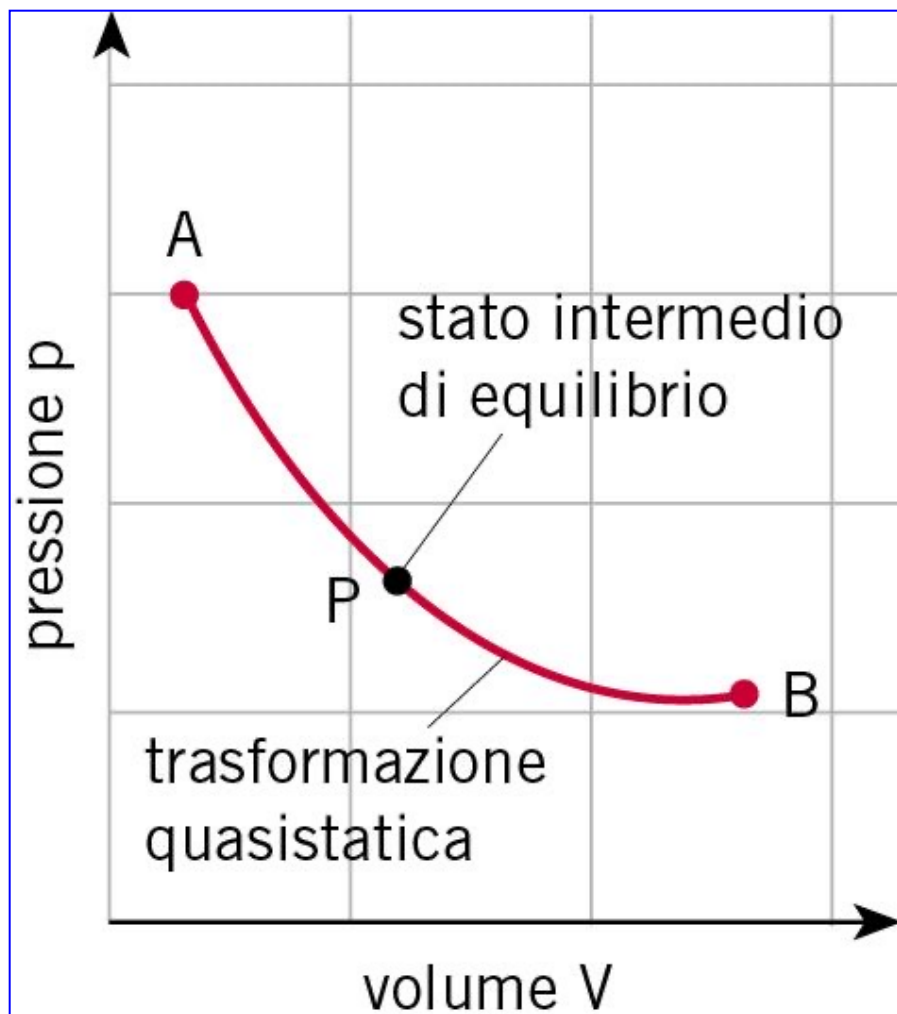


TRASFORMAZIONI REVERSIBILI E IRREVERSIBILI

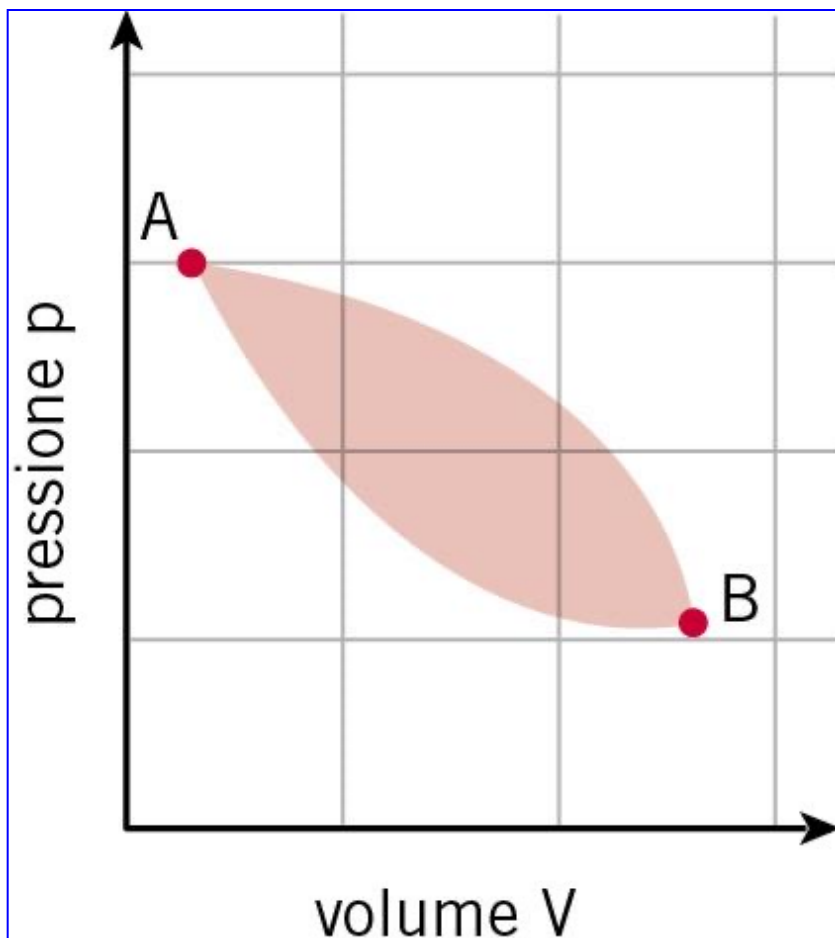
Si parla *trasformazione termodinamica* ogni volta che lo stato di un sistema viene modificato a causa di un'interazione con l'ambiente.

Una trasformazione reversibile (o quasistatica) è composta da una successione di stati di equilibrio, in cui ogni stato si distingue dal precedente e dal successivo per differenze infinitesime dei valori dei parametri termodinamici (p, V, T).



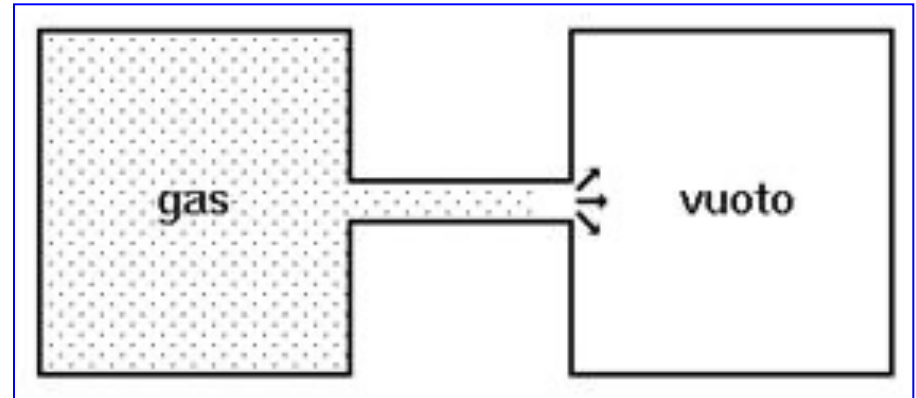


Se trasformiamo un sistema reversibilmente (*processo termodinamico lento in modo tale che gli stati intermedi si avvicinano a stati di equilibrio*) da uno stato iniziale A a uno stato finale B, possiamo poi riportare il sistema da B ad A attraverso la stessa successione di stati percorsi in ordine inverso.



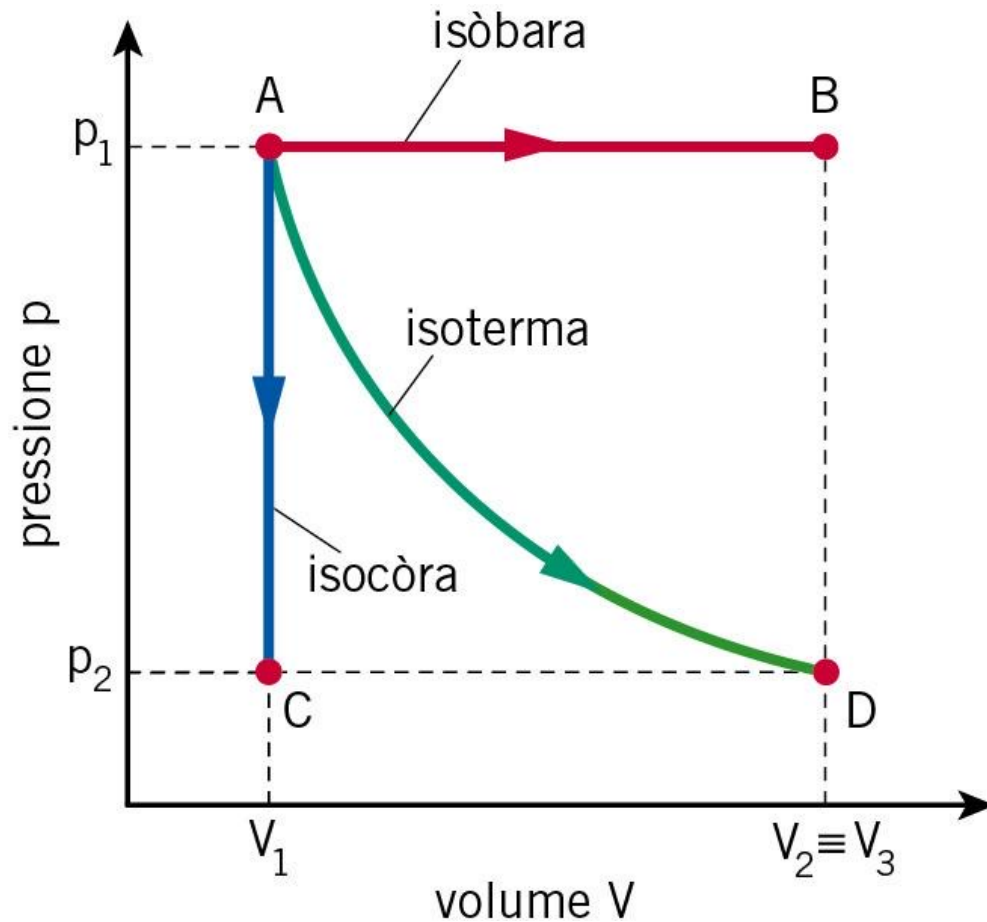
In una trasformazione irreversibile (reale) gli stati iniziale e finale, di equilibrio, sono indicati ciascuno da un punto ben definito; quelli intermedi da un insieme di punti sparpagliati che individuano un'area più o meno estesa del piano, che rappresentano tutti i valori delle variabili termodinamiche che sono stati presenti all'interno del sistema nel corso della sua evoluzione.

Le trasformazioni che avvengono spontaneamente in natura (processi termodinamici rapidi) sono irreversibili, nel senso che non sono una successione continua di stati di equilibrio.



In conclusione: una trasformazione è **reversibile** se il sistema e l'ambiente possono essere riportati entrambi nello stato iniziale. In caso contrario si ha invece una trasformazione **irreversibile**.

trasformazioni reversibili particolari



LEGGE DI BOYLE

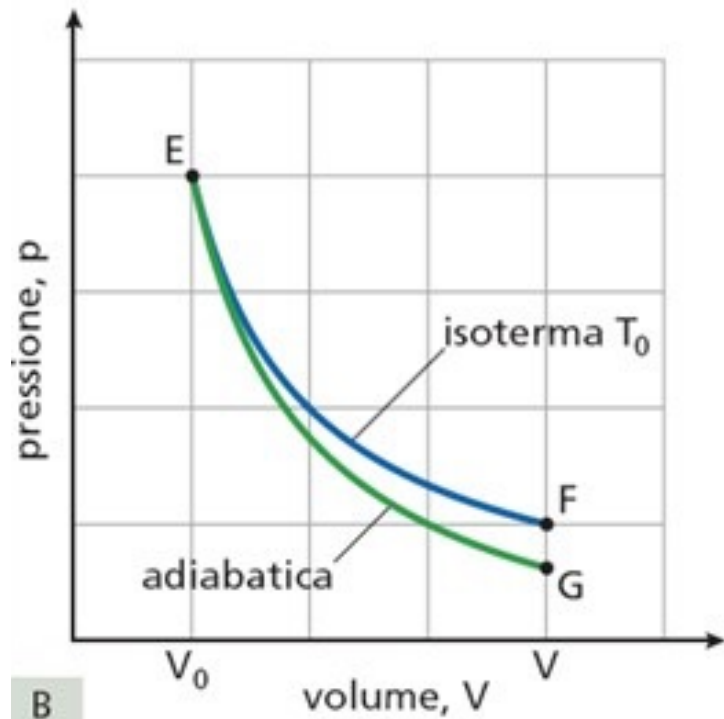
$$p_1 V_1 = p_3 V_3$$

1^a LEGGE DI
GUY-LUSSAC

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

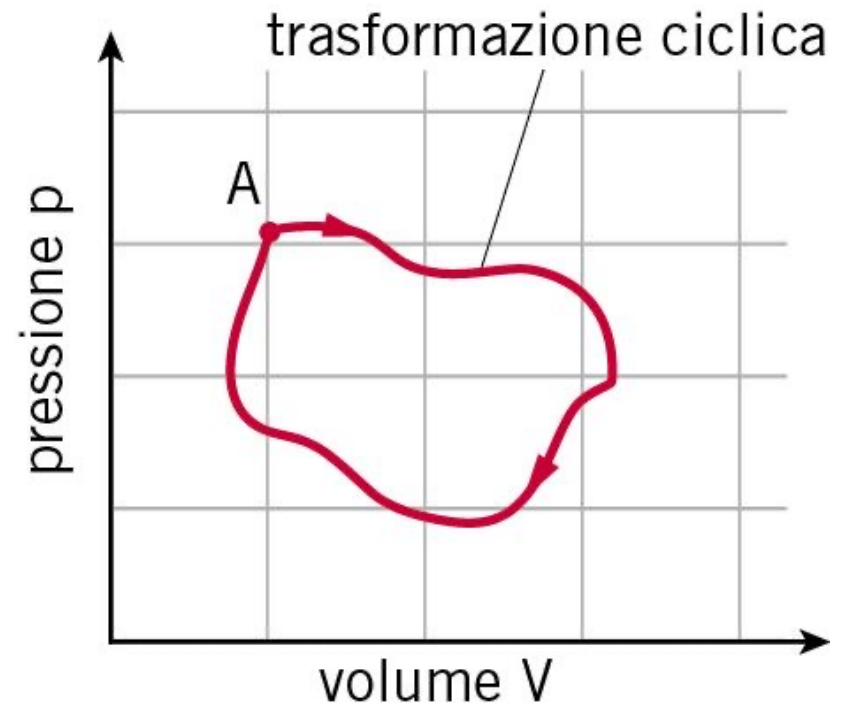
2^a LEGGE DI
GUY-LUSSAC

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{T_2}{T_1}$$



Avvengono senza scambi di calore tra il sistema fisico e l'ambiente esterno.

La legge che descrive questa trasformazione sarà esaminata in seguito.



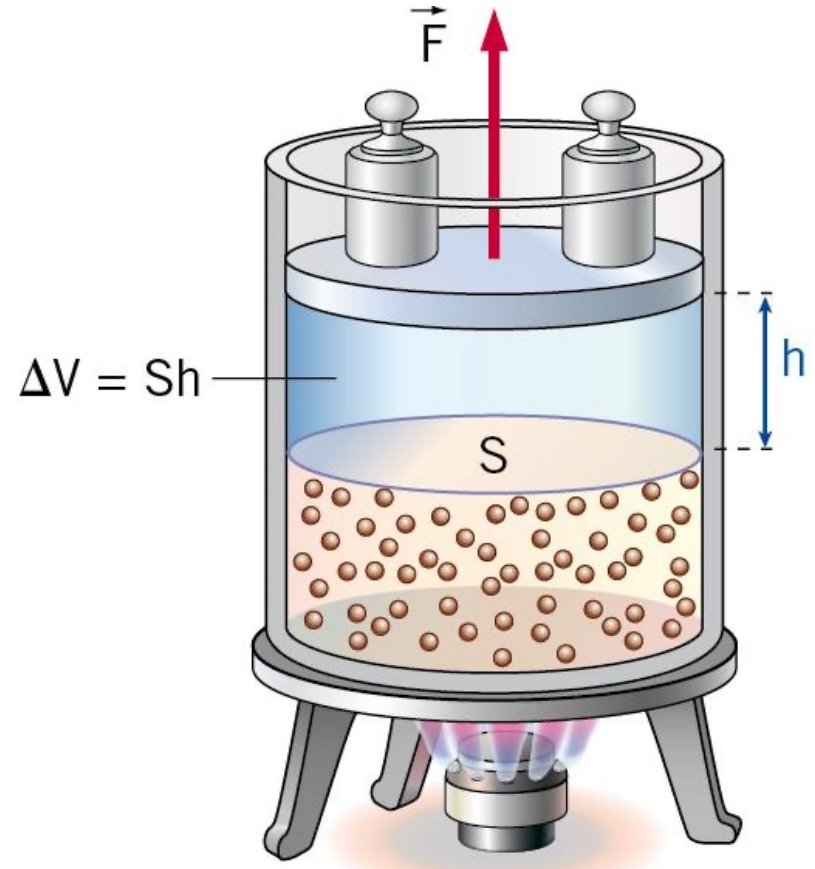
Hanno lo stato iniziale e finale coincidenti.

La caratteristiche di questa trasformazione sarà esaminata in seguito.

LAVORO TERMODINAMICO

trasformazione isobara

Il gas, esercitando sul pistone una forza $\mathbf{F}$ produce uno spostamento h dello stesso pistone nella direzione della forza: compie un lavoro meccanico sull'ambiente. Il lavoro eseguito dal gas risulta pari a:



$$W = F \cdot h = pSh = p\Delta V = nR\Delta T$$

lavoro trasformazione isobara

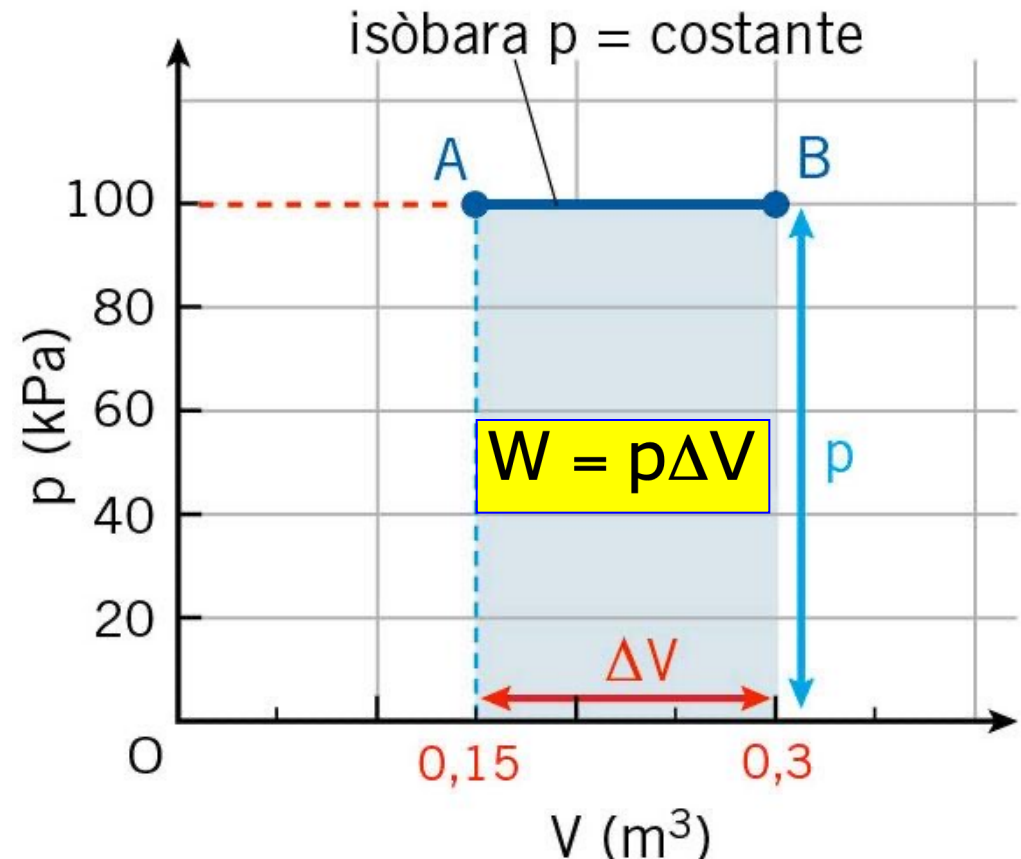
lavoro compiuto dal gas (J)

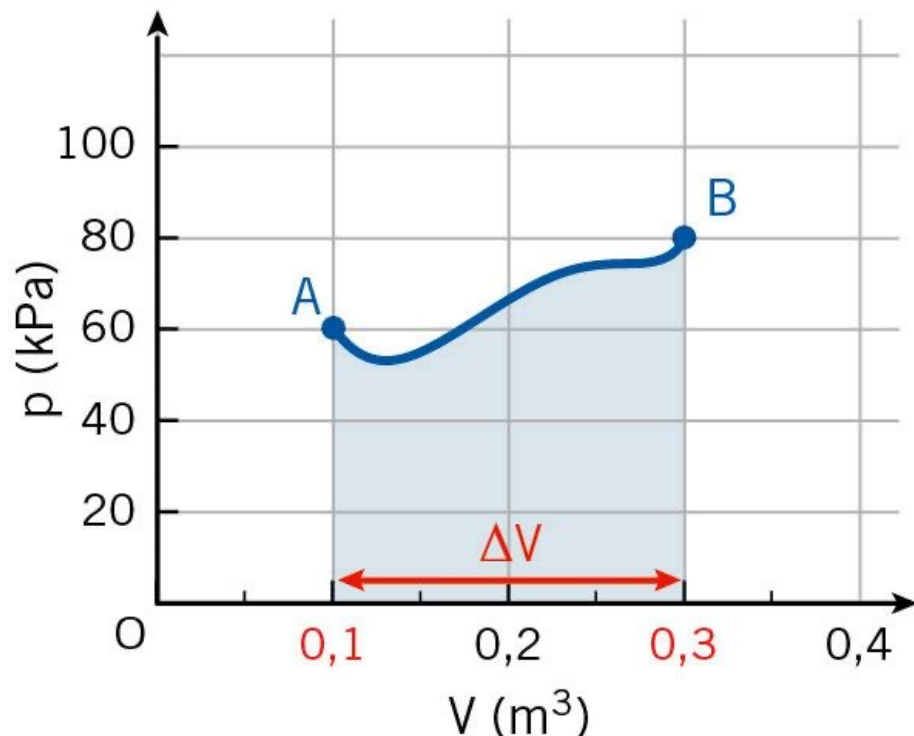
$$W = p\Delta V$$

pressione del gas (Pa)

variazione
di volume (m³)

In generale: il lavoro termodinamico è dato dall'area sottesa dalla trasformazione termodinamica.

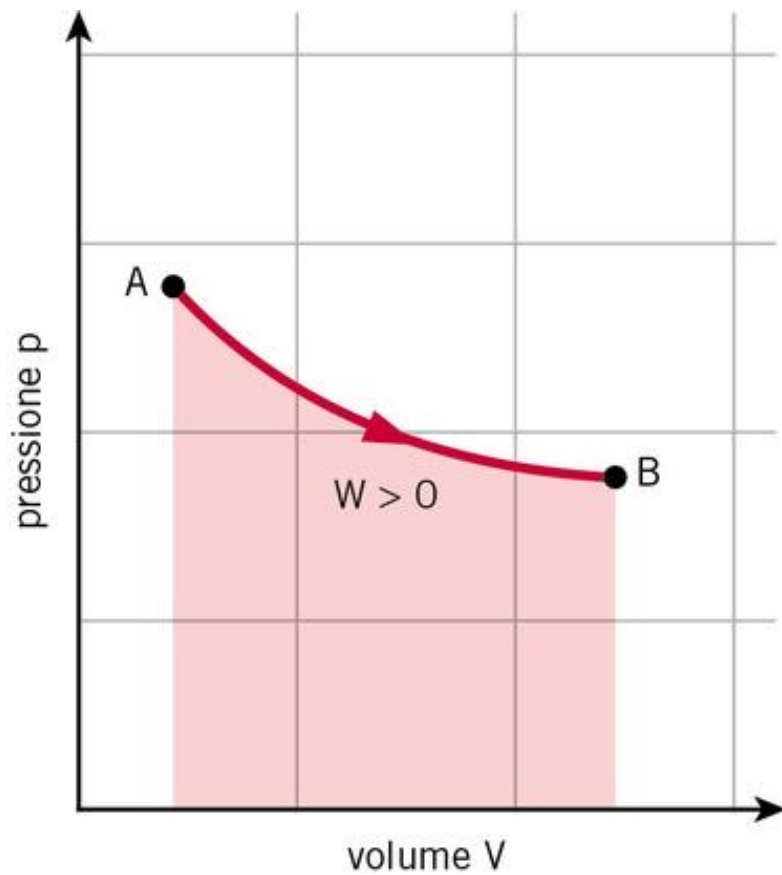




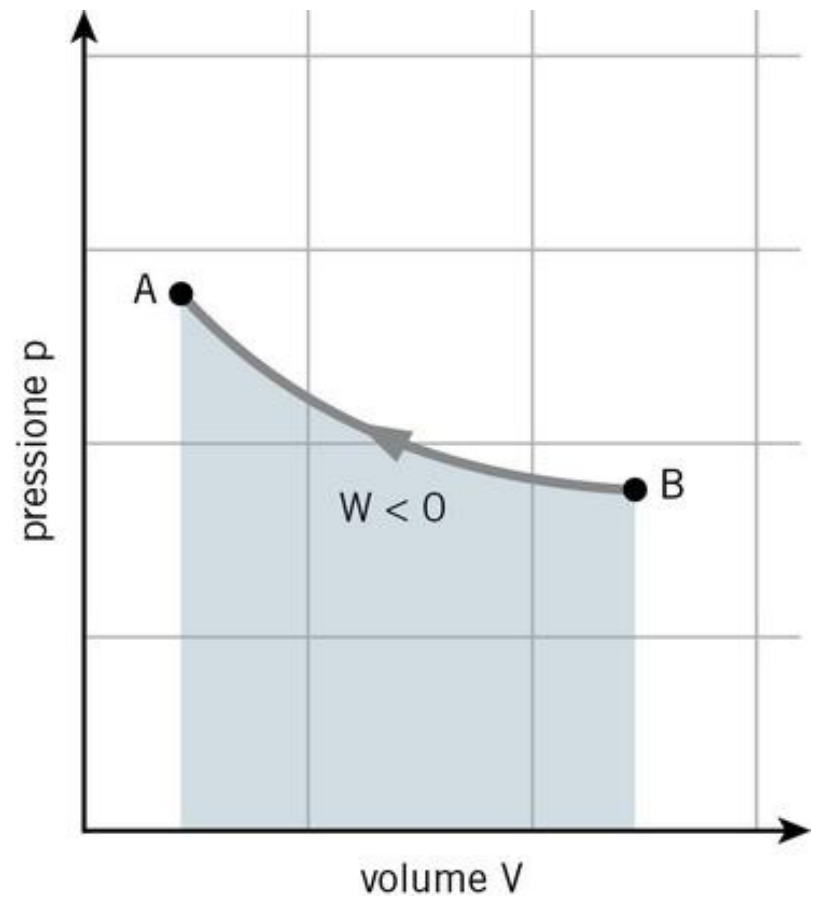
trasformazione
reversibile qualsiasi

$$W = \int_a^b p dV$$

L'operazione di integrale definito (si studia in analisi matematica al 5° anno) consente di calcolare aree con contorni non regolari, come quella sottesa dalla curva AB, che matematicamente è il grafico di una funzione.



Espansione del gas
($V_B > V_A$): $W > 0$

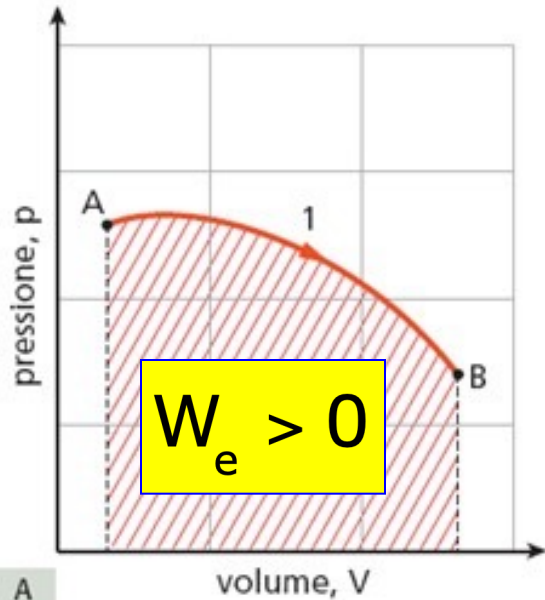


Compressione del gas
($V_B < V_A$): $W < 0$

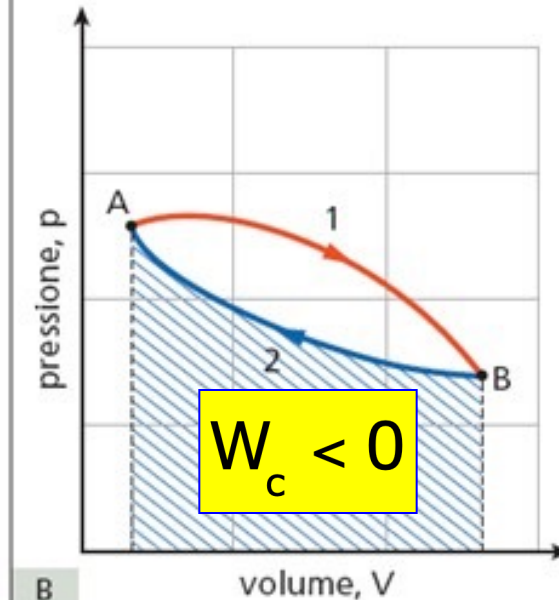
trasformazione ciclica

Durante una trasformazione ciclica c'è una fase di espansione e una di compressione.

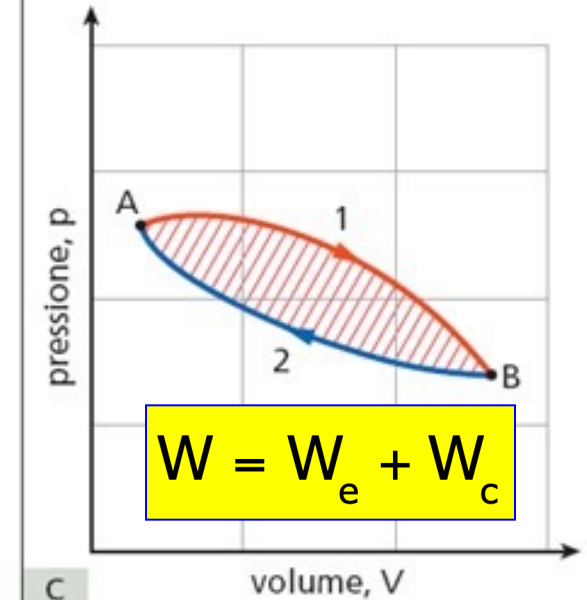
► Durante la fase di espansione il sistema compie un lavoro positivo pari all'area della parte di piano tratteggiata in rosso.



► Durante la fase di compressione il sistema compie un lavoro negativo, il cui valore assoluto è dato dall'area tratteggiata in blu.

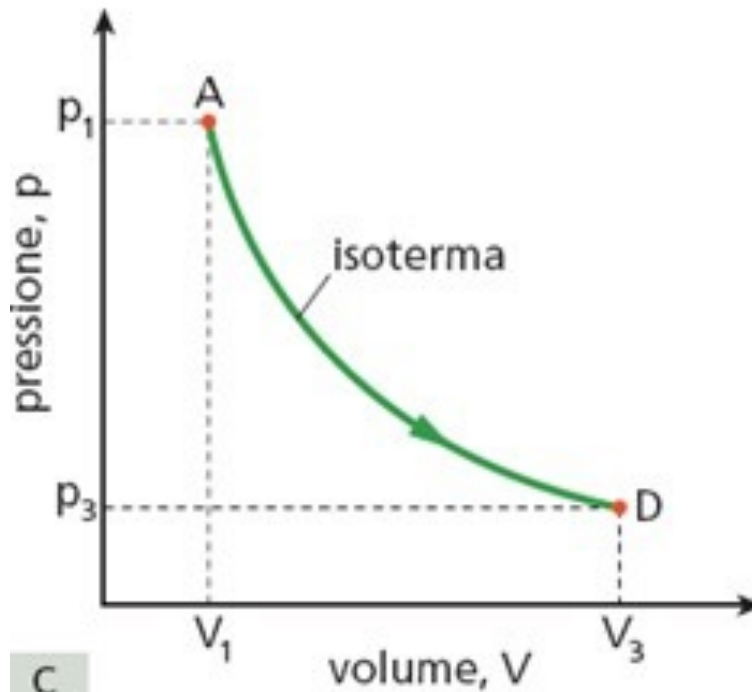


► Il lavoro totale compiuto dal sistema nel ciclo è uguale alla somma algebrica dei due lavori (positivo + negativo).



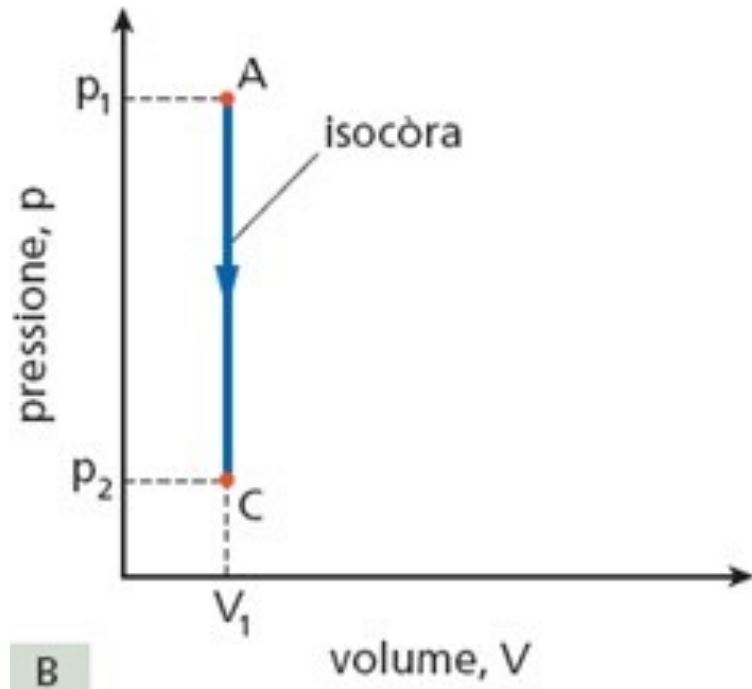
Il lavoro compiuto nel corso di una trasformazione ciclica è uguale all'area racchiusa dalla trasformazione.

Trasformazione
isoterma



Il lavoro eseguito dal gas (area sottesa dalla curva) è dato da:

$$W = nRT \ln \frac{V_{\text{finale}}}{V_{\text{iniziale}}} = nRT \ln \frac{p_{\text{iniziale}}}{p_{\text{finale}}}$$

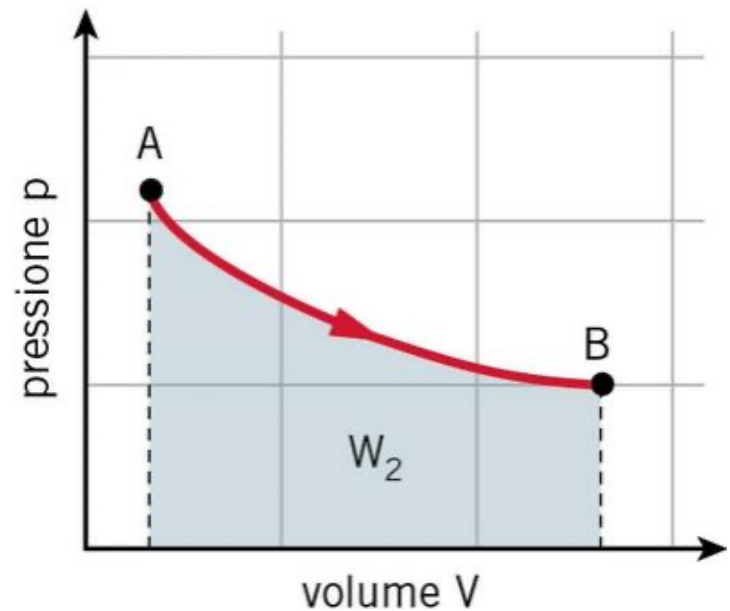
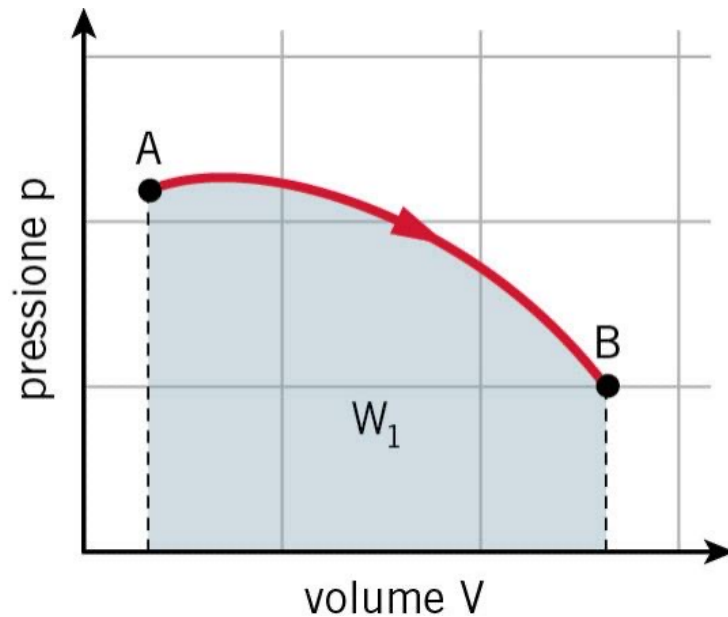


Essendo nulla la variazione di volume, il lavoro è nullo:

$$W = 0$$

Trasformazione
isocora

La grandezza termodinamica "lavoro" non è una funzione di stato: dipende non solo dallo stato iniziale e finale ma anche dalla particolare trasformazione seguita nel passare da uno stato all'altro.

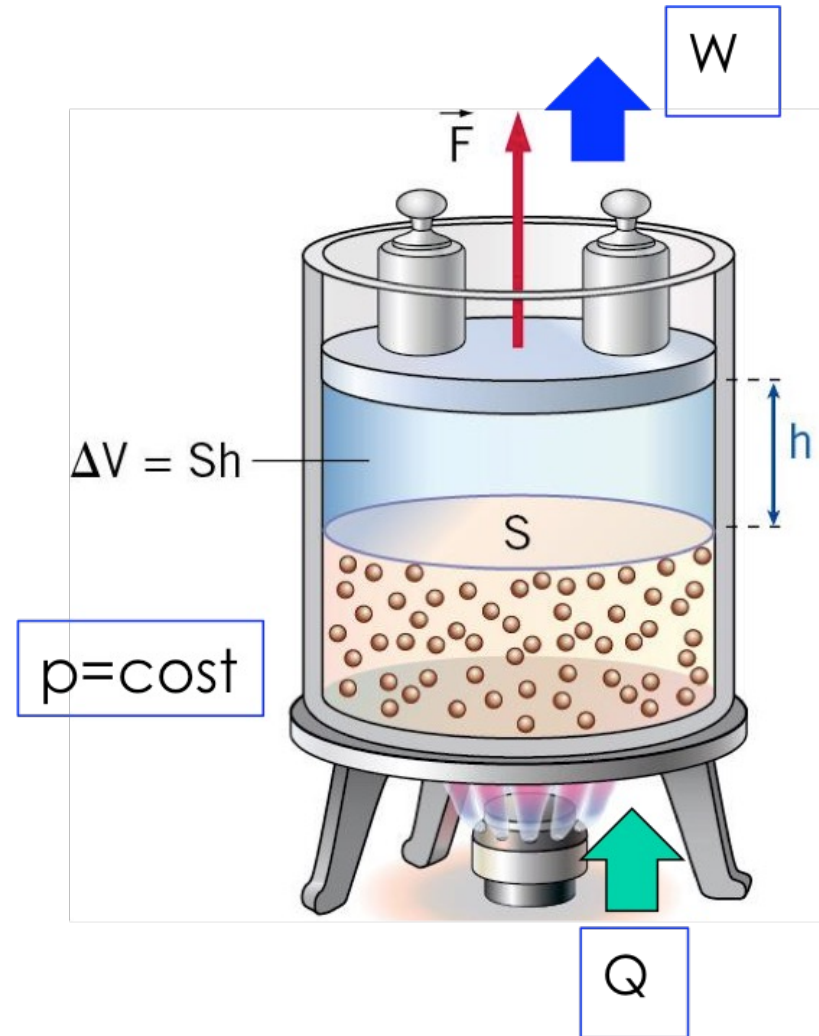


A trasformazioni diverse tra gli stessi stati A e B corrispondono lavori W_1 e W_2 diversi.

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Consideriamo un processo non ciclico (per esempio una trasformazione isobara, ma il ragionamento vale per qualsiasi altra trasformazione), al termine del quale il sistema termodinamico si trovi in uno stato diverso da quello iniziale.

Facciamo compiere la trasformazione fornendo calore Q .



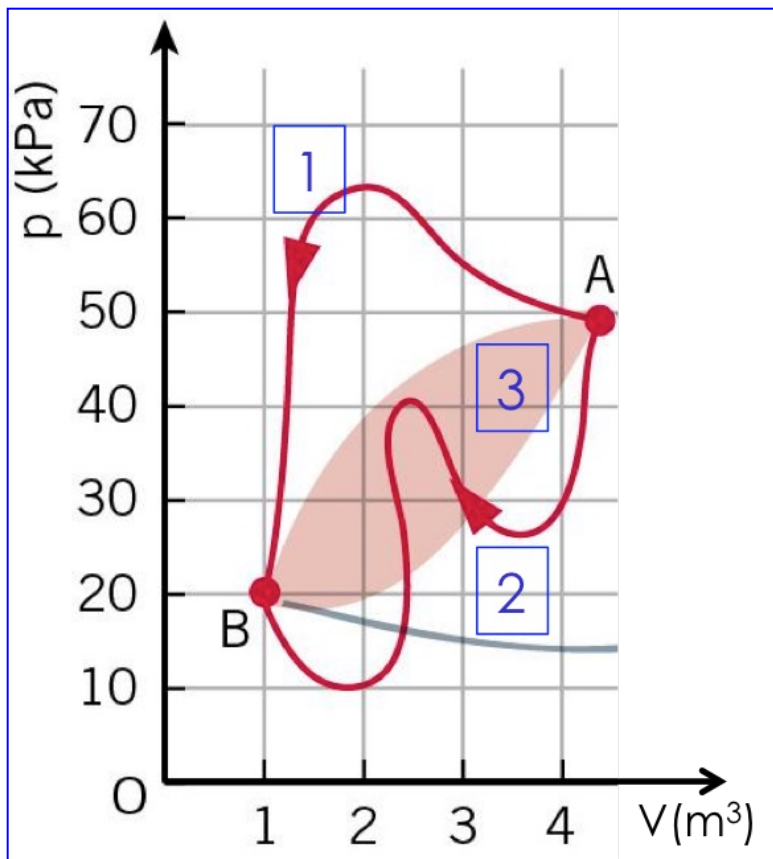
Sperimentalmente si nota che:

La differenza tra il calore Q assorbito dal gas (ripetuto in vari modi) e il conseguente lavoro W compiuto dal gas in seguito all'espansione, è costante:

$$Q_1 - W_1 = Q_2 - W_2 = \dots = Q_n - W_n = \text{costante}$$

Il calore Q e il lavoro W non sono funzioni di stato, ossia, separatamente, dipendono dalla particolare trasformazione seguita.

Invece la differenza $Q-W$ non dipende dalla particolare trasformazione seguita. Cosa significa?



$Q-W$ è funzione solo dello stato iniziale A e dello stato finale B del sistema.

In sostanza: la quantità $Q-W$ assume lo stesso valore lungo le trasformazioni reversibili 1 e 2, o lungo quella irreversibile 3, purchè gli stati A e B rimangano invariati.

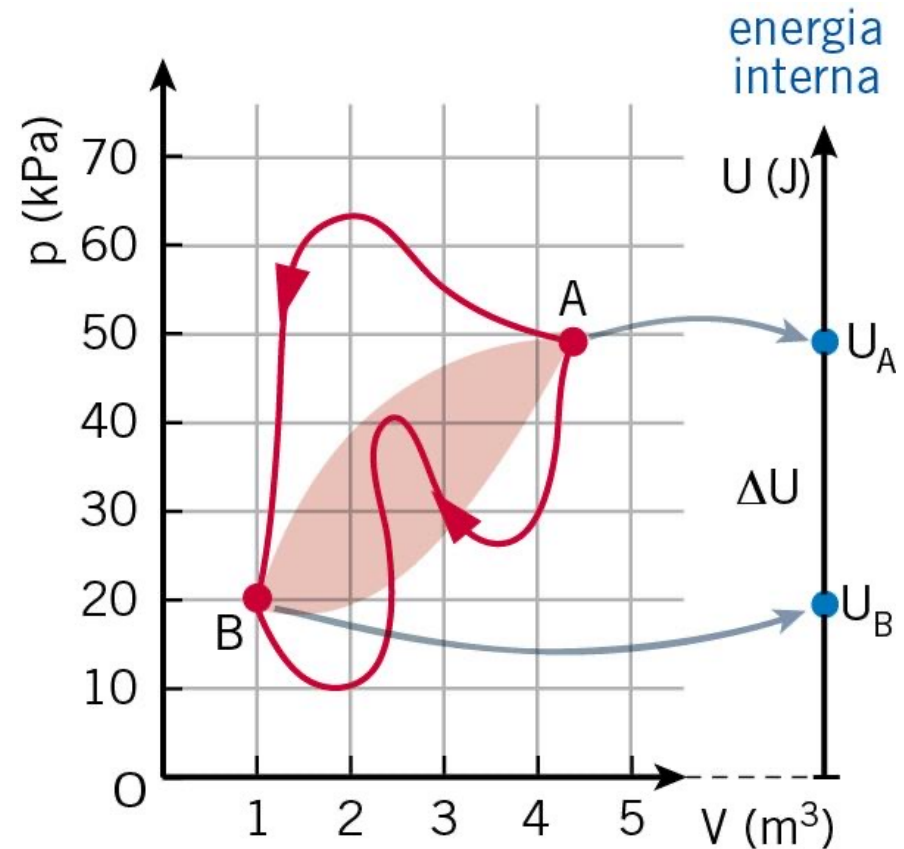
Possiamo perciò introdurre il seguente concetto:

Una **FUNZIONE DI STATO** è una grandezza fisica dipendente soltanto dalle variabili termodinamiche che servono per descrivere lo stato del sistema.

Ma cosa rappresenta Q-W?

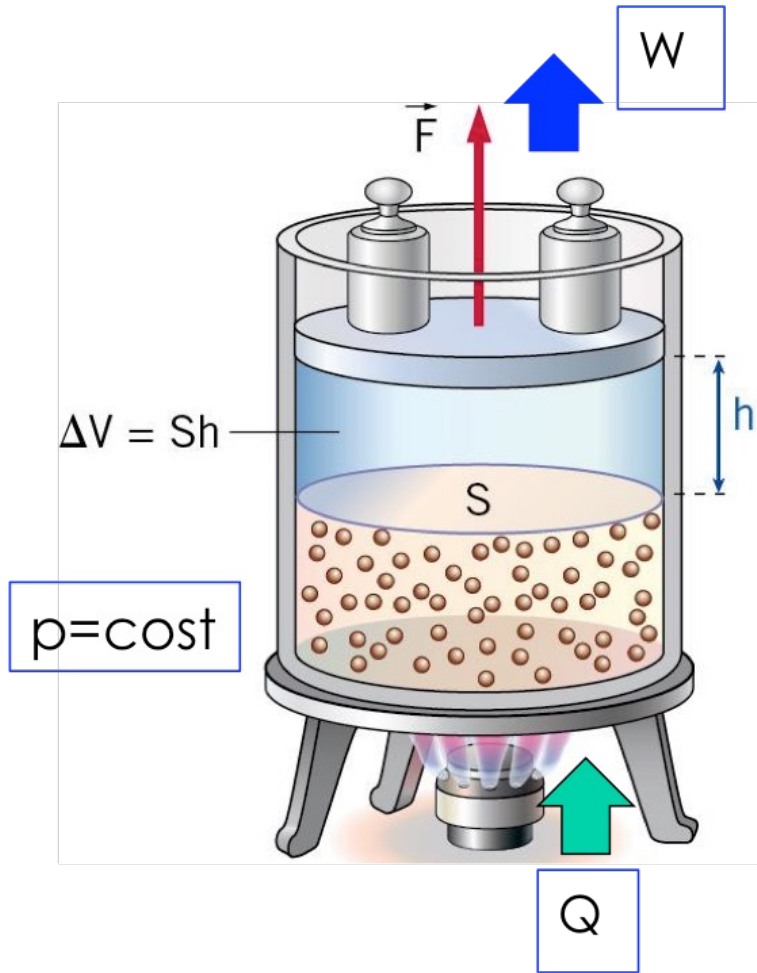
La funzione Q-W rappresenta la variazione di energia interna del sistema:

$$\Delta U = Q - W$$



$\Delta U = U_B - U_A$ dipende solo dallo stato iniziale A e finale B del sistema ed è indipendente dagli stati intermedi, ossia non dipende dalla particolare trasformazione AB seguita dal sistema termodinamico.

Ritorniamo alla nostra trasformazione isobara.



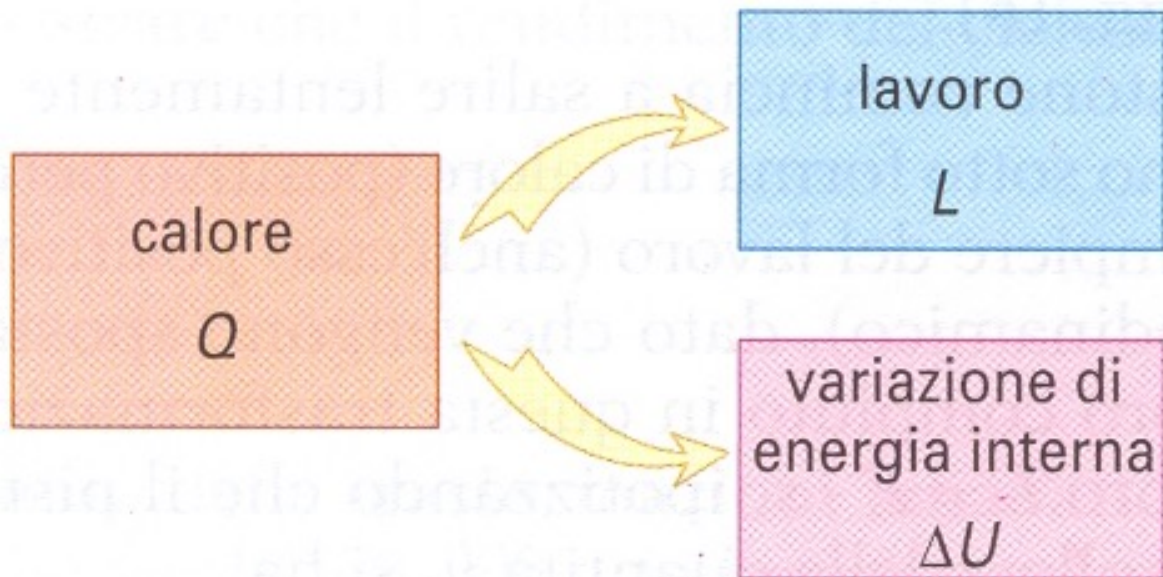
- Il sistema ha guadagnato energia perché ha assorbito una quantità $Q > 0$ di calore dall'ambiente;
- Il sistema ha perso energia perché ha compiuto sull'ambiente un lavoro $W > 0$.

Ma il lavoro ottenuto W è minore del calore assorbito Q .
Cosa significa?

Nella trasformazione **calore**→**lavoro** non tutto il calore si trasforma in lavoro.

Se deve continuare a valere il principio di conservazione dell'energia, una parte del calore la dobbiamo ritrovare sotto qualche altra forma di energia.

Qual è questa forma di energia? E' proprio la **variazione di energia interna**.



Una parte del calore provoca una variazione dell'energia interna del gas.

Enunciamo, allora, il seguente principio.

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Per ogni sistema termodinamico, qualunque sia la trasformazione che esso subisce, la variazione ΔU dell'energia interna è uguale alla differenza fra la quantità di calore Q che il sistema assorbe dall'esterno e il lavoro W che il sistema compie verso l'esterno:

variazione dell'energia
interna (J)

$$\Delta U = Q - W$$

calore assorbito (J)

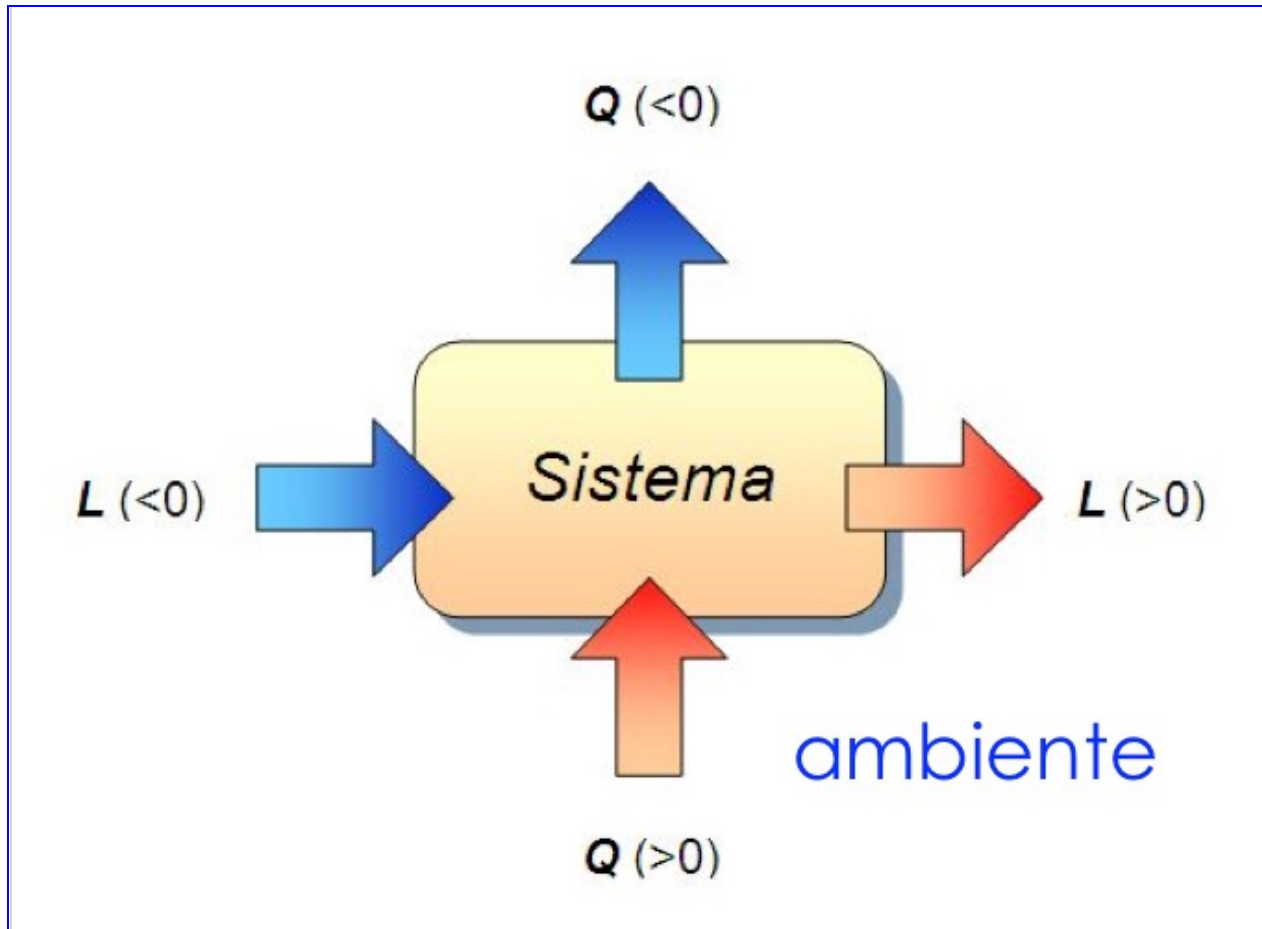
lavoro compiuto (J)

Il primo principio della termodinamica rappresenta una formulazione generalizzata del principio di conservazione dell'energia.

Le varie forme di energia si possono trasformare le une nelle altre in modo che l'energia totale rimanga sempre costante.

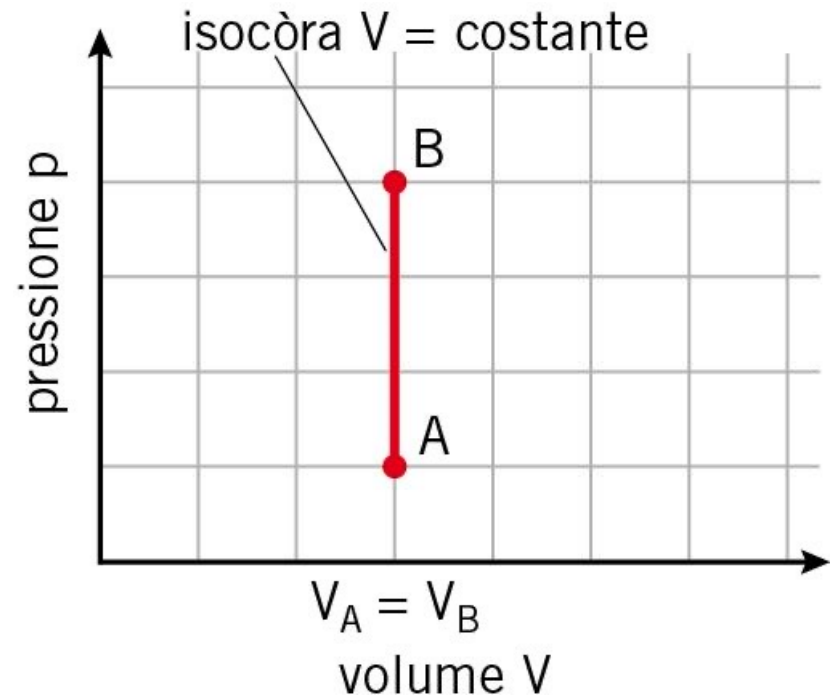
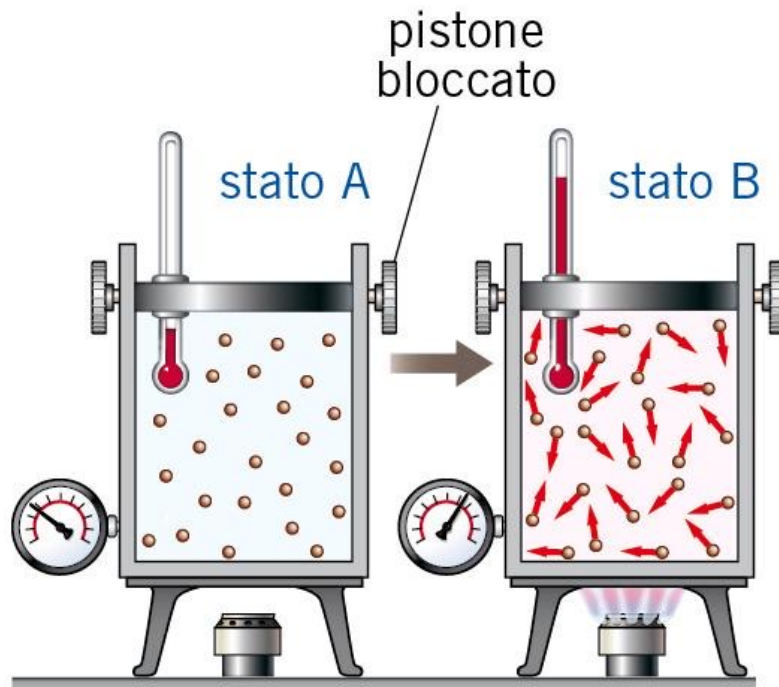
Il primo principio, però, non stabilisce alcuna condizione nei riguardi della convertibilità; tutte le energie sono infatti equivalenti ai fini delle possibili trasformazioni da una forma a un'altra.

Convenzione da utilizzare nell'applicazione del 1° principio della termodinamica.



APPLICAZIONI PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

trasformazione isocòra



Poiché il pistone non si sposta, non c'è variazione di volume ($\Delta V=0$). Quindi il gas, la cui temperatura varia di ΔT , non compie lavoro ($W=0$). Il primo principio diventa:

$$\Delta V = 0 \rightarrow W = 0$$



$$\Delta U = Q$$

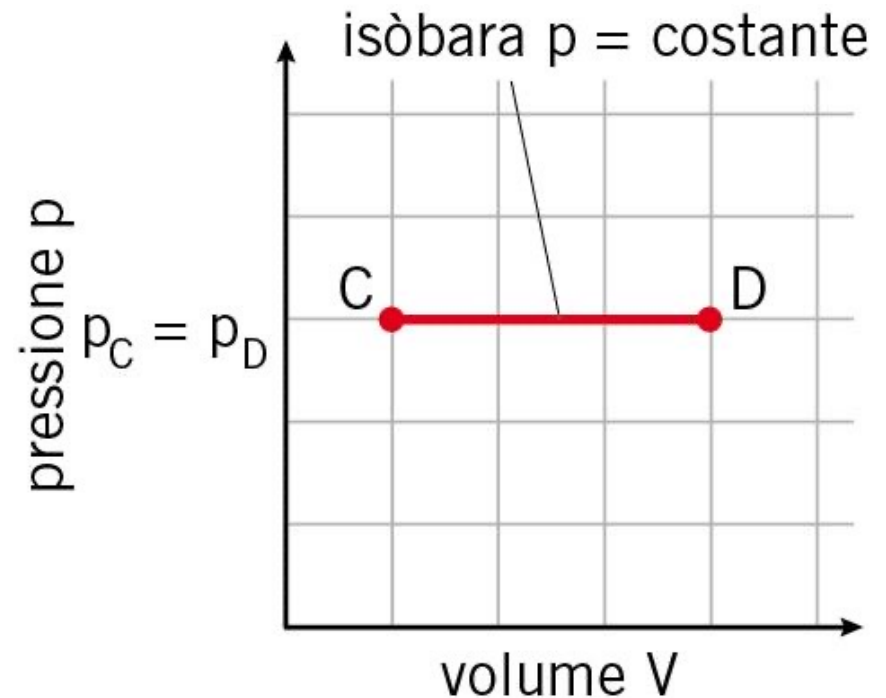
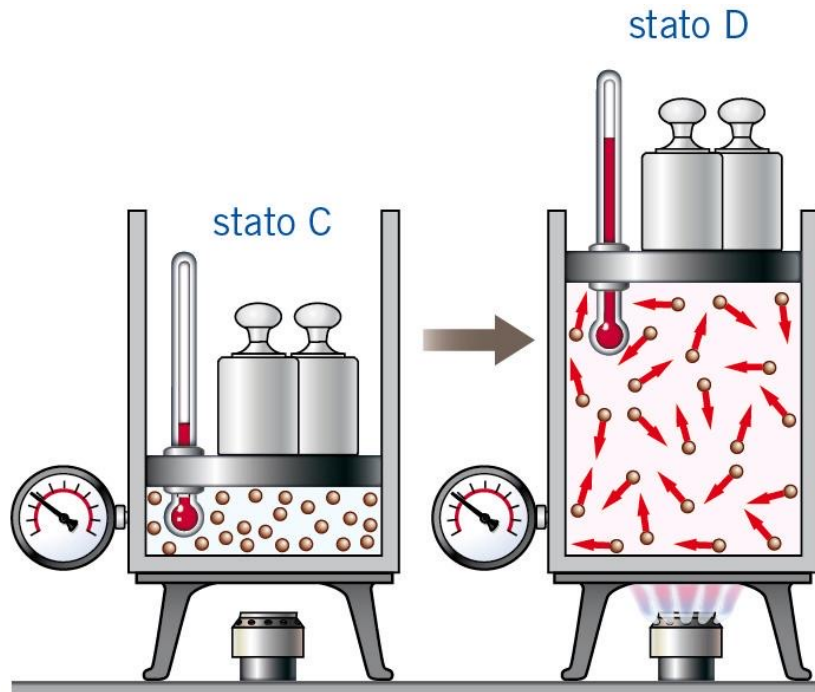
In una trasformazione isocòra la variazione di energia interna del sistema è uguale alla quantità di calore scambiato. Tutto il calore assorbito serve ad aumentare la temperatura del gas.

Utilizzando l'espressione dell'energia interna (teoria cinetica dei gas), otteniamo che:

$$Q = \Delta U \xrightarrow{U = \frac{l}{2} nRT} Q = \frac{l}{2} nR \Delta T$$

l = numeri gradi di libertà

trasformazione isobara



Il lavoro compiuto in una trasformazione isobara è:

$$W = p\Delta V$$

Il primo principio diventa:

$$Q = \Delta U + p\Delta V$$

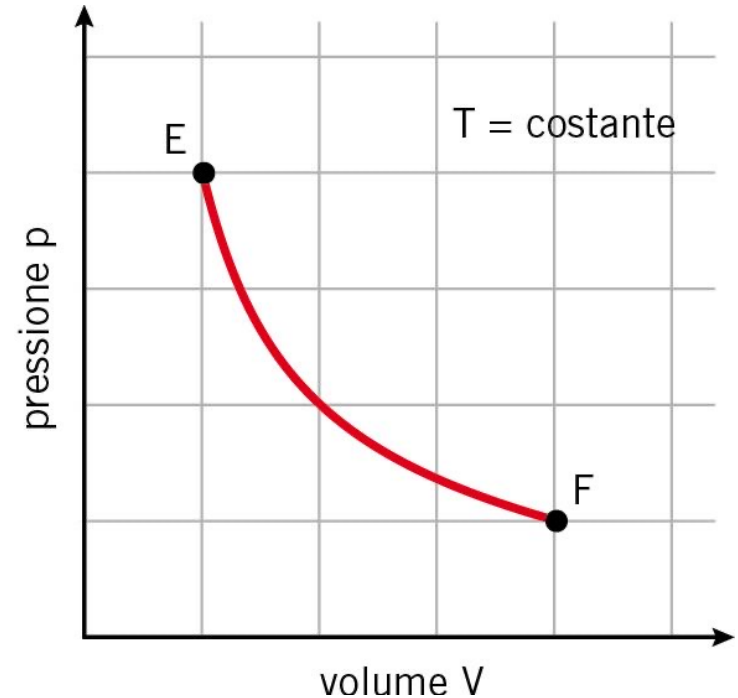
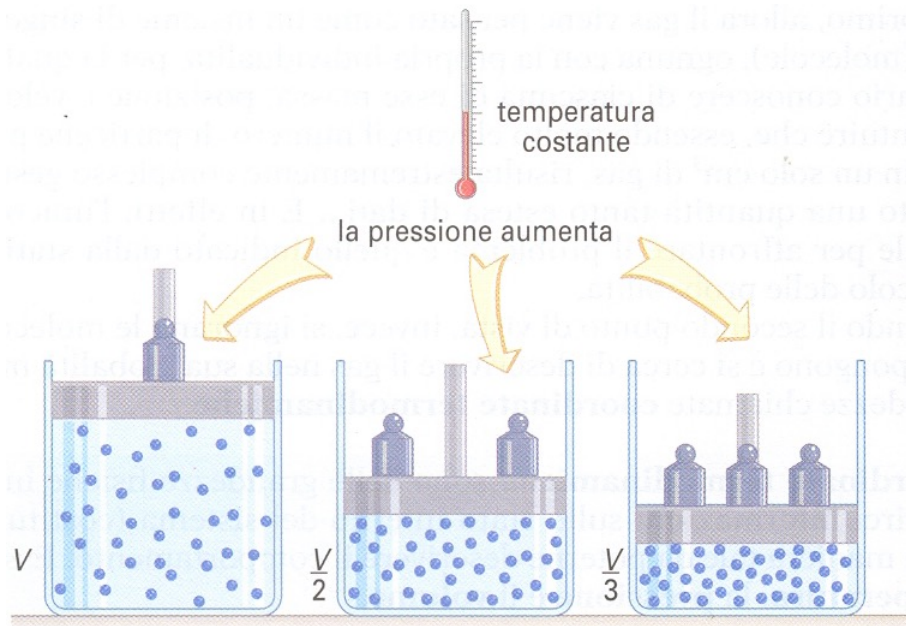
In una trasformazione isobara il calore assorbito serve in parte per aumentare la temperatura del sistema (aumentare l'energia interna U) e in parte per compiere lavoro.

Utilizzando l'espressione dell'energia interna e l'equazione di stato dei gas, il calore scambiato Q assume la forma:

$$Q = \Delta U + p\Delta V \xrightarrow[U = \frac{l}{2}nRT]{pV = nRT} Q = \frac{l+2}{2}nR\Delta T$$

l =numeri gradi di libertà

trasformazione isoterma



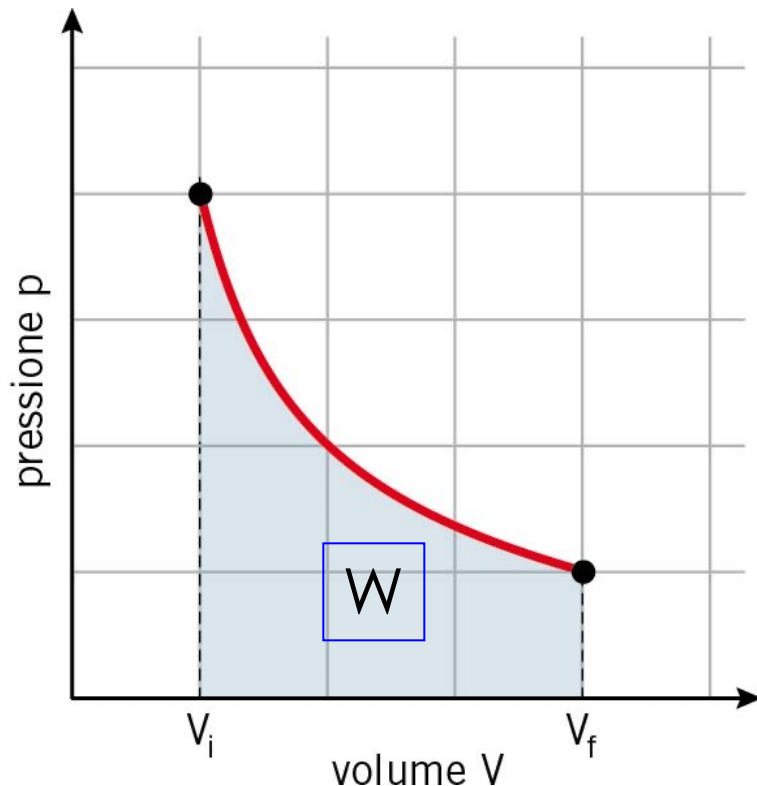
In una trasformazione isoterma, poiché la temperatura è costante, la variazione di energia interna è nulla:

$$\Delta U = \frac{1}{2} n R \Delta T = 0$$

Il primo principio diventa:

$$\Delta U = Q - W = 0 \Rightarrow Q = W$$

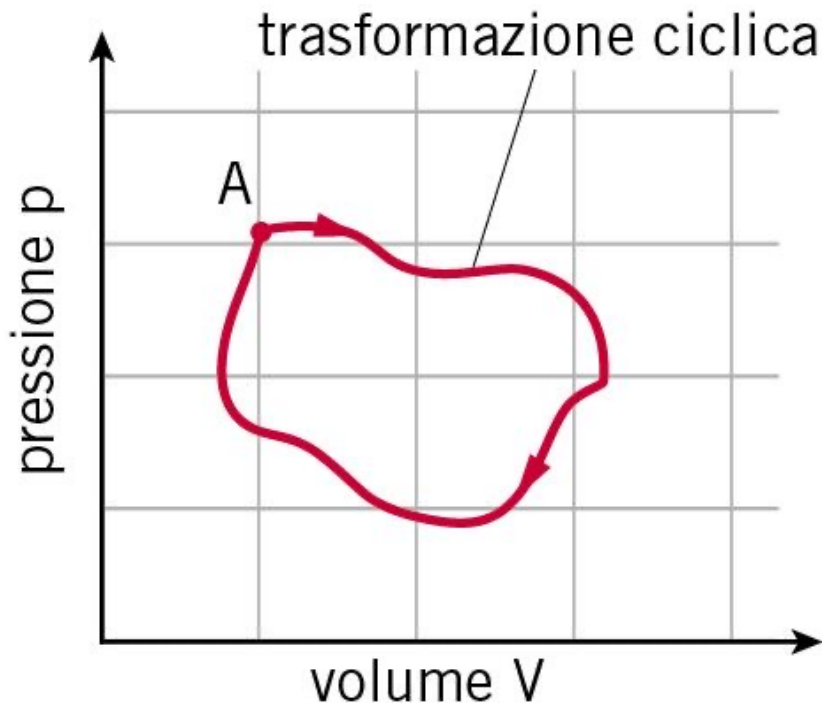
In una trasformazione isoterma il calore assorbito è uguale al lavoro compiuto.



Ricordando che il lavoro è uguale all'area sottesa dall'iperbole equilatera (isoterma), dal calcolo integrale si ottiene:

$$Q = W = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Trasformazione ciclica



Poiché lo stato iniziale A e finale B coincidono $A=B$, allora non c'è variazione di energia interna (è una funzione di stato):

$$\Delta U = 0$$

Il primo principio diventa:

$$\Delta U = Q - W = 0 \Rightarrow Q = W$$

In una trasformazione ciclica il calore totale assorbito è uguale al lavoro compiuto.

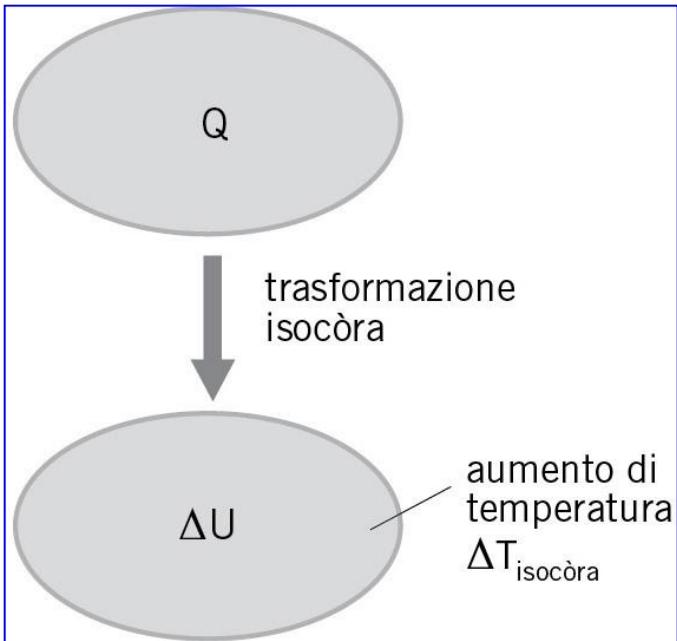
CALORI SPECIFICI DEL GAS PERFETTO

Il calore specifico di una sostanza allo stato gassoso, dipende dalle specifiche condizioni nelle quali essa assorbe o cede calore. Per questo distinguiamo il calore specifico a volume costante da quello a pressione costante. In particolare:

Il calore specifico a pressione costante c_p è sempre maggiore del calore specifico a volume costante c_v

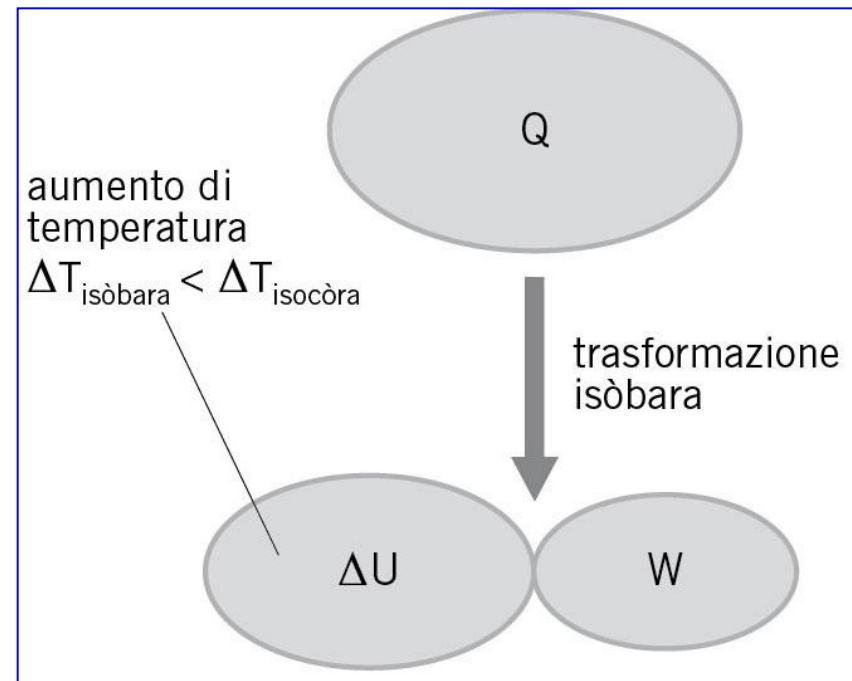
$$c_p = \left(\frac{Q}{m\Delta T} \right)_{\text{isobara}} > c_v = \left(\frac{Q}{m\Delta T} \right)_{\text{isocora}}$$

Infatti:



In una trasformazione isocora
 $W=0 \rightarrow \Delta U=Q$: tutto il calore
assorbito serve ad aumentare la
temperatura del gas.

In una trasformazione isobara
($Q=\Delta U+p\Delta V$) solo parte del
calore serve a compiere
lavoro: con lo stesso Q si ha
un aumento di temperatura
minore di quello dell'isocora.



Si dimostra che:

numero di gradi di libertà

costante del gas perfetto (J/(mol·K))

$$c_v = \frac{\ell}{2} \frac{R}{M}$$

calore specifico a volume costante (J/(kg·K))

massa molare (kg/mol)

numero di gradi di libertà

costante del gas perfetto (J/(mol·K))

$$c_p = \frac{\ell + 2}{2} \frac{R}{M}$$

calore specifico a pressione costante (J/(kg·K))

massa molare (kg/mol)

Massa molare M : è la massa di una mole di sostanza espressa in kg/mol. E' la stessa cosa del peso atomico o molecolare, solo che che queste ultime sono espresse in g/mol.

Calori specifici per il gas perfetto

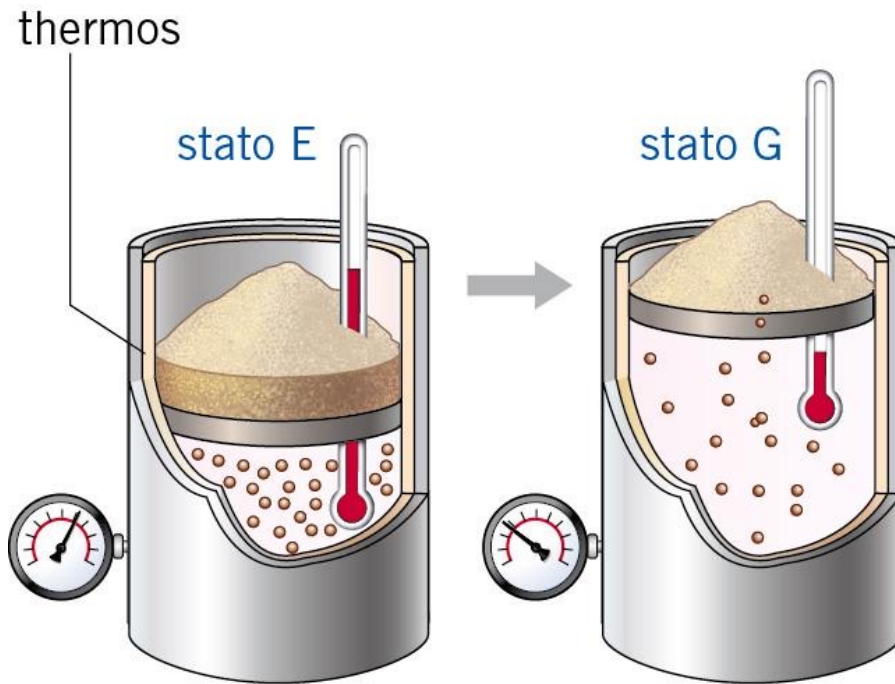
Gas perfetto	ℓ	c_v	c_p	$\gamma = c_p/c_v$
monoatomico	3	$\frac{3}{2} \frac{R}{M}$	$\frac{5}{2} \frac{R}{M}$	$\frac{5}{3} = 1,6666$
biatomico	5	$\frac{5}{2} \frac{R}{M}$	$\frac{7}{2} \frac{R}{M}$	$\frac{7}{5} = 1,4000$

Calori specifici di alcuni gas alla temperatura $T = 273 \text{ K}$

Sostanza	$c_p(\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K}))$	$c_v(\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K}))$	$\gamma = c_p/c_v$	Formula
Anidride carbonica	$0,82 \times 10^3$	$0,63 \times 10^3$	$1,30 \approx 9/7$	CO_2
Argo	$0,52 \times 10^3$	$0,31 \times 10^3$	$1,67 \approx 5/3$	Ar
Aria	$1,00 \times 10^3$	$0,714 \times 10^3$	$1,40 \approx 7/5$	$\text{N}_2(78\%) + \text{O}_2(21\%)$
Elio	$5,10 \times 10^3$	$3,1 \times 10^3$	$1,65 \approx 5/3$	He
Idrogeno	$14,30 \times 10^3$	$10,1 \times 10^3$	$1,42 \approx 7/5$	H_2
Metano	$2,21 \times 10^3$	$1,69 \times 10^3$	$1,31 \approx 9/7$	CH_4
Ossido di carbonio	$1,05 \times 10^3$	$0,750 \times 10^3$	$1,40 \approx 7/5$	CO
Ossigeno	$0,92 \times 10^3$	$0,66 \times 10^3$	$1,39 \approx 7/5$	O_2
Ozono	$0,79 \times 10^3$	$0,56 \times 10^3$	$1,41 \approx 7/5$	O_3

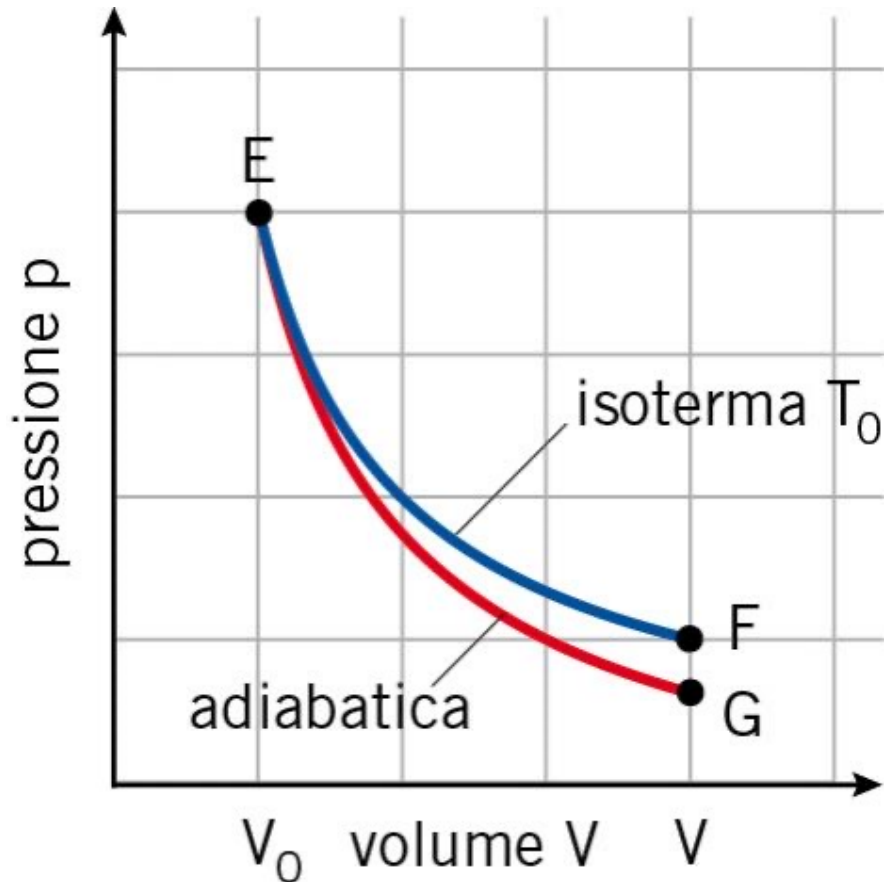
TRASFORMAZIONI ADIABATICHE

Si chiamano trasformazioni adiabatiche quelle trasformazioni nelle quali il sistema non scambia calore con l'ambiente esterno $Q=0$.



E' un processo durante il quale il sistema è isolato, da un punto di vista termico, dall'ambiente che lo circonda. Se diminuiamo lentamente la pressione esterna (togliendo un poco alla volta la sabbia), il gas si espande.

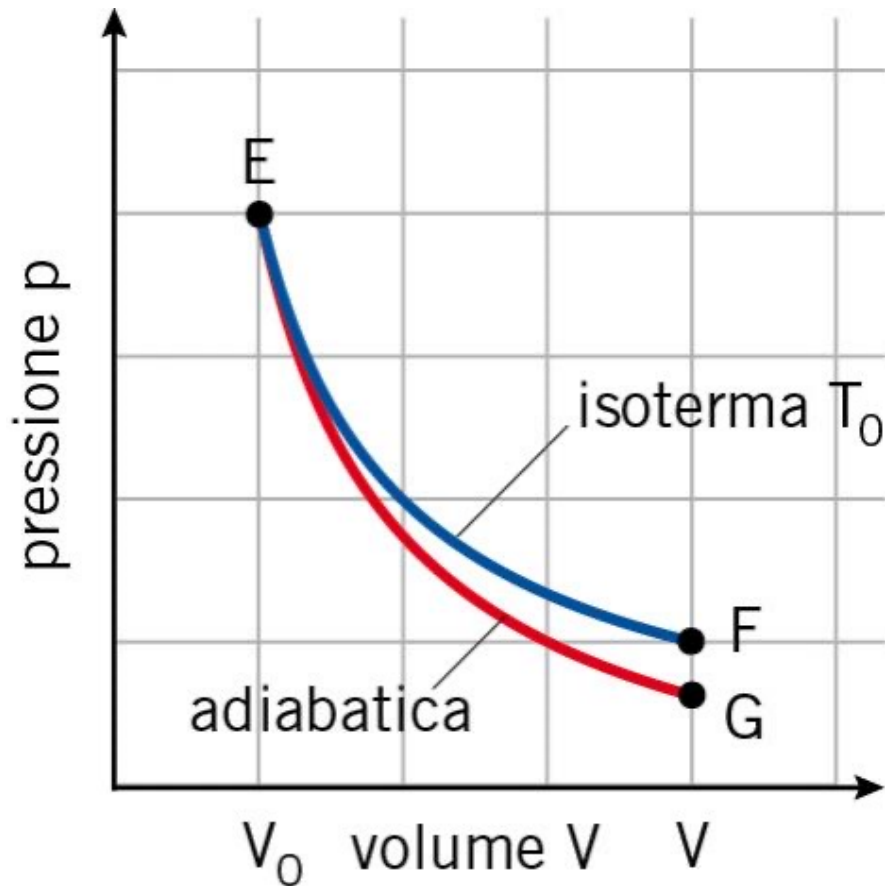
Ecco la curva che descrive la trasformazione
adiabatica.



La curva adiabatica
scende verso il basso più
rapidamente dell'isoterma.
Perché?

Il primo principio della
termodinamica, applicato
alla adiabatica, diventa:

$$Q = 0 \Rightarrow \Delta U = -W$$



Trattandosi di un'espansione, W è positivo e quindi ΔU è negativa; ma l'energia interna è proporzionale alla temperatura assoluta T e quindi questa diminuisce durante la trasformazione.

Il gas si raffredda

$$\Delta U = -W \xrightarrow[\text{W} > 0]{\text{espansione adiabatica}} \Delta U < 0$$



Il gas si riscalda

$$\Delta U = -W \xrightarrow[\text{W} < 0]{\text{compressione adiabatica}} \Delta U > 0$$

Le equazioni che descrivono il comportamento di una trasformazione adiabatica reversibile, ossia che mettono in relazione fra loro i parametri di stato (p,V,T), sono le seguenti:

Equazione di Poisson

$$pV^\gamma = \text{costante}$$

Equazione di Poisson

$$TV^{\gamma-1} = \text{costante}$$

$$Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{costante}$$

Il lavoro eseguito dal gas in una trasformazione adiabatica reversibile è dato da:

$$L = \frac{p_B V_B - p_A V_A}{1 - \gamma}$$

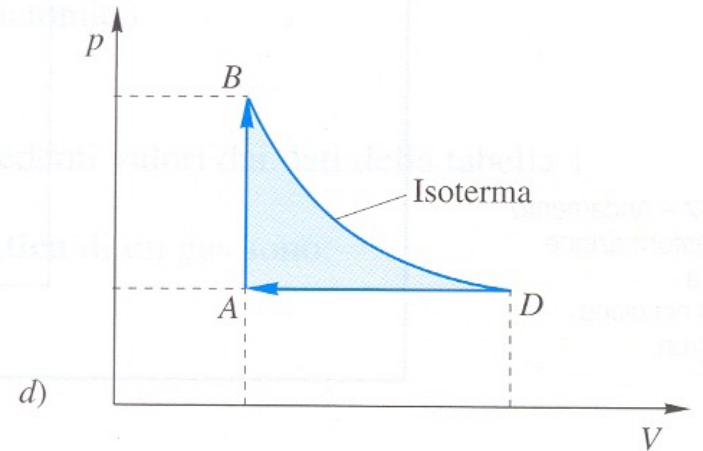
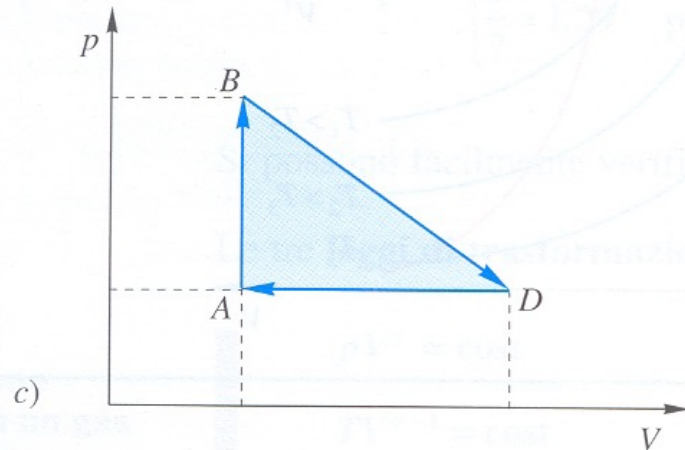
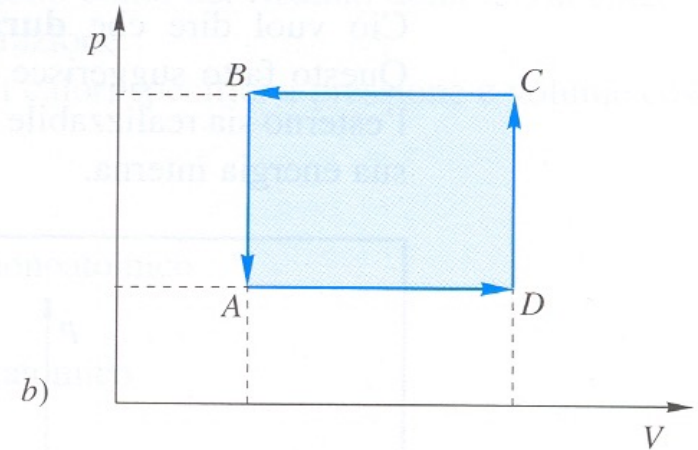
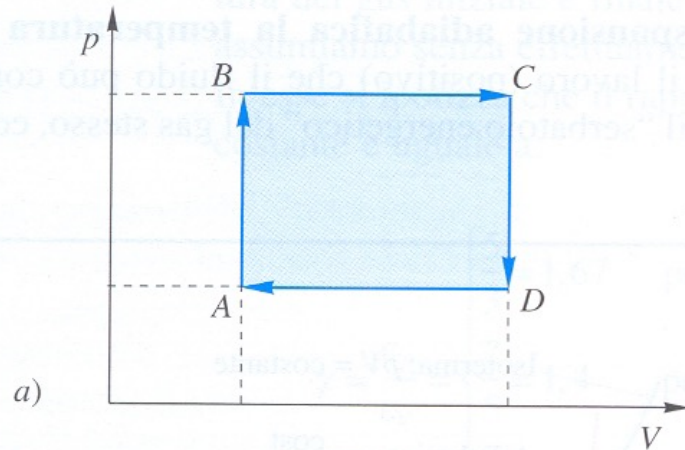
Esercizi

esercizio

Calcola il lavoro svolto nelle seguenti trasformazioni reversibili di una mole di gas monoatomico, delle quali si fornisce una rappresentazione grafica sul piano di Clapeyron, sapendo che:

$$p_A = 10^5 \text{ Pa} \quad V_A = 1 \text{ dm}^3 \quad p_C = 3p_A \quad V_C = 3V_A$$

Fornisci il risultato in joule e in cal.



soluzione

- a) La trasformazione è costituita da due isocore AB e CD e da due isobare BC e DA . Durante le isocore il gas non produce né subisce lavoro. Per l'isobara BC il lavoro è uguale a $L_{BC} = p_C(V_C - V_B)$ e per l'isobara DA il lavoro è uguale a $L_{DA} = p_A(V_A - V_D)$. Poiché $\Delta V = V_C - V_B = V_D - V_A = -(V_A - V_D)$, allora:

$$L_{ABCD} = L_{BC} + L_{DA} = (p_C - p_A) \cdot (V_C - V_A) = (3 - 1) \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot (3 - 1) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 400 \text{ J} \cong 95,56 \text{ cal}$$

dove abbiamo tenuto conto che $1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$ e che $1 \text{ J} = \frac{1}{4,186} \text{ cal}$.

L'espressione del lavoro L_{ABCD} rappresenta l'area del rettangolo compreso tra le quattro trasformazioni. Tale risultato particolare si può evidentemente generalizzare a *qualsiasi trasformazione ciclica*, per quanto complessa essa possa essere.

Il lavoro in una trasformazione ciclica è sempre misurabile graficamente dall'area racchiusa dalla linea che la rappresenta nel piano di Clapeyron.

- b) Notiamo che la trasformazione $ADCBA$ tocca gli stessi stati di equilibrio $ABCD$ del caso precedente, ma in senso contrario. Il lavoro continua a essere rappresentato dall'area racchiusa fra le linee, ma con segno opposto. Quindi $L_{ADCBA} = -400 \text{ J} \cong -95,56 \text{ cal}$, ossia il gas ha subito un lavoro dall'esterno.
- c) È sufficiente calcolare l'area del triangolo ABD , come il semiprodotto della base per l'altezza:

$$L_{ABDA} = \frac{(2 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^5) \text{ J}}{2} = 200 \text{ J} \cong 47,78 \text{ cal}$$

Anche in questo caso notiamo che, essendo il verso della trasformazione orario, il lavoro è positivo.

- d) Tenendo conto che la trasformazione BD è un'isoterma, possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} L_{ABD} &= L_{AB} + L_{BD} + L_{DA} = L_{BD} + L_{DA} = RT_B \ln \left(\frac{V_D}{V_A} \right) - 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \text{ J} = p_B V_B \ln \left(\frac{V_D}{V_A} \right) - 200 \text{ J} = \\ &= (3 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3} \cdot \ln(3) - 200) \text{ J} \cong 129 \text{ J} \cong 31 \text{ cal} \end{aligned}$$

esercizio

Un gas cede 500 J di calore a una sorgente esterna e compie un lavoro pari a 1320 J. Calcolare la variazione della sua energia interna.

Applichiamo il primo principio della termodinamica:

$$\Delta U = Q - L$$

Il calore è negativo (calore ceduto dal sistema) ed il lavoro positivo (lavoro compiuto dal sistema), quindi:

$$\Delta U = -1320 - 500 = -1820 \text{ J}$$

Il sistema subisce una diminuzione di energia interna (il sistema si raffredda).

esercizio

Un sistema termodinamico registra un aumento di energia interna pari a 1400 J. Sapendo che contemporaneamente su di esso viene compiuto un lavoro di 750 J, calcolare il calore scambiato con l'esterno.

Applichiamo il primo principio della termodinamica:

$$Q = \Delta U + L$$

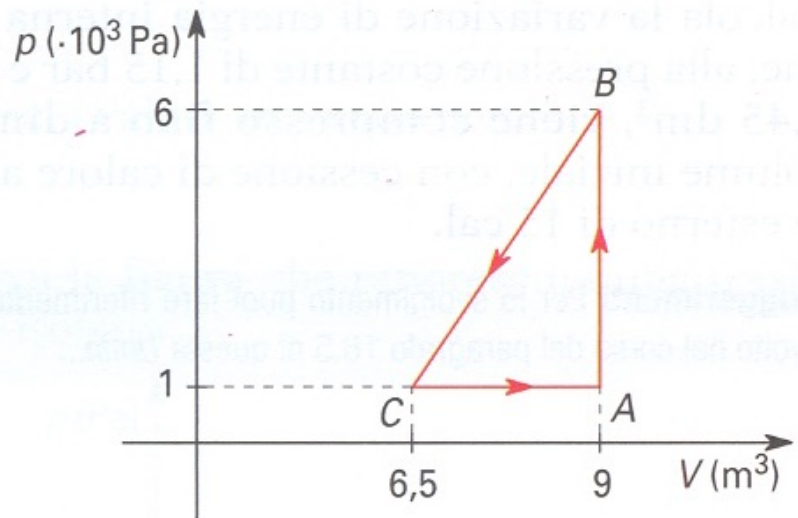
Il lavoro è negativo (lavoro subito dal sistema) e la variazione di energia interna è positiva (aumenta), quindi:

$$Q = 1400 - 750 = 650 \text{ J}$$

Poichè $Q > 0$, il sistema assorbe calore (il sistema si riscalda).

esercizio

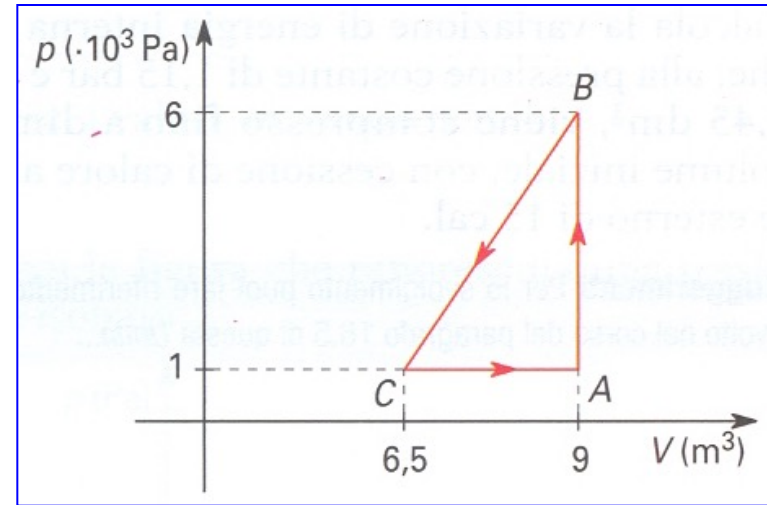
Due moli di gas perfetto sono sottoposte al ciclo termodinamico ABC. Determinare: 1) il lavoro compiuto dal gas durante il ciclo termodinamico; 2) la variazione di energia interna del gas nella trasformazione; 3) il calore assorbito o ceduto dal gas; 4) la temperatura del gas nello stato C.



1) Il lavoro compiuto dal gas durante il ciclo termodinamico è pari all'area della figura ABC:

$$L = \frac{\text{base} \cdot \text{altezza}}{2} = \frac{2,5 \cdot 5 \cdot 10^3}{2} = -6250 \text{ J}$$

Il lavoro è negativo in quanto la trasformazione BC, che comporta una compressione del gas ($L < 0$), sottende un'area maggiore dell'area sottesa dalla espansione isobara CA ($L > 0$).



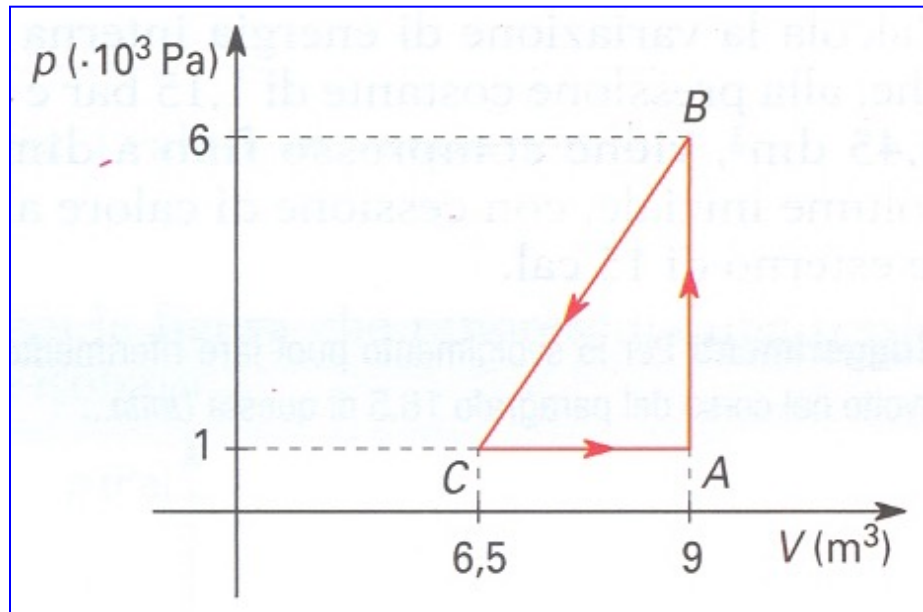
2) Per una trasformazione ciclica, la variazione di energia interna è sempre nulla:

$$\Delta U_{\text{ciclica}} = 0$$

3) Applichiamo il 1° principio della termodinamica:

$$Q = \Delta U + L = -6250 \text{ J}$$

Poichè $Q < 0$, si tratta di calore ceduto dal gas all'ambiente esterno.



Poiché sono note le variabili termodinamiche p e V e il numero di moli del gas nello stato C, la temperatura nello stesso stato la ricaviamo dall'equazione di stato dei gas perfetti:

$$p_C V_C = nRT_C \Rightarrow T_C = \frac{p_C V_C}{nR} = \frac{1 \cdot 10^3 \cdot 6,5}{2 \cdot 8,31} = 391 \text{ K}$$

FISICA

Termodinamica

SECONDO PRINCIPIO
DELLA TERMODINAMICA

*Autore: **prof. Pappalardo Vincenzo***

*docente di **Matematica e Fisica***



Il concetto fondamentale espresso dal primo principio della termodinamica è la conservazione dell'energia: le varie forme di energia si possono trasformare le une nelle altre in modo che l'energia totale rimanga sempre costante.

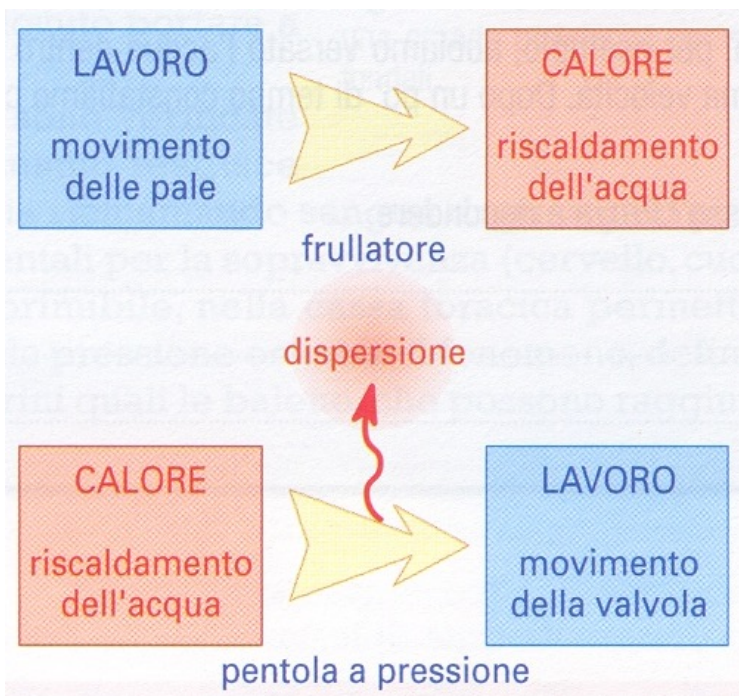
Il primo principio non stabilisce alcuna condizione nei riguardi della convertibilità; tutte le energie sono infatti equivalenti ai fini delle possibili trasformazioni da una forma a un'altra.

Però:

La natura fissa ***un verso privilegiato*** alle trasformazioni energetiche.

ESEMPIO – Se si lascia cadere un sasso da una certa altezza, cadendo al suolo, si riscalda per attrito; viceversa, nessuna quantità di calore ceduta direttamente al sasso potrà farlo spontaneamente risalire.

L'energia meccanica (o altre forme di energia), si può trasformare senza alcuna limitazione in energia termica, *le trasformazioni inverse sono soggette a condizioni fisiche precise e definite.*

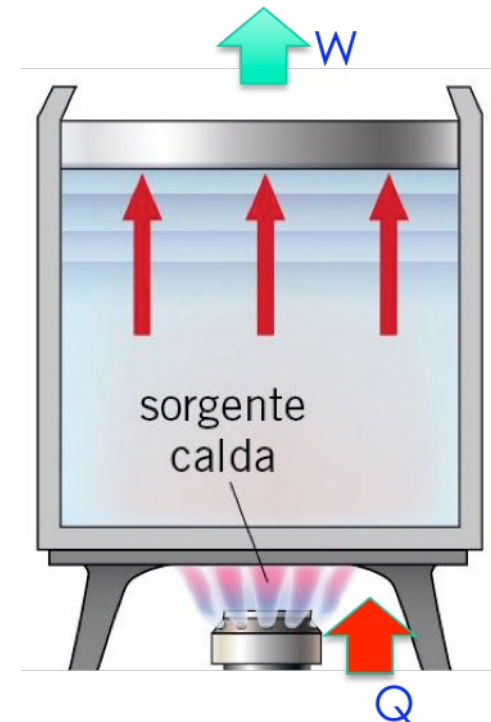
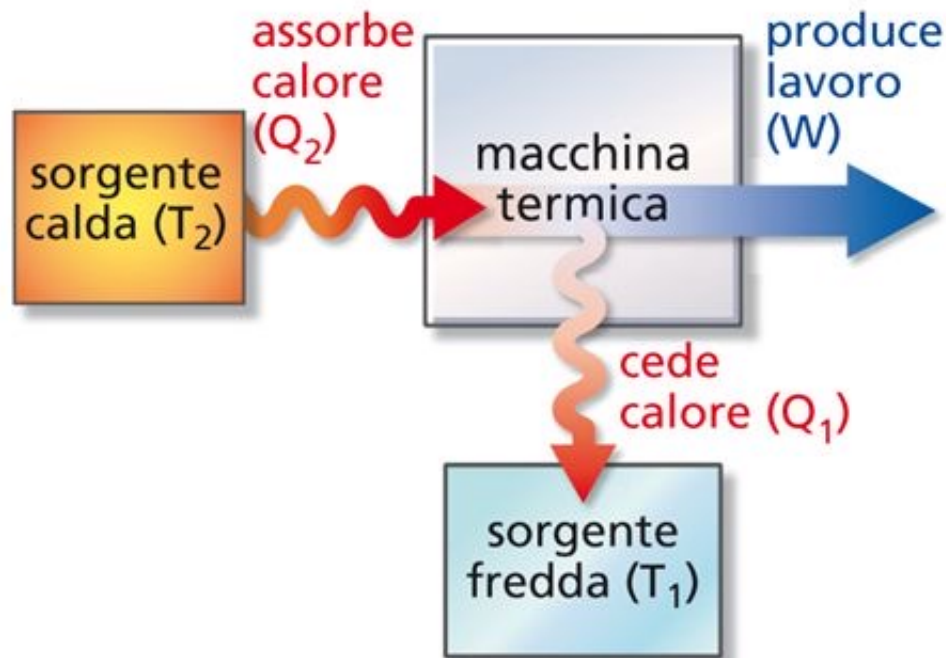


E' sempre possibile trasformare integralmente il lavoro in calore.

La trasformazione inversa di calore in lavoro è possibile ma non integralmente, perché soggetta ad alcune condizioni restrittive.

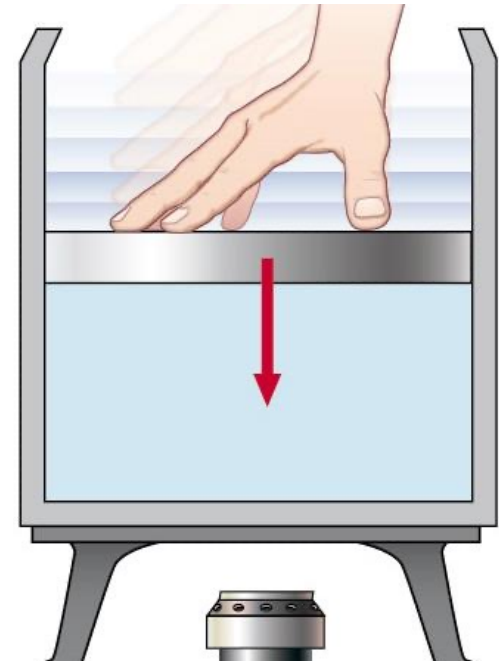
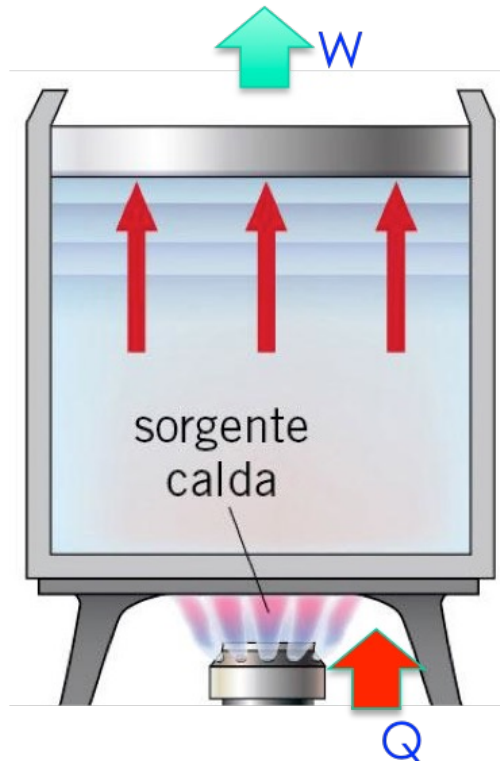
MACCHINA TERMICA

Una **macchina termica** trasforma calore in lavoro meccanico sfruttando le proprietà termodinamiche di un fluido: quando infatti un fluido viene riscaldato, esso si espande compiendo un lavoro verso l'esterno a spese del calore sottratto alla sorgente.



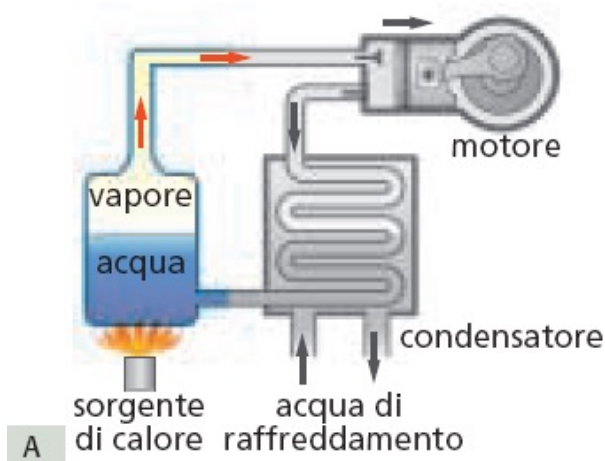
FUNZIONAMENTO MACCHINA TERMICA

Per funzionare, la macchina deve tornare al punto di partenza, per poi ripetere la trasformazione: la macchina termica deve realizzare una *trasformazione termodinamica ciclica*.

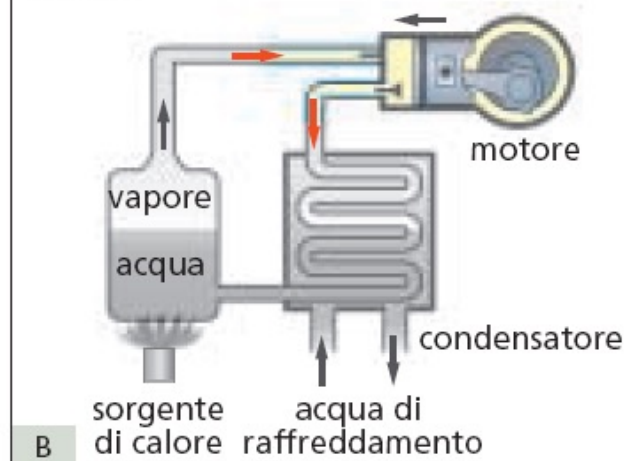


Per riportare il sistema nelle condizioni iniziali, dopo un'espansione, basta comprimere il fluido sottraendo il calore prodotto con la compressione mediante il contatto termico con una sorgente a temperatura minore della prima. Questa seconda sorgente (l'ambiente esterno) è chiamata *refrigerante*.

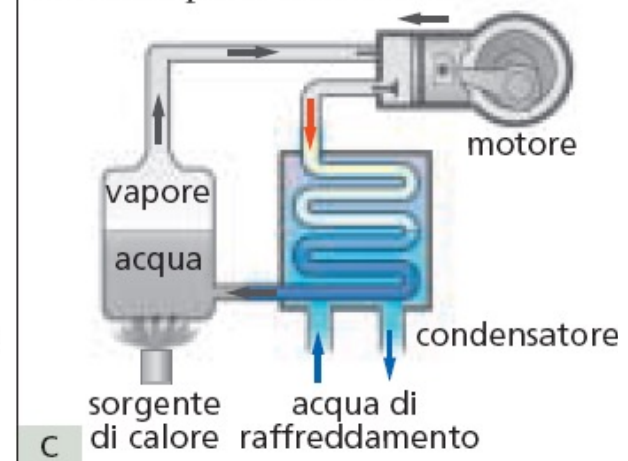
- L'acqua contenuta in un serbatoio si trasforma in vapore grazie al calore della sorgente calda.



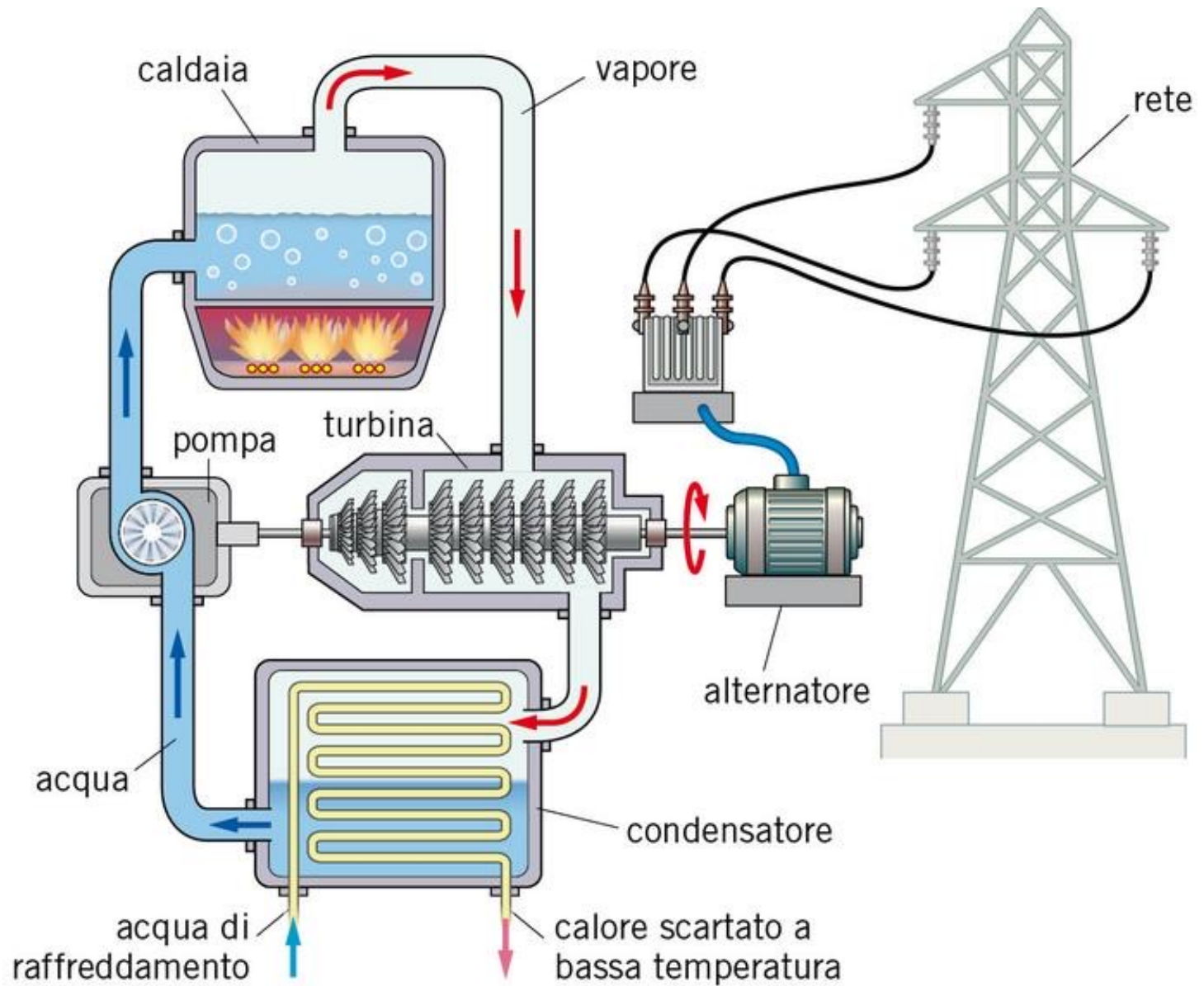
- Il vapore sotto pressione spinge i pistoni che, a loro volta, comunicano il movimento alle ruote.



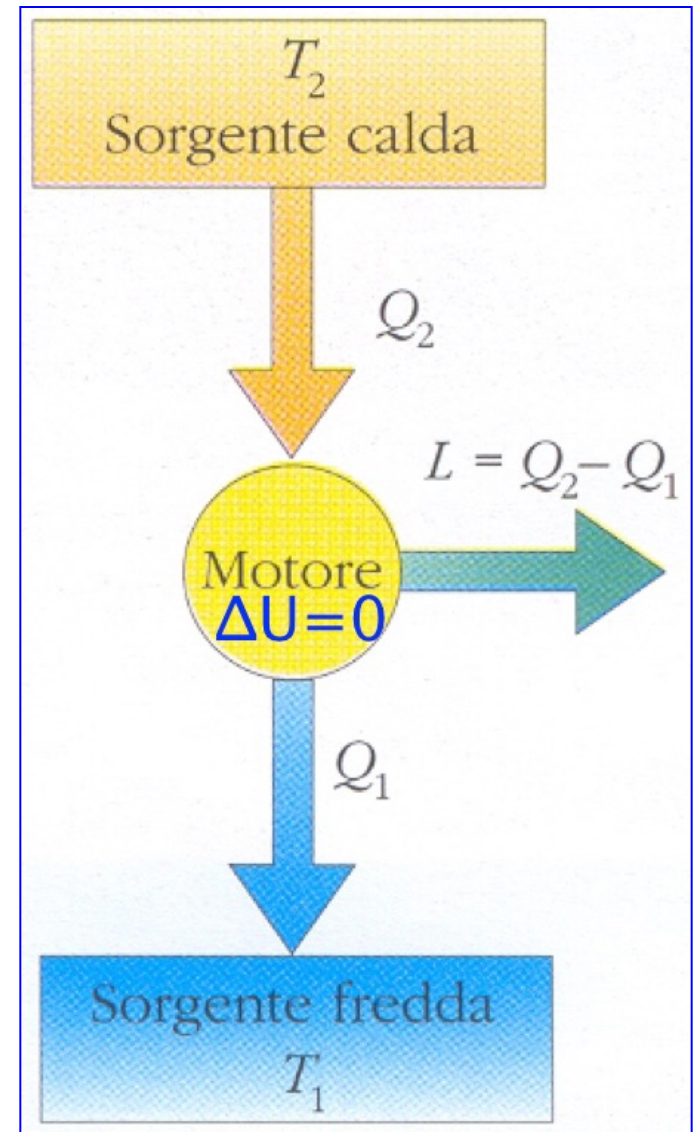
- Il vapore ritorna liquido in un condensatore raffreddato dalla sorgente fredda; così il ciclo si chiude e può ricominciare.



esempio: centrale termoelettrica



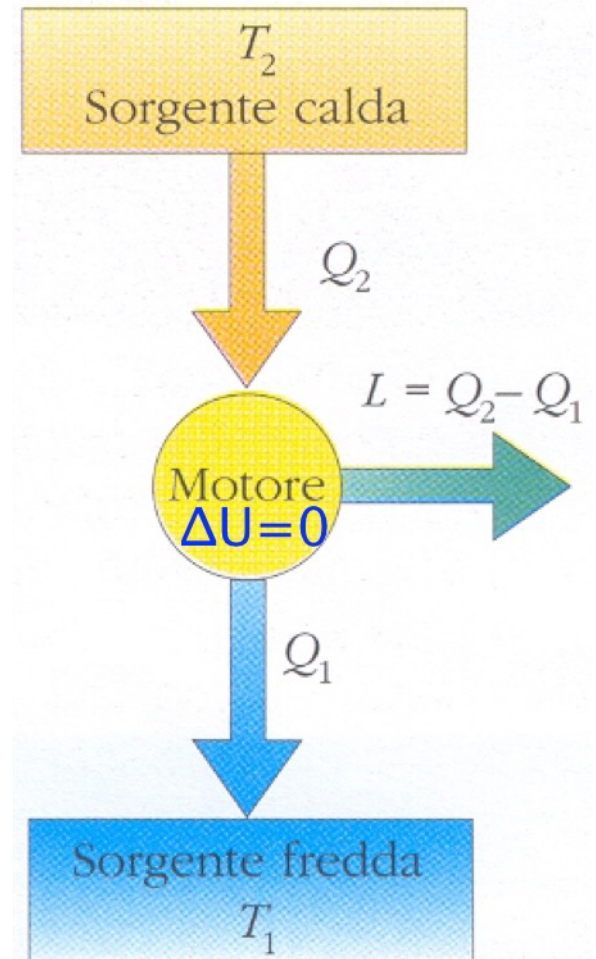
Conclusione - Usufruendo almeno di due sorgenti di calore a diversa temperatura, mediante un processo ciclico che consenta il trasferimento di una parte del calore da quella a temperatura maggiore a quella a temperatura minore, si può produrre energia e compiere un lavoro meccanico.



SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: ENUNCIATO DI KELVIN

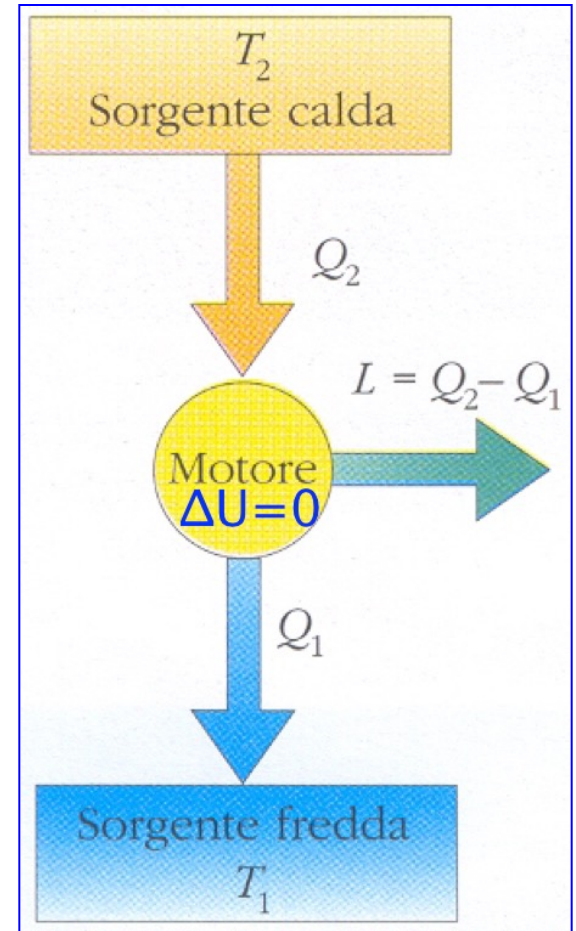
Per realizzare una macchina termica servono *almeno due sorgenti di calore*.

- T_2 : temperatura della sorgente calda;
- T_1 : temperatura della sorgente fredda;
- Q_2 : calore assorbito dalla sorgente calda ($Q_2 > 0$);
- Q_1 : calore ceduto alla sorgente fredda ($Q_1 < 0$)
- W : lavoro compiuto in un ciclo.



La quantità netta di calore assorbito dal sistema in un ciclo è $Q=Q_2-Q_1$; poiché, per ogni ciclo, la variazione di energia interna è nulla $\Delta U=0$, dal primo principio discende che il lavoro eseguito è:

$$Q = \Delta U + W \xrightarrow{\Delta U=0} W = Q_2 - Q_1$$



Una parte dell'energia assorbita dalla macchina termica viene trasferita alla sorgente fredda e, quindi, non contribuisce a produrre lavoro.

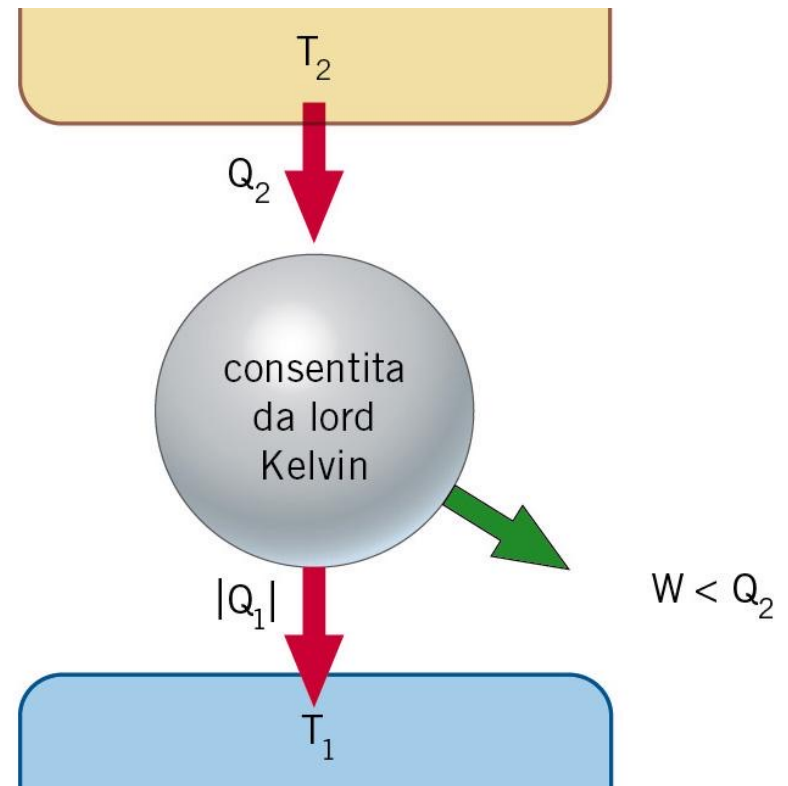
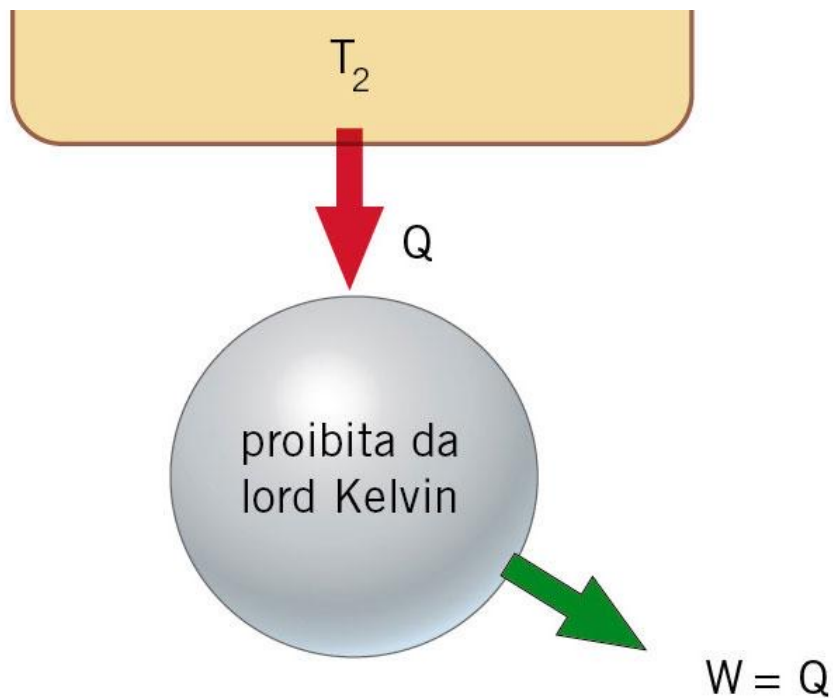
Conclusione:

Non tutto il calore sottratto alla sorgente più calda T_2 si trasforma in lavoro, bensì solo una parte $Q=Q_2-Q_1$; la rimanente viene "dissipata". Per questo motivo il **calore** rappresenta una forma di **energia degradata**.

Questa evidenza sperimentale rappresenta il 2° principio della termodinamica nella formulazione di **Lord Kelvin (1824-1907)**:

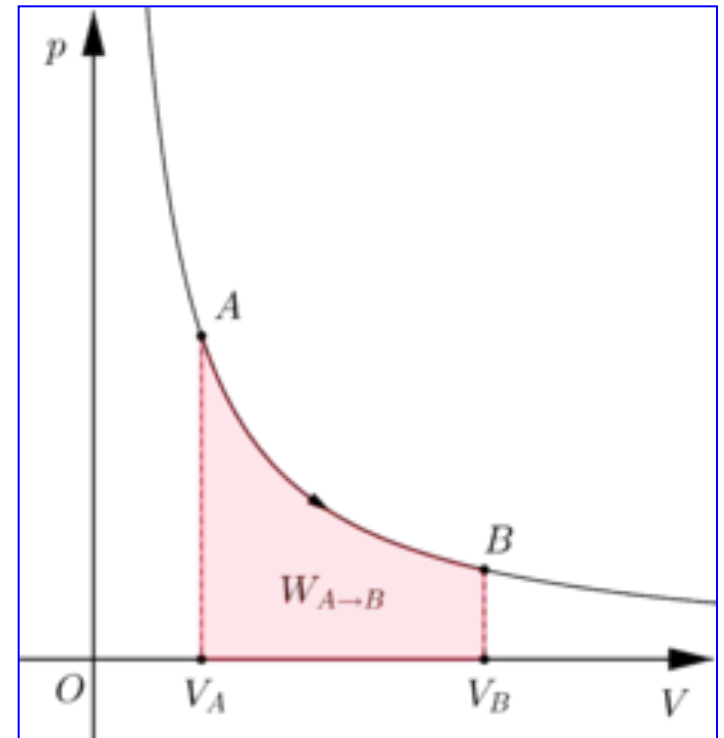
**SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA:
ENUNCIATO DI KELVIN**

È **impossibile** realizzare una trasformazione il cui **unico** risultato sia quello di convertire **integralmente** in lavoro meccanico il calore prelevato da un'**unica** sorgente.



Ciò che rende questo enunciato veramente restrittivo è quel "**unico**"; infatti, se si ammette che avvengano altri fatti concomitanti, altre modificazioni del sistema, non è affatto impossibile trasformare integralmente il calore in lavoro.

ESEMPIO – Consideriamo una trasformazione isoterma, durante la quale il gas subisce una espansione, quindi compie un lavoro W . Per il primo principio risulta:

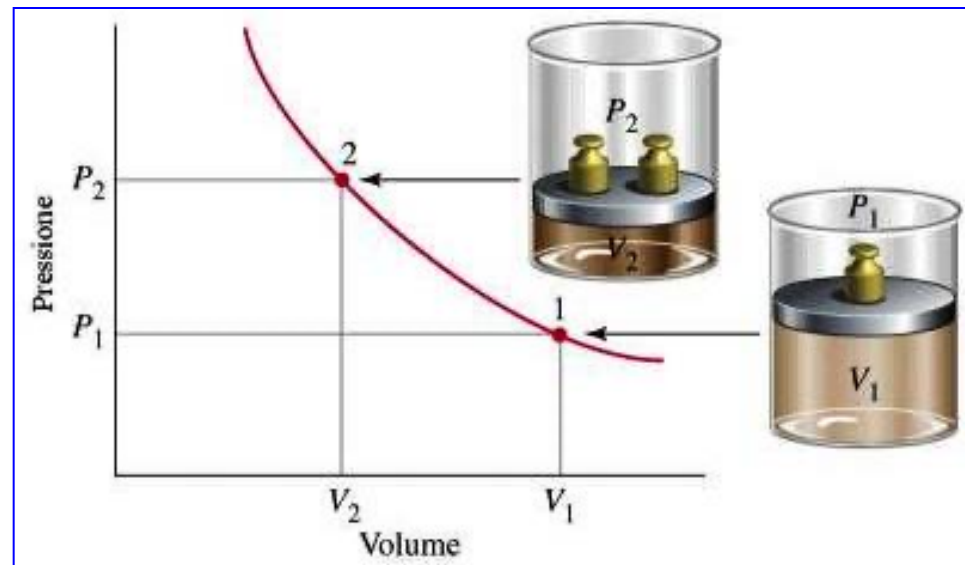


integrale trasformazione di calore in lavoro

$$Q = \Delta U + W \xrightarrow{T=\text{cost} \rightarrow \Delta U=0} Q = W$$

Questo significa che il 2° principio non vale?

In realtà, **non c'è stato un unico risultato**, ossia non si è solamente trasformato calore in lavoro, ma, essendo lo stato finale del sistema diverso da quello iniziale, sono cambiati anche il volume e la pressione del gas.



SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: ENUNCIATO DI CLAUSIUS

In natura i fenomeni spontanei avvengono sempre nello stesso verso; sono, cioè, fenomeni **irreversibili**.

ESEMPIO

Fenomeni spontanei sono: la soluzione di un sale nell'acqua, l'evaporazione di un liquido in un recipiente, la fuoriuscita di un gas da un contenitore, ecc. Se si vuole invece ripristinare lo stato di partenza (ricavare nuovamente il sale facendo evaporare la soluzione, riportare il liquido nel recipiente facendo condensare il vapore, far rientrare il gas nel contenitore), dobbiamo compiere lavoro, consumare energia.

Notare: se una trasformazione avviene in un certo verso, *non sarebbero violati* né il primo principio della termodinamica né gli altri principi di conservazione nel caso in cui la stessa trasformazione avvenisse inversamente.

Quindi:

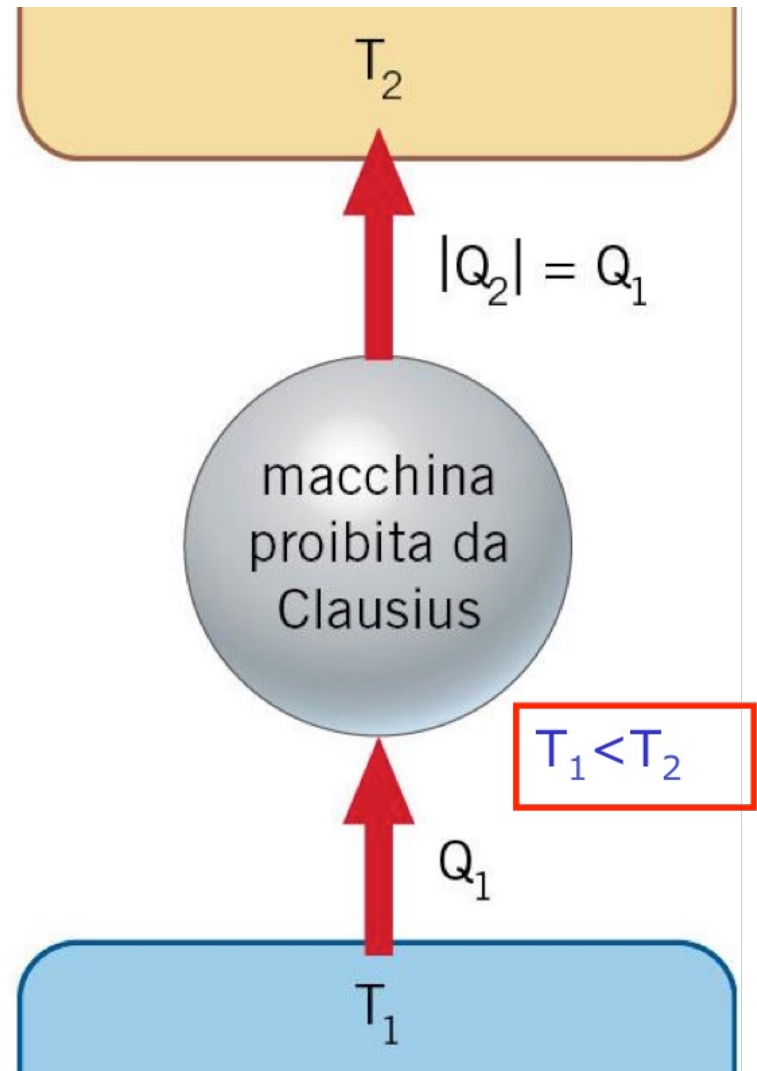
Questi principi non forniscono alcuna indicazione circa il verso in cui effettivamente si svolge un processo spontaneo.

Un tipico processo spontaneo è il passaggio di calore da un corpo più caldo a uno più freddo.

L'irreversibilità di questo fenomeno è messa in evidenza in un enunciato del secondo principio dovuto al fisico tedesco **Clausius (1822-1888)**:

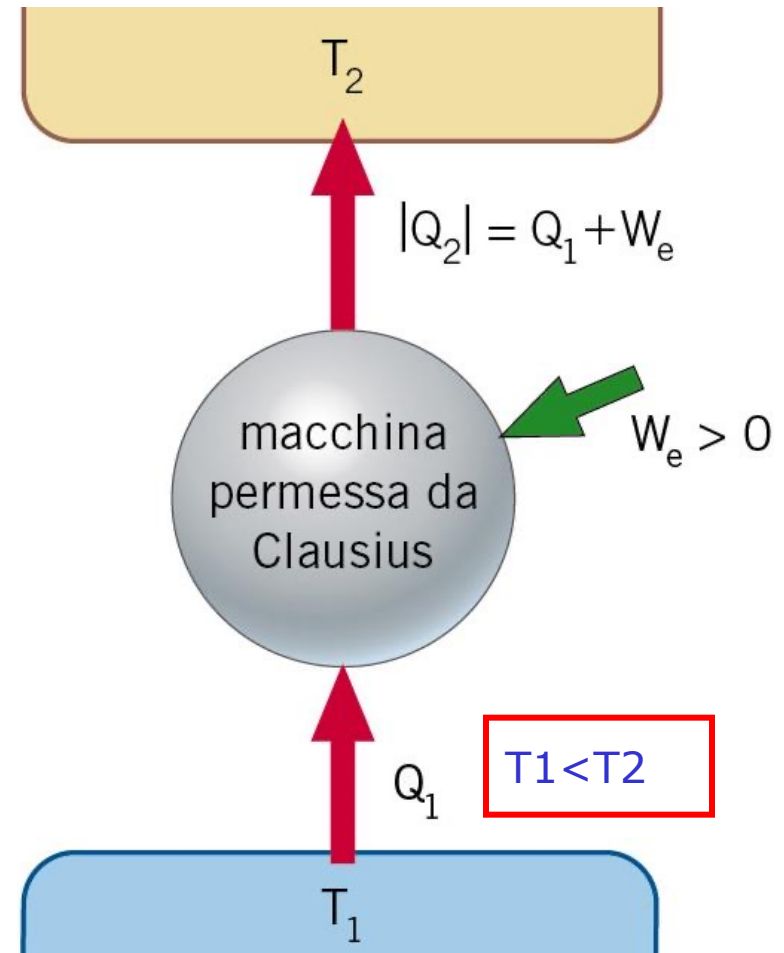
**SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA:
ENUNCIATO DI CLAUSIUS**

È impossibile realizzare una trasformazione il cui **unico** risultato sia il passaggio di calore da un corpo più freddo a uno più caldo.



NOTARE - Il funzionamento di un frigorifero sembrerebbe in contraddizione con questo principio.

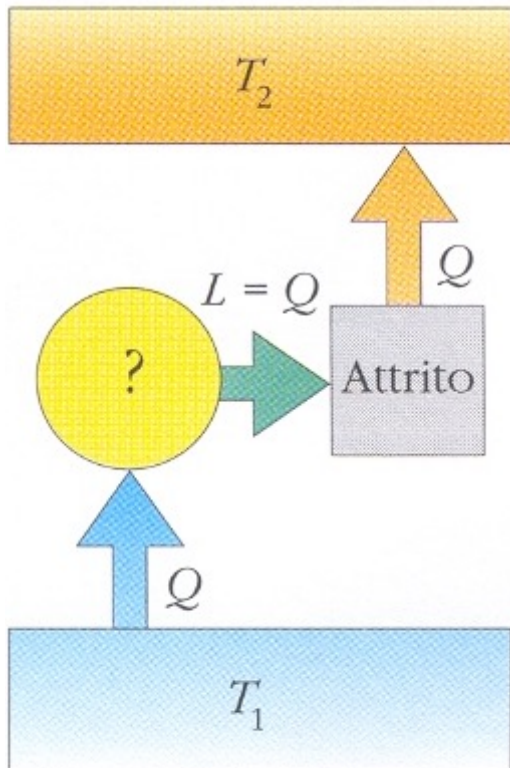
Infatti un frigorifero produce un trasferimento di calore da un ambiente a temperatura minore (l'interno) a uno a temperatura maggiore (l'esterno). Però la trasformazione che avviene non è **unica**. Infatti, il frigorifero per compiere questa trasformazione ha bisogno di un lavoro esterno fornito dall'energia elettrica (**consuma energia elettrica**).



EQUIVALENZA FRA I DUE ENUNCIATI

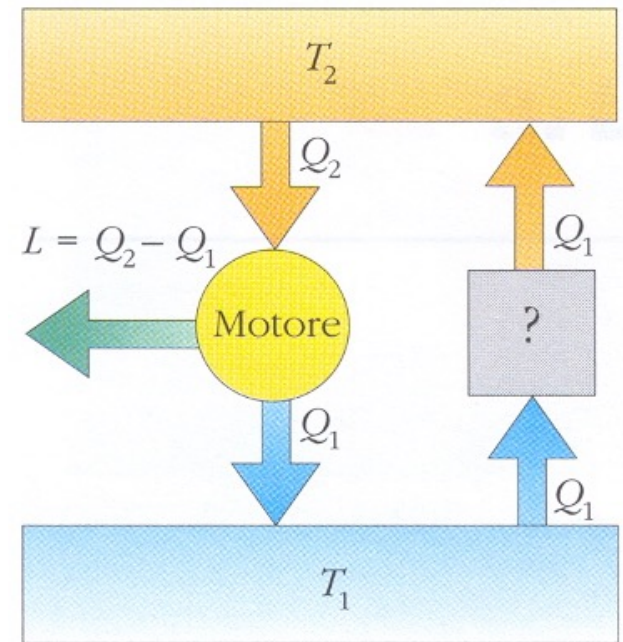
Dimostriamo che gli enunciati di Kelvin e di Clausius sono equivalenti fra loro: **se non fosse vero il primo non sarebbe vero neanche il secondo, e viceversa.**

DIMOSTRAZIONE



Supponiamo, per assurdo, che il postulato di Kelvin sia falso. Allora potremmo trasformare completamente in lavoro una certa quantità di calore presa da una sola sorgente alla temperatura T_1 . Per attrito, potremmo poi trasformare il lavoro ottenuto di nuovo in calore e usare questo per scaldare un corpo alla temperatura $T_2 > T_1$. Così la trasformazione compiuta, in contraddizione con il postulato di Clausius, avrebbe come unico risultato il passaggio di una certa quantità di calore da un corpo più freddo T_1 a uno più caldo T_2 .

Supponiamo ora che sia falso il postulato di Clausius. Consideriamo una macchina termica che lavora fra due sorgenti T_2 e T_1 , con $T_2 > T_1$. Ammettiamo che la macchina assorba, in un ciclo, una quantità di calore Q_2 dalla sorgente più calda e ne ceda una quantità Q_1 a quella più fredda, producendo il lavoro $L = Q_2 - Q_1$.



Se il postulato di Clausius fosse falso, potremmo trasferire il calore Q_1 dalla sorgente fredda a quella calda. In questo modo la sorgente alla temperatura T_1 avrebbe prima ricevuto e poi ceduto la stessa quantità di calore Q_1 , per cui alla fine non avrebbe subito modificazioni. L'unico risultato della trasformazione complessiva sarebbe la produzione del lavoro L a spese del calore sottratto unicamente alla sorgente alla temperatura T_2 , ma questo sarebbe in contraddizione con il postulato di Kelvin.

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: TERZO ENUNCIATO

Tra due macchine termiche la più produttiva è quella che, a parità di calore assorbito, fornisce un lavoro maggiore. Per quantificare questa condizione si introduce la seguente grandezza:

Il **rendimento** misura l'efficienza con cui una macchina termica converte il calore in lavoro.

Il **rendimento** è il rapporto tra il lavoro compiuto in un ciclo e il calore assorbito nello stesso ciclo:

The diagram illustrates the formula for efficiency (η) as the ratio of work (W) to heat absorbed (Q_2). The formula is presented in a yellow box:
$$\eta = \frac{W}{Q_2}$$
 To the left of the box, the word "rendimento" is written, with a curved line pointing to the symbol η . To the right of the box, two labels are present: "lavoro in un ciclo (J)" at the top, with a curved line pointing to the numerator W , and "calore assorbito in un ciclo (J)" at the bottom, with a curved line pointing to the denominator Q_2 .

Se la macchina termica durante la trasformazione ciclica assorbe dall'ambiente una quantità di calore Q_2 e cede all'ambiente una quantità di calore Q_1 producendo il lavoro $W=Q_2 - Q_1$, il suo rendimento assume la forma:

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$$

Poichè:

$$Q_1 \leq Q_2 \xrightarrow[\substack{\text{enunciato Kelvin} \\ Q_1 \neq 0}]{\quad} 0 \leq \eta < 1$$

Allora:

**SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA:
TERZO ENUNCIATO**

È impossibile che una macchina termica
abbia un rendimento uguale a 1:

$$0 \leq \eta < 1$$

VALORI INDICATIVI DEL RENDIMENTO DI DIVERSI DISPOSITIVI

Macchine termiche	Rendimento η	Trasformazione
Macchina a vapore di Watt	0,01	calore $\rightarrow$ lavoro
Locomotiva a vapore	0,08	calore $\rightarrow$ lavoro
Motore a benzina	0,2 - 0,3	calore $\rightarrow$ lavoro
Centrale nucleare	0,3 - 0,35	calore $\rightarrow$ lavoro
Centrale termoelettrica convenzionale	0,35 - 0,45	calore $\rightarrow$ lavoro
Dispositivi elettrici	Rendimento η	
Cella fotovoltaica	0,10 - 0,15	en. solare $\rightarrow$ en. elettrica
Lampada a fluorescenza	0,2	en. elettrica $\rightarrow$ en. luminosa
Lampadina a incandescenza	0,05	en. elettrica $\rightarrow$ en. luminosa
Accumulatore elettrico	0,7	lavoro $\rightarrow$ en. elettrica
Pila elettrica	0,9	en. chimica $\rightarrow$ en. elettrica
Trasformatore elettrico	0,95 - 0,98	en. elettrica $\rightarrow$ en. elettrica
Motore elettrico	0,5 - 0,9	en. elettrica $\rightarrow$ lavoro

IL TEOREMA DI CARNOT

Carnot (1796-1832): “*La produzione di calore non basta a creare energia propellente, in quanto è necessario che ci sia del freddo; senza di esso il calore sarebbe inutile*”. A questo proposito egli formulò un preciso teorema:

TEOREMA DI CARNOT

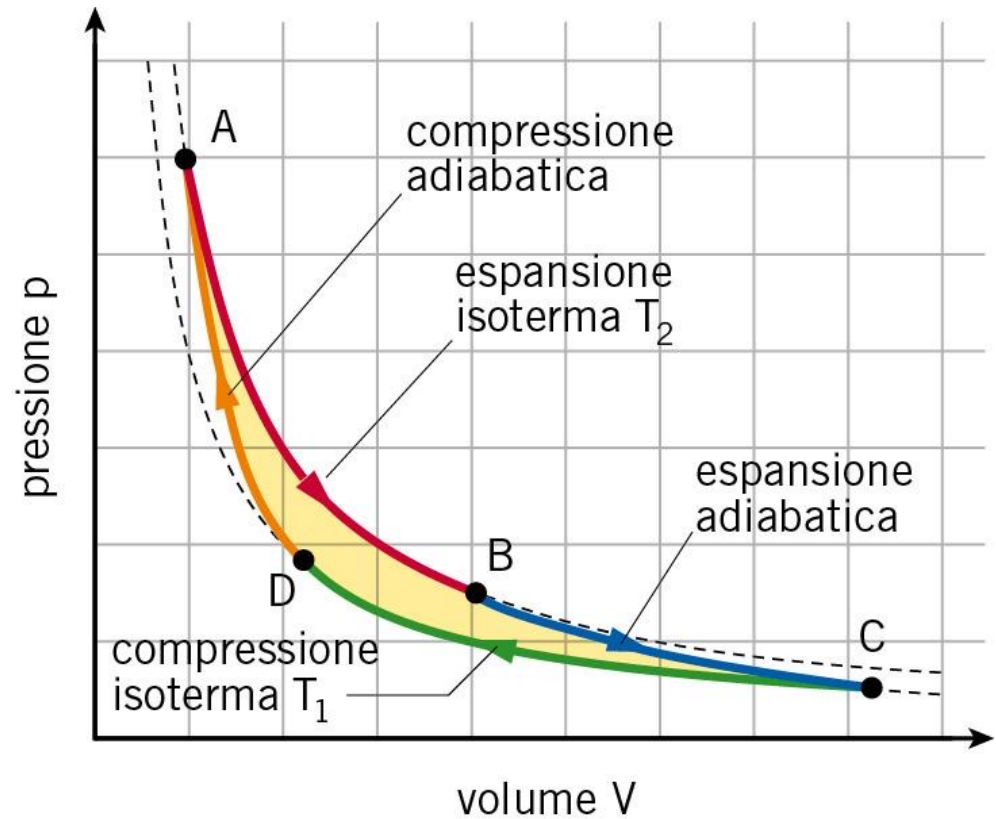
Tutte le macchine *reversibili* che lavorano fra due temperature fissate hanno lo stesso rendimento e nessuna macchina reale (*irreversibile*) che scambi calore con due sorgenti a quelle temperature può avere un rendimento maggiore:

$$\eta_{\text{rev}} \geq \eta$$

IL CICLO DI CARNOT

MACCHINA DI CARNOT

E' un modello di macchina reversibile a due sorgenti che compie un ciclo formato da due isoterme e da due adiabatiche (*ciclo di Carnot*).



Si dimostra che il rendimento di una macchina di Carnot può essere espresso in funzione delle sole temperature assolute delle sorgenti, mediante la relazione:

rendimento (numero puro)

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

temperatura della sorgente fredda (K)

temperatura della sorgente calda (K)

Il rendimento di una macchina termica ideale è:

- 0 quando $T_2 = T_1$
- 1 quando $T_1 = 0$

La formula vale **per ogni macchina ideale** che lavori tra T_1 e T_2 ed è il **massimo rendimento** a cui si possa avvicinare una macchina reale.

esempio

Nel motore a razzo: $T_2 \approx 4000\text{K}$ (propellente liquido), $T_1 \approx 1600\text{K}$ (gas di scarico agli ugelli).



$$\text{motore reversibile} \Rightarrow \eta_{\text{teorico}} = 1 - \frac{1600}{4000} \approx 0,6 = 60\%$$

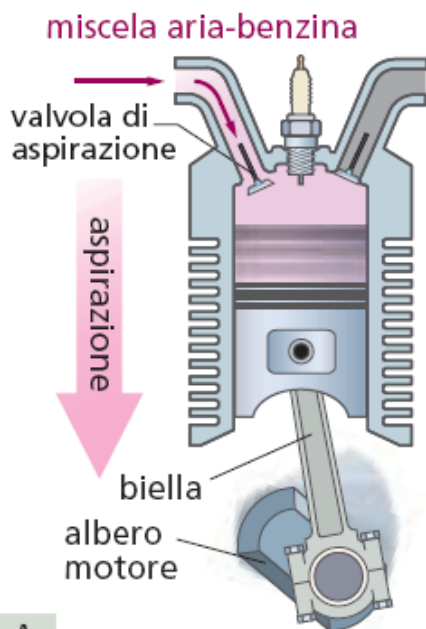
$$\text{motore reale} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 40\% / 50\%$$

*Il motore dell'automobile:
motore a scoppio*

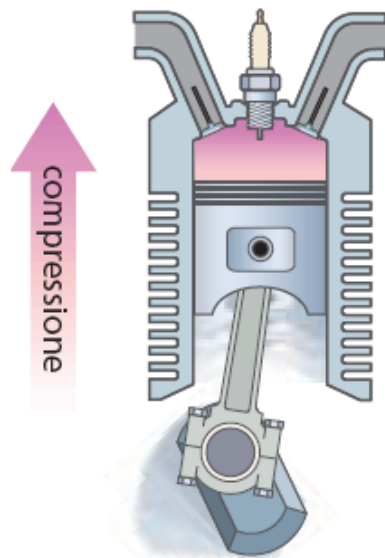
I motori a scoppio sono macchine a combustione interna, nelle quali, per produrre lavoro meccanico, si utilizza il calore sviluppato all'interno degli stessi organi motori.

Una miscela di **aria e benzina** esplode nei cilindri spingendo i pistoni. E' una macchina a **quattro fasi** (o **tempi**). Nel motore avvengono trasformazioni cicliche con una frequenza che va da 10 Hz (600 giri/min) a 100 Hz (6000 giri/min).

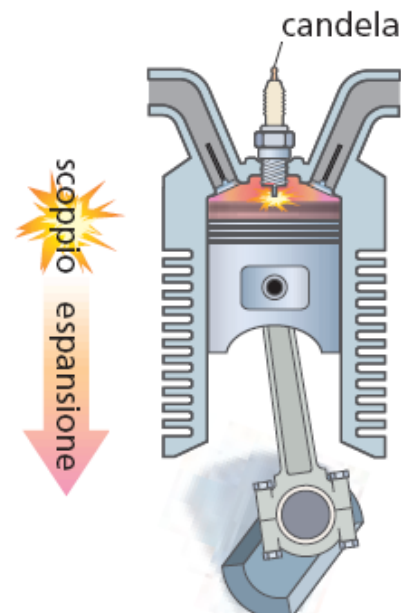
► **Aspirazione.** Il pistone si abbassa e aspira la miscela aria-benzina che proviene dal carburatore.



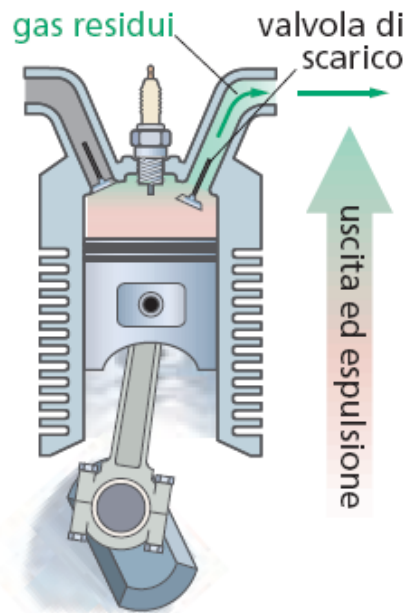
► **Compressione.** Dopo che la valvola di aspirazione si è chiusa, il pistone si alza e comprime la miscela.



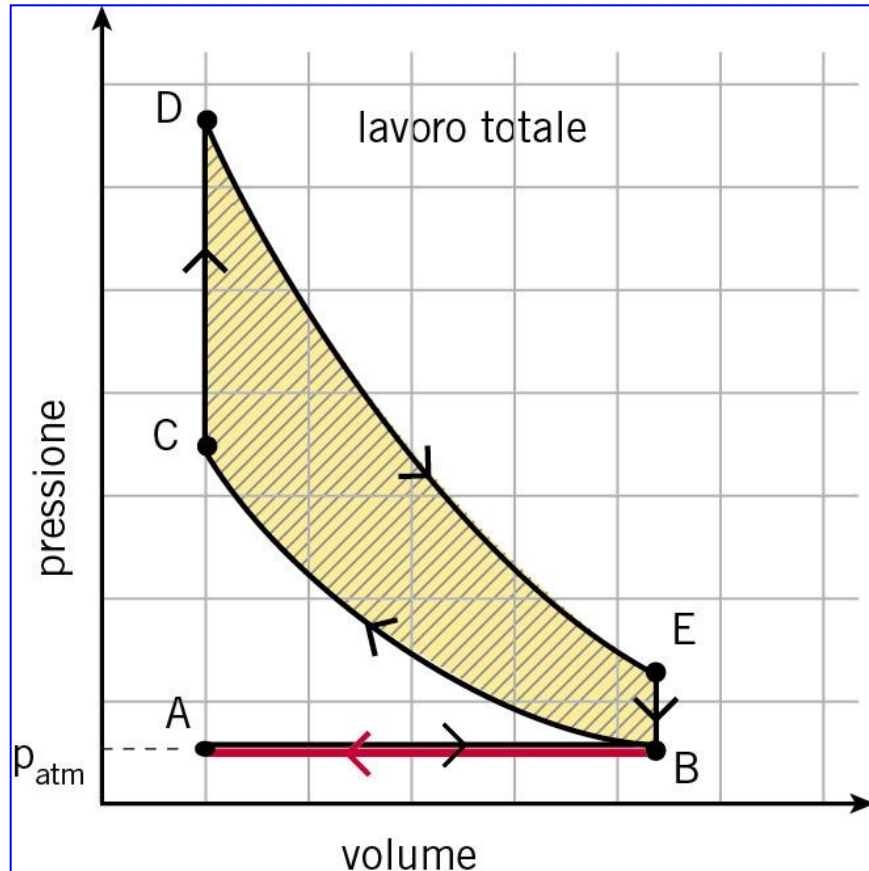
► **Scoppio-espansione.** Scocca la scintilla che fa scoppiare la miscela. Il gas si espande e spinge il pistone verso il basso.



► **Scarico.** La valvola di scarico si apre e la pressione diminuisce. Il pistone sale e spinge all'esterno i gas di combustione.



Ciclo motore a scoppio (ciclo Otto)

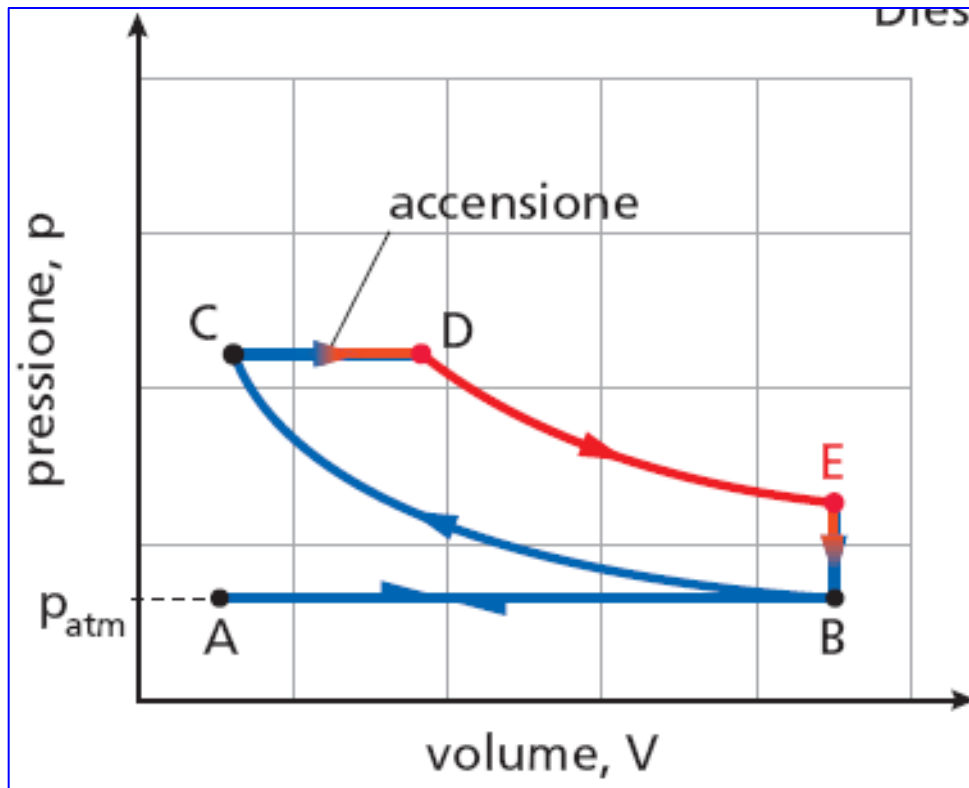


Le diverse fasi del ciclo sono:

- ✓ isobara AB: prima fase di aspirazione;
- ✓ adiabatica BC: seconda fase di compressione;
- ✓ l'isocora CD: terza fase di accensione;
- ✓ l'adiabatica DE, compresa ancora nella terza fase, che rappresenta l'espansione del gas;

- ✓ trasformazione EBA: inizia con un rapido processo a volume costante per riportare il sistema a pressione atmosferica e prosegue a pressione costante, corrispondente all'espulsione dei prodotti di combustione attraverso le valvole di scarico.

Motore diesel



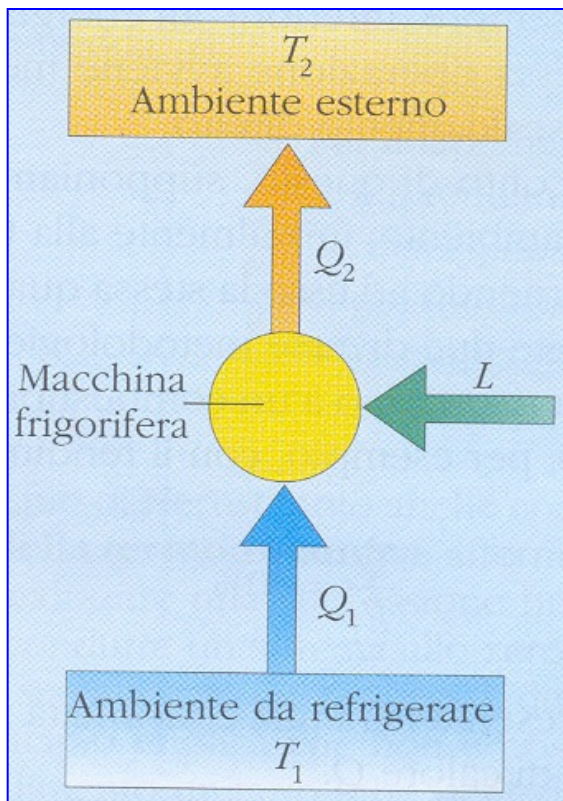
L'isocòra CD del motore a scoppio è sostituita da un'isòbara.

Infatti, l'accensione della miscela del motore diesel è più lenta di quella che si ha nel motore a quattro tempi. Pertanto, la fase di scoppio è meglio rappresentata da un'espansione a pressione costante.

Frigorifero

Una macchina termodinamica è detta frigorifero quando serve a sottrarre calore a un ambiente che si vuole refrigerare.

La macchina frigorifero funziona mediante una trasformazione ciclica percorsa in senso inverso.



➤ Il calore viene assorbito dalla sorgente fredda (l'interno del frigo) e ceduto a quella calda (l'ambiente);

➤ Il lavoro totale L compiuto dal frigorifero è *negativo*: la macchina funziona solo se dall'esterno viene fornito un lavoro;

➤ Il calore *ceduto all'ambiente* ad ogni ciclo del frigorifero è:

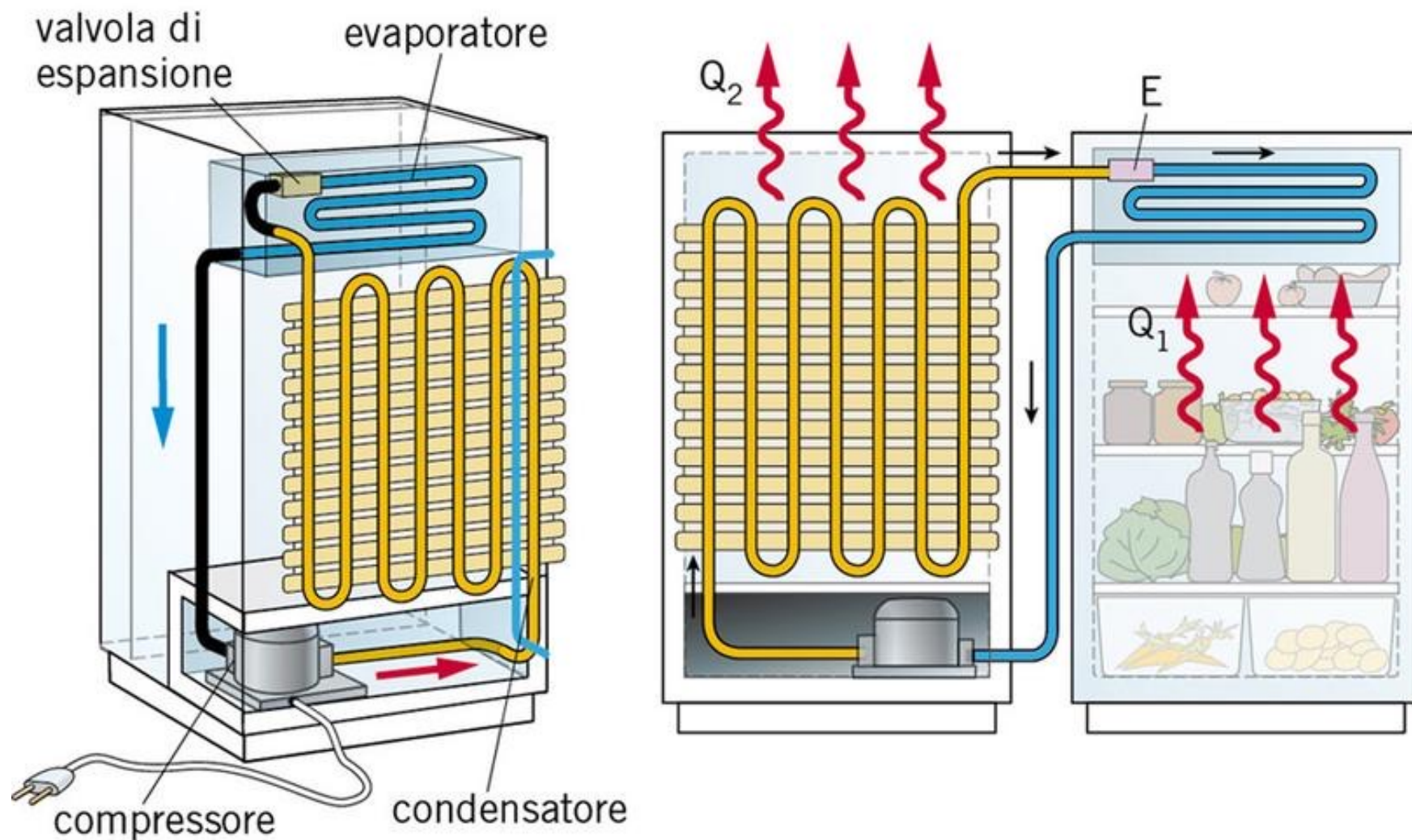
$$Q_2 = Q_1 + L$$

Nell'ipotesi che il ciclo frigorifero sia uguale, con buona approssimazione, a quello di Carnot percorso in senso inverso, il rapporto fra la quantità Q_1 di calore sottratta all'ambiente da refrigerare e il lavoro speso L viene chiamato *coefficiente frigorifero utile* ed è così definito:

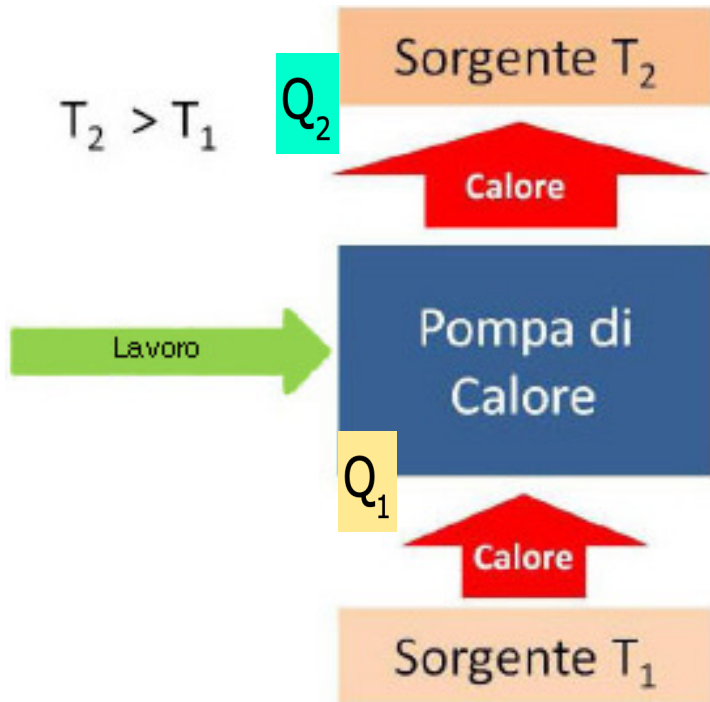
$$\varepsilon = \frac{Q_1}{L} = \frac{Q_1}{Q_2 - Q_1} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

- ✓ Valori tipici sono: $2 < \varepsilon < 6$
- ✓ Più ε è alto, minore è il consumo di energia elettrica.

Parti principali che costituiscono il sistema refrigerante di un frigorifero.



Pompa di calore e condizionatore



La pompa di calore è un frigorifero che funziona al contrario: preleva calore Q_1 dall'esterno (atmosfera) e lo pompa in un ambiente da riscaldare Q_2 .

Il rapporto:

$$K = \frac{Q_2}{L}$$

è detto coefficiente di guadagno (in genere pari a 5 o 6)

Una pompa di calore può essere utilizzata anche per raffreddare un ambiente. In tal caso diventa un *condizionatore*.

TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: PRINCIPIO DI NERNST

Poiché abbiamo dimostrato che:

$$\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

allora, un rendimento $\eta=1$ potrebbe essere ottenuto solo se la sorgente a temperatura più bassa si trovasse allo zero assoluto $T_1=0$ K.

Poiché è impossibile fisicamente raggiungere tale limite di $T_1=0$ K, risulta anche impossibile un rendimento del 100%, ossia $\eta=1$.

L'impossibilità di raggiungere lo zero assoluto si può fare derivare da un principio dovuto a **Nernst (1864-1941)**, di cui tralasciamo l'interpretazione, che implica considerazioni di carattere quantistico.

TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

È impossibile realizzare una successione finita di processi tale da condurre un sistema allo zero assoluto, qualunque sia la natura dei processi e del sistema.

Esercizi

Esercizio

Una macchina a vapore che lavora fra le temperature di 300°C e di 30°C , sviluppa una potenza pari a 7360 W . Sapendo che il suo rendimento è il 30% di quello di una macchina di Carnot che lavora fra le stesse temperature estreme, calcolare la quantità di calore assorbita dalla macchina nell'unità di tempo.

Per definizione il rendimento di una macchina di Carnot è dato dalla relazione:

$$\eta_{rev} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{303}{573} = 0,47$$

La macchina a vapore ha un rendimento pari al 30% della macchina di Carnot (motore termico ideale), e cioè:

$$\eta = 0,3 \cdot 0,47 = 0,14$$

Pertanto, la quantità di calore assorbita dalla macchina per unità di tempo è data da:

$$\eta = \frac{L}{Q} \Rightarrow Q = \frac{L}{\eta} = \frac{7360}{0,14} = 52571 \text{ J} = 12,6 \text{ kcal}$$

$$1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ cal} / 4,186$$

Esercizio

Una macchina di Carnot assorbe in un ciclo un calore di 2000 J dalla sorgente a temperatura maggiore e compie un lavoro di 1500 J. Se la temperatura della sorgente più fredda è di 200 K, qual è il valore della temperatura della sorgente calda?

Il lavoro è la differenza tra il calore assorbito Q_a alla temperatura più alta T_{calda} e quello ceduto Q_c alla temperatura più fredda T_{fredda} :

$$L = Q_a - Q_c$$

da cui:

$$Q_c = Q_a - L = 2000 - 1500 = 500 \text{ J}$$

In una macchina di Carnot è vero che:

$$\eta_{rev} \geq \eta \Rightarrow 1 - \frac{Q_c}{Q_a} = 1 - \frac{T_F}{T_C} \rightarrow \frac{Q_c}{Q_a} = \frac{T_F}{T_C}$$

da cui è possibile ricavare il valore della temperatura della sorgente calda:

$$T_C = T_F \cdot \frac{Q_a}{Q_c} = 200 \cdot \frac{2000}{500} = 800 \text{ K}$$

Esercizio

Una macchina di Carnot funziona fra due sorgenti: la prima costituita da vapore acqueo a 373 K e la seconda da una massa di 5,00 kg di ghiaccio a 273 K. Nell'ipotesi che la macchina venga fatta funzionare finché tutto il ghiaccio non è fuso, qual è la massa di vapore che si trasforma in acqua? (Calore latente di fusione del ghiaccio: $L_f = 79,7$ kcal/kg; calore latente di vaporizzazione dell'acqua: $L_v = 537$ kcal/kg)

Il rendimento della macchina di Carnot è pari a:

$$\eta_{rev} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{273}{373} = 0,268 = 26,8\%$$

Il calore ceduto dalla macchina alla sorgente fredda è quello che serve a fondere la massa $m=5,00$ kg di ghiaccio, cioè:

$$Q_1 = mL_f = 5,00 \cdot 79,7 = 399 \text{ kcal}$$

Il calore Q_2 prelevato dalla sorgente calda può essere ricavato dalla definizione generale di rendimento:

$$\eta = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} \Rightarrow Q_2 = \frac{Q_1}{1 - \eta} = \frac{399}{1 - 0,268} = 545 \text{ kcal}$$

La massa di vapore acqueo che si condensa è allora:

$$Q_2 = m_c L_v \Rightarrow m_c = \frac{Q_2}{L_v} = \frac{545}{537} = 1,01 \text{ kg}$$

FISICA

Termodinamica

ENTROPIA

*Autore: **prof. Pappalardo Vincenzo***

*docente di **Matematica e Fisica***



INTRODUZIONE

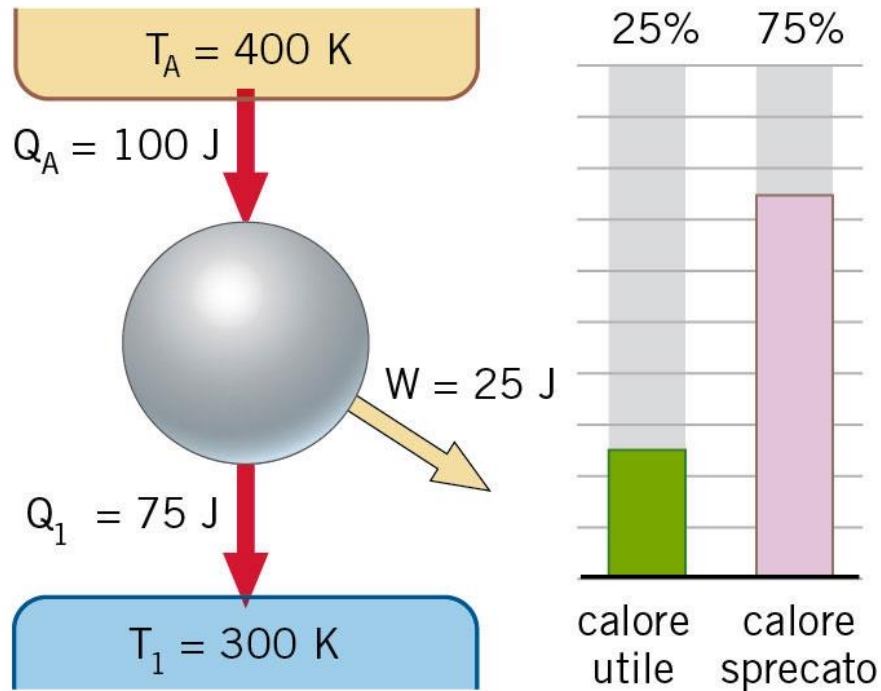
Il primo principio della termodinamica venne incondizionatamente accettato negli ambienti scientifici e filosofici non appena enunciato.

Acquisire la consapevolezza che in natura esistono proprietà che si conservano, anche quando la materia muta le proprie condizioni fisiche, rafforza l'idea che la natura sia governata da poche e semplici leggi e la possibilità di inquadrare tutte le manifestazioni naturali in uno schema conoscitivo organico e unitario.

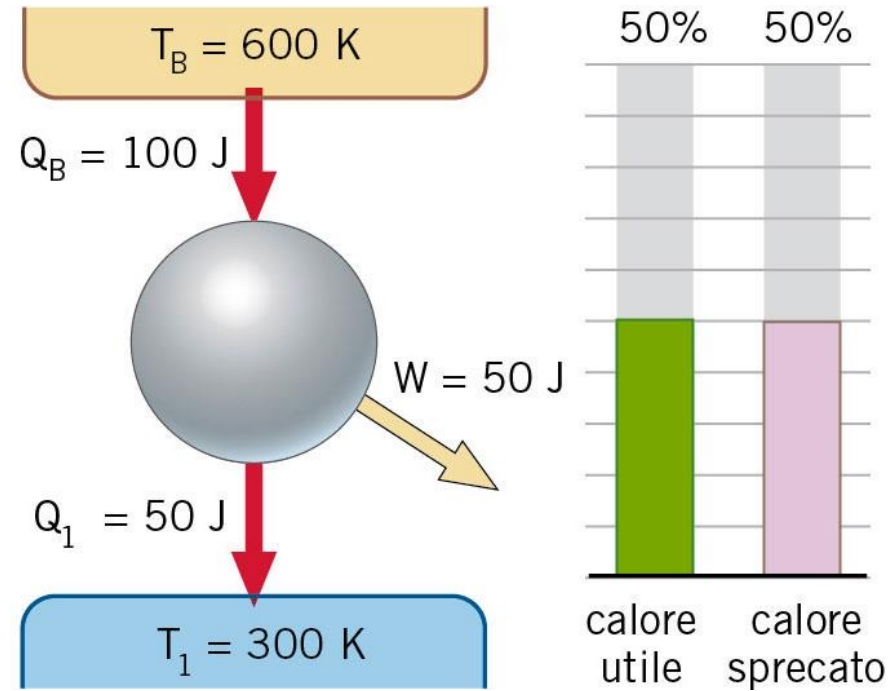
Il secondo principio incontrò invece una certa diffidenza, soprattutto in seguito all'introduzione, da parte di Clausius (1885) del concetto di **entropia** (dal greco *entropé*, "trasformazione"), che serviva a dare una formulazione teorica rigorosa al principio.

DISUGUAGLIANZA DI CLAUSIUS

Consideriamo due macchine di Carnot che hanno entrambe la sorgente fredda $T_1 = 300 \text{ K}$:



$$\eta_A = 1 - \frac{T_1}{T_A} = 1 - \frac{300}{400} = 0,25 = 25\%$$



$$\eta_B = 1 - \frac{T_1}{T_B} = 1 - \frac{300}{600} = 0,50 = 50\%$$

Gli stessi 100J assorbiti producono **più lavoro** se provengono da una sorgente a temperatura **più alta**.

Il calore a bassa temperatura è energia in transito, ma è **energia degradata**.

A parità di energia consumata, cioè di calore assorbito dalla sorgente calda, il lavoro prodotto è maggiore se il ciclo descritto è reversibile, minore se lo stesso ciclo è irreversibile.

Per capire il comportamento del calore alle diverse temperature, distinguere un processo reversibile da uno irreversibile e di attribuire un significato preciso al concetto di degradazione dell'energia, Clausius introdusse il concetto di **entropia**.

Per definire il concetto di entropia, dobbiamo enunciare la *disuguaglianza di Clausius*.

Disuguaglianza di Clausius

La sommatoria (Σ), su tutto un ciclo di una macchina termica, dei rapporti tra i calori scambiati ($\Delta Q_1, \Delta Q_2, \dots, \Delta Q_n$) e le temperature ($T_1, T_2, \dots, T_n$) a cui avviene lo scambio è sempre minore o uguale a zero (uguale a zero se la macchina è reversibile):

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} + \dots + \frac{\Delta Q_n}{T_n} = \sum \frac{\Delta Q_i}{T_i} \leq 0$$

$$\left(\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} + \dots + \frac{\Delta Q_n}{T_n} \sum \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{\text{rev}} = \left(\sum \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{\text{rev}} = 0$$

La disuguaglianza di Clausius ci permette di caratterizzare il grado di irreversibilità di una trasformazione ciclica reale: valutando il primo membro, avremo che tanto più esso si discosta da zero, tanto più la trasformazione è lontana dalle condizioni di reversibilità.

esempio

In ogni ciclo, una macchina termica assorbe 250 J di calore da una sorgente a 500 K e cede 150 J a una sorgente a 250 K.

- ▶ Quanto vale la quantità $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$ per questa macchina?
- ▶ Si tratta di una macchina reversibile o irreversibile?

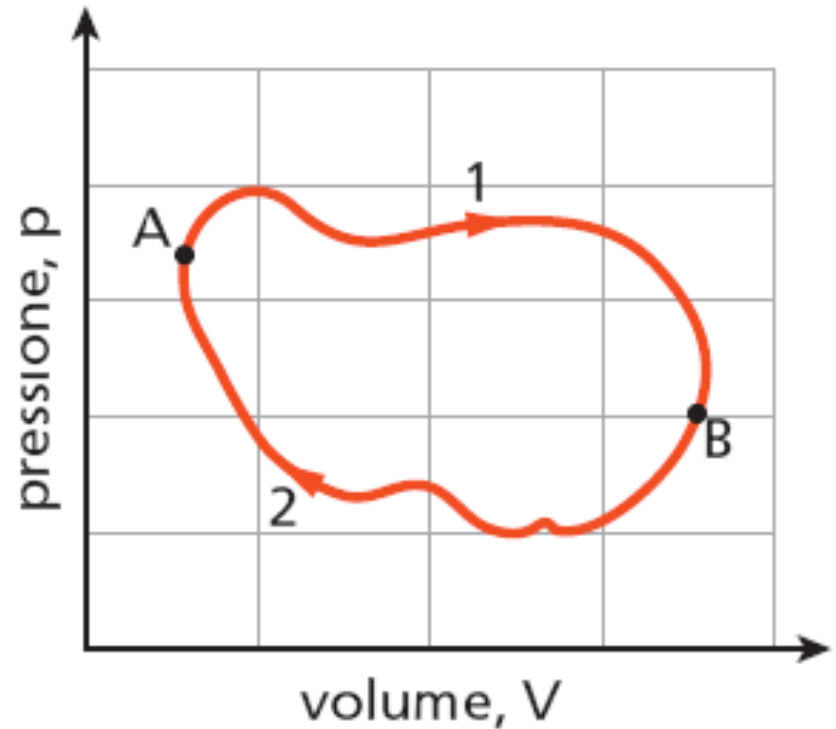
Dai dati ricaviamo che vale: $Q_2 = 250 \text{ J}$, $T_2 = 500 \text{ K}$, $Q_1 = -150 \text{ J}$, $T_1 = 250 \text{ K}$; così si ha

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \frac{-150 \text{ J}}{250 \text{ K}} + \frac{250 \text{ J}}{500 \text{ K}} = -0,600 \frac{\text{J}}{\text{K}} + 0,500 \frac{\text{J}}{\text{K}} = -0,100 \frac{\text{J}}{\text{K}}.$$

Visto che il risultato ottenuto è negativo, la macchina che stiamo esaminando è irreversibile.

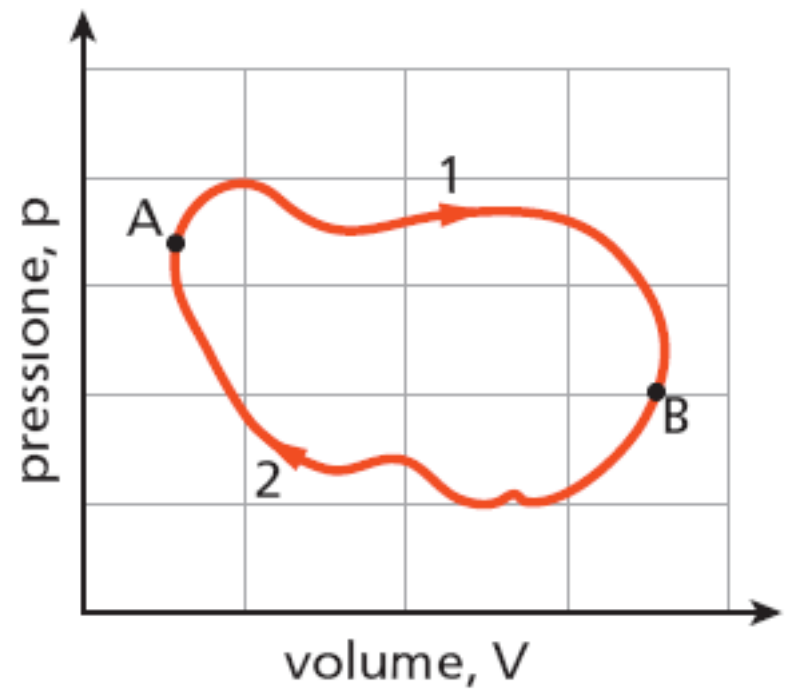
L'ENTROPIA

Consideriamo un sistema termodinamico che, dallo stato di equilibrio iniziale A , passa allo stato finale B , anch'esso di equilibrio, lungo la trasformazione reversibile (1) e successivamente ritorna allo stato iniziale lungo la trasformazione reversibile (2).



Se ΔQ rappresenta la quantità di calore (positivo o negativo) scambiata dal sistema alla temperatura T , si dimostra che:

$$\left(\sum_A^B \frac{\Delta Q}{T} \right)_1 = \left(\sum_B^A \frac{\Delta Q}{T} \right)_2$$

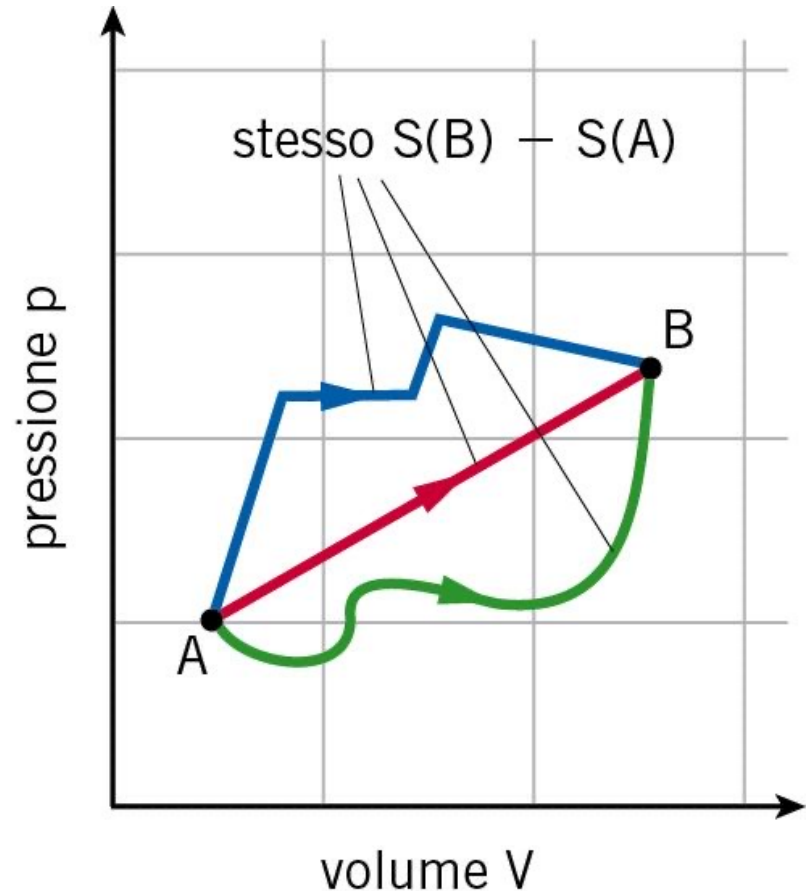


Gli stati di equilibrio A e B, così come le trasformazioni 1 e 2, sono arbitrari, possiamo quindi concludere che:

La sommatoria ($\sum \Delta Q/T$) non dipende dalla particolare trasformazione seguita dal sistema, purché reversibile, ma solo dallo stato iniziale e dallo stato finale.

Possiamo quindi introdurre una nuova funzione di stato **S**, chiamata **entropia**.

Come per le altre funzioni di stato (energia interna ed energia potenziale), è importante conoscere la variazione di entropia $\Delta S = S(B) - S(A)$ quando un sistema termodinamico passa dallo stato di equilibrio A allo stato di equilibrio B.



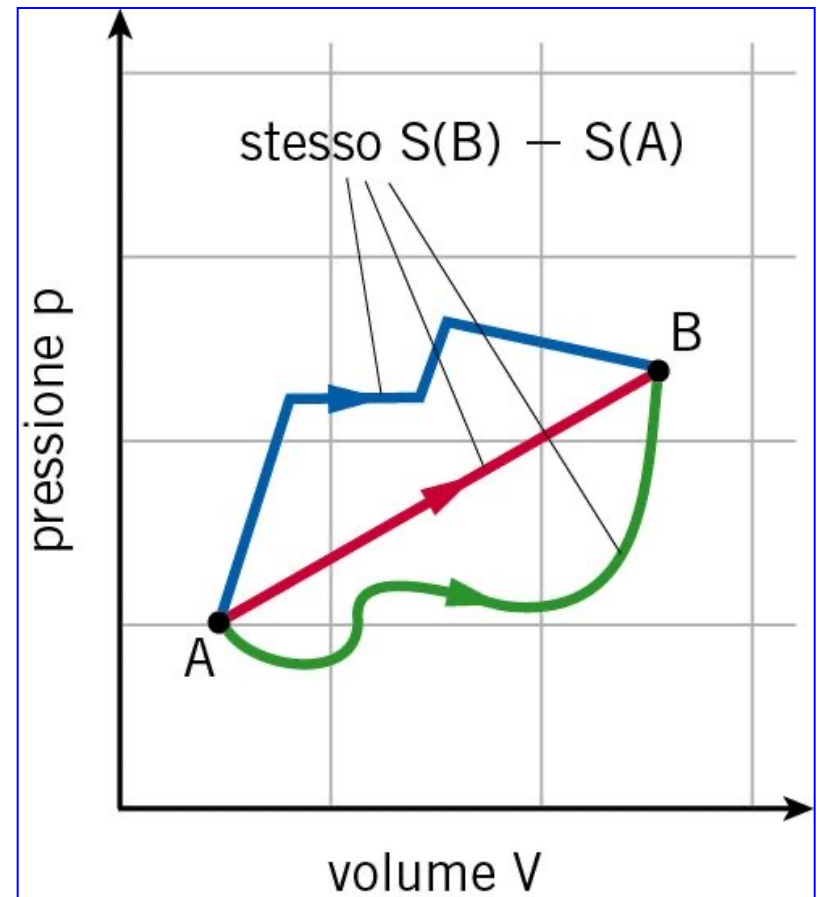
Pertanto possiamo dare la seguente definizione:

L'entropia è quella **funzione di stato** **S** la cui variazione fra due stati di equilibrio è uguale alla quantità:

calcolata lungo una trasformazione

re

$$\Delta S = S(B) - S(A) = \left(\sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{A \rightarrow B}^{\text{rev}}$$



La sommatoria è estesa a tutte le sorgenti di calore lungo la data trasformazione, con ciascuna delle quali il sistema scambia una quantità di calore ΔQ a una temperatura T .

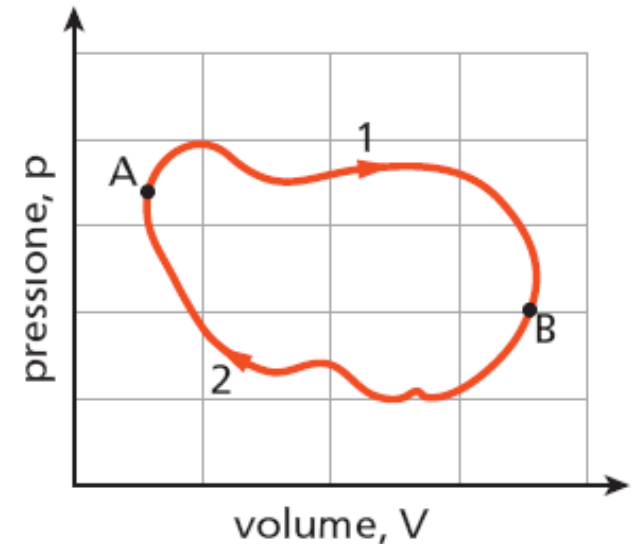
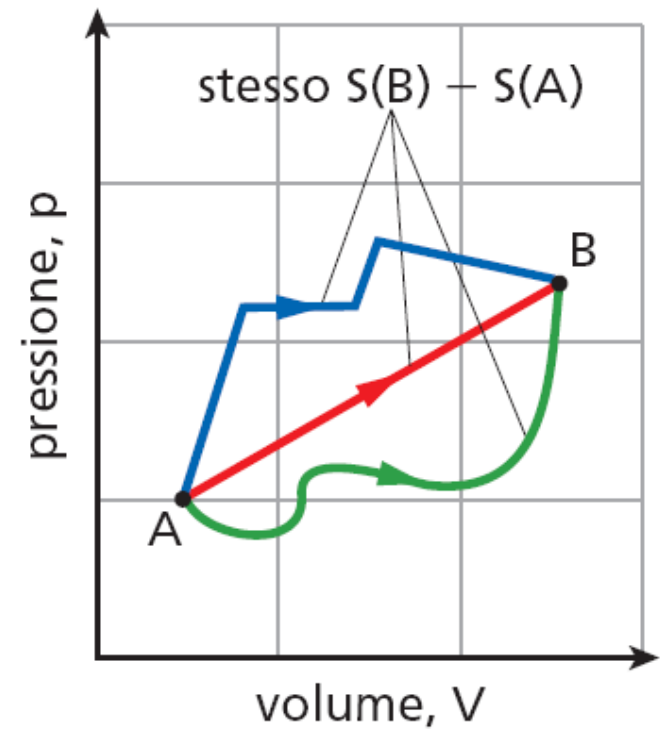
Se l'entropia è una funzione di stato, per calcolare la variazione di entropia ΔS basta:

- ✓ scegliere una qualsiasi trasformazione reversibile da A a B;
- ✓ eseguire la sommatoria:

$$\left(\sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{A \rightarrow B}^{\text{rev}}$$

- ✓ La variazione di entropia per una qualunque trasformazione ciclica è nulla:

$$\Delta S = \left(\sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{A \rightarrow B, 1}^{\text{rev}} + \left(\sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{B \rightarrow A, 2}^{\text{rev}} = 0$$



definizione entropia

Come per le altre funzioni di stato (energia interna ed energia potenziale), l'entropia è stata introdotta per mezzo della sua variazione $\Delta S = S(B) - S(A)$.

E allora, come per l'energia potenziale, anche il livello zero (stato di riferimento in cui l'entropia è nulla) può essere scelto in modo arbitrario.

Scelto uno stato di riferimento R (livello zero), a cui corrisponde l'entropia $S(R) = 0 \text{ J/K}$, si può determinare l'entropia di un altro stato C:

definizione entropia

L'entropia $S(C)$ di uno stato C è data dalla variazione di entropia tra lo stato R di riferimento e lo stato C stesso:

$$S(C) = S(C) - 0 = S(C) - S(R) = \left(\sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{R \rightarrow C}^{\text{rev}}$$

Si sceglie come stato di zero dell'entropia quello in cui si trova un cristallo perfetto, costituito da atomi identici tra loro, che si trova alla temperatura di 0 K. Con questa scelta, l'entropia di qualunque altro stato risulta positiva.

proprietà entropia

- E' una funzione di stato
- E' una **grandezza estensiva** (dipende dalla massa del sistema fisico o dal numero di particelle che esso contiene)
- Soddisfa la **proprietà additiva** (dati due sistemi indipendenti, l'entropia del sistema composto è uguale, a meno di una costante, alla somma delle entropie dei due singoli sistemi).

L'ENTROPIA DI UN SISTEMA CHIUSO E ISOLATO

Consideriamo un sistema *chiuso* e *isolato* $\Omega = \Omega_1 + \Omega_2$ (non scambia materia né energia con l'ambiente esterno) suddiviso in due sottosistemi (cilindro con pistone Ω_1 + laboratorio con sorgenti di calore Ω_2).



In un sistema chiuso e isolato dove hanno luogo solo trasformazioni reversibili l'entropia rimane costante:

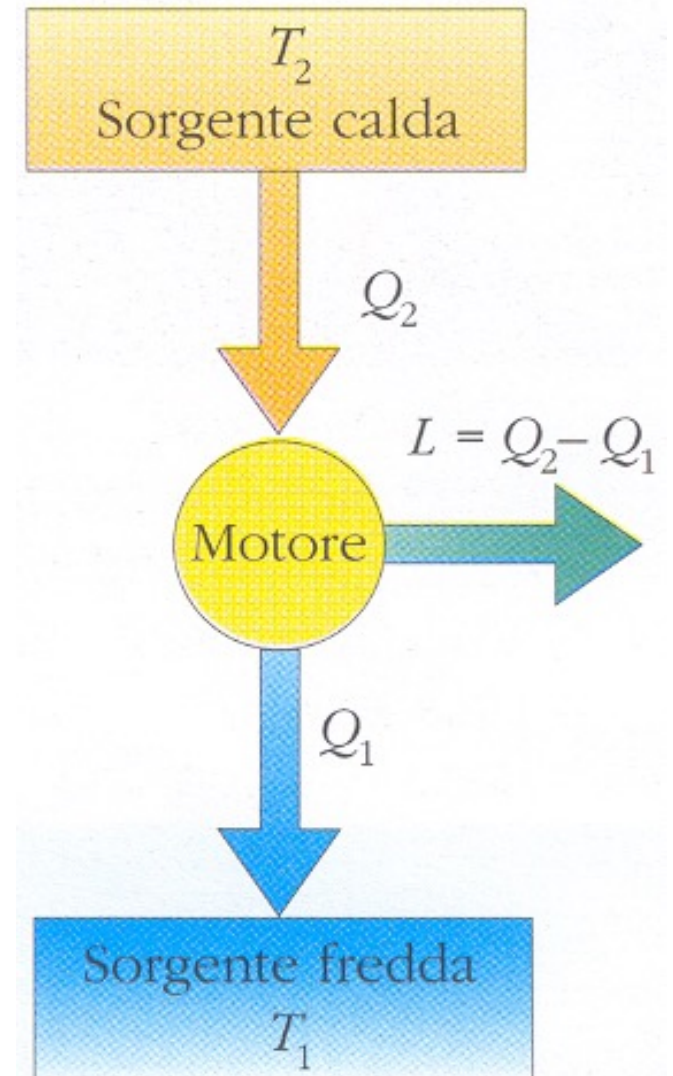
$$\Delta S = S(B) - S(A) = 0 \Rightarrow S(B) = S(A) \Rightarrow S = \text{costante}$$

Vediamo perché.

Consideriamo una macchina di Carnot (macchina reversibile) che lavora fra la temperatura calda T_2 e quella fredda T_1 .

Il sistema chiuso e isolato (l'universo) è formato da:

motore + sorgente calda +
sorgente fredda



La variazione di entropia del motore è nulla in quanto la macchina di Carnot funziona in base a un ciclo termodinamico:

$$\Delta S_{\text{motore}} = 0$$

La variazione di entropia della sorgente fredda è positiva, in quanto acquista calore:

$$\Delta S_{\text{fredda}} = \frac{Q_1}{T_1} > 0$$

La variazione di entropia della sorgente calda è negativa, in quanto cede calore:

$$\Delta S_{\text{calda}} = -\frac{Q_2}{T_2} < 0 \xrightarrow{\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \rightarrow Q_2 = \frac{T_2}{T_1} Q_1} \Delta S_{\text{calda}} = -\frac{Q_1}{T_1} < 0$$

La variazione di entropia dell'universo è data dalla somma algebrica delle variazioni di entropia di tutti i sistemi interagenti (l'entropia è una grandezza fisica additiva) è dunque:

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{motore}} + \Delta S_{\text{fredda}} + \Delta S_{\text{calda}} = 0 + \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_1}{T_1} = 0$$

In conclusione:

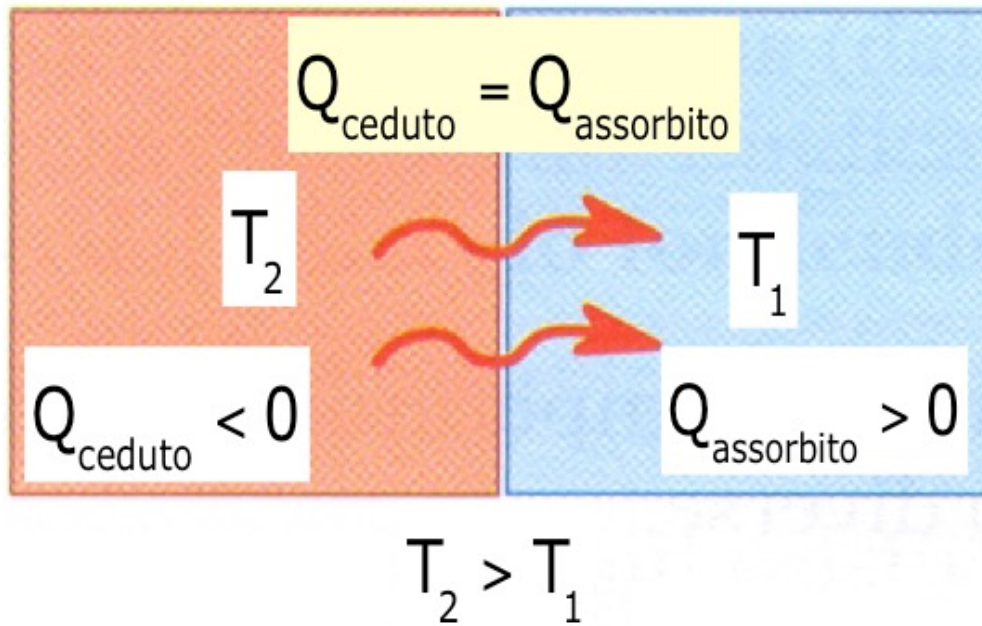
L'ENTROPIA TOTALE DELL'UNIVERSO (IL SISTEMA PIU' IL SUO AMBIENTE, CHE INSIEME SONO CHIUSI E ISOLATI DALL'ESTERNO) NON CAMBIA IN UN PROCESSO REVERSIBILE.

Cosa succede se le trasformazioni nel sistema chiuso e isolato sono irreversibili?

*In un sistema chiuso e isolato dove hanno luogo trasformazioni irreversibili
l'entropia aumenta:*

$$\Delta S = S(B) - S(A) > 0 \Rightarrow S(B) > S(A)$$

Vediamo perché:



La sorgente fredda, che assorbe il calore Q_a (positivo) alla temperatura costante T_1 , subisce un incremento di entropia:

$$\Delta S_{\text{fredda}} = \frac{Q_{\text{assorbito}}}{T_1} > 0$$

La sorgente calda, che cede il calore Q_c (negativo) alla temperatura costante T_2 , subisce una diminuzione di entropia:

$$\Delta S_{\text{calda}} = -\frac{Q_{\text{ceduto}}}{T_2} < 0$$

L'aumento di entropia della sorgente fredda è più grande della diminuzione di entropia della sorgente calda, essendo $T_1 < T_2$. Pertanto la variazione totale di entropia è:

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{assorbito}}}{T_1} - \frac{Q_{\text{ceduto}}}{T_2} > 0$$

L'aumento di entropia identifica questo processo come un **processo irreversibile**.

Con esso il calore Q si è degradato, perché non sarà mai più disponibile alla temperatura T_2 , ma si trova a una temperatura inferiore e, come si sa, può essere utilizzato meno efficientemente per produrre lavoro utile.

In generale:

l'energia si degrada quando subisce trasformazioni che comportano un aumento di entropia dell'universo.

L'entropia è dunque una grandezza che caratterizza i fenomeni irreversibili, distinguendoli in modo non ambiguo da quelli reversibili: l'irreversibilità è accompagnata sempre da un aumento di entropia dell'universo.

Se l'Universo è tutto ciò che esiste, significa che non c'è un ambiente “esterno” con cui scambiare energia. Pertanto, poiché le trasformazioni che avvengono in esso sono irreversibili, *l'entropia dell'Universo è in continuo aumento.*

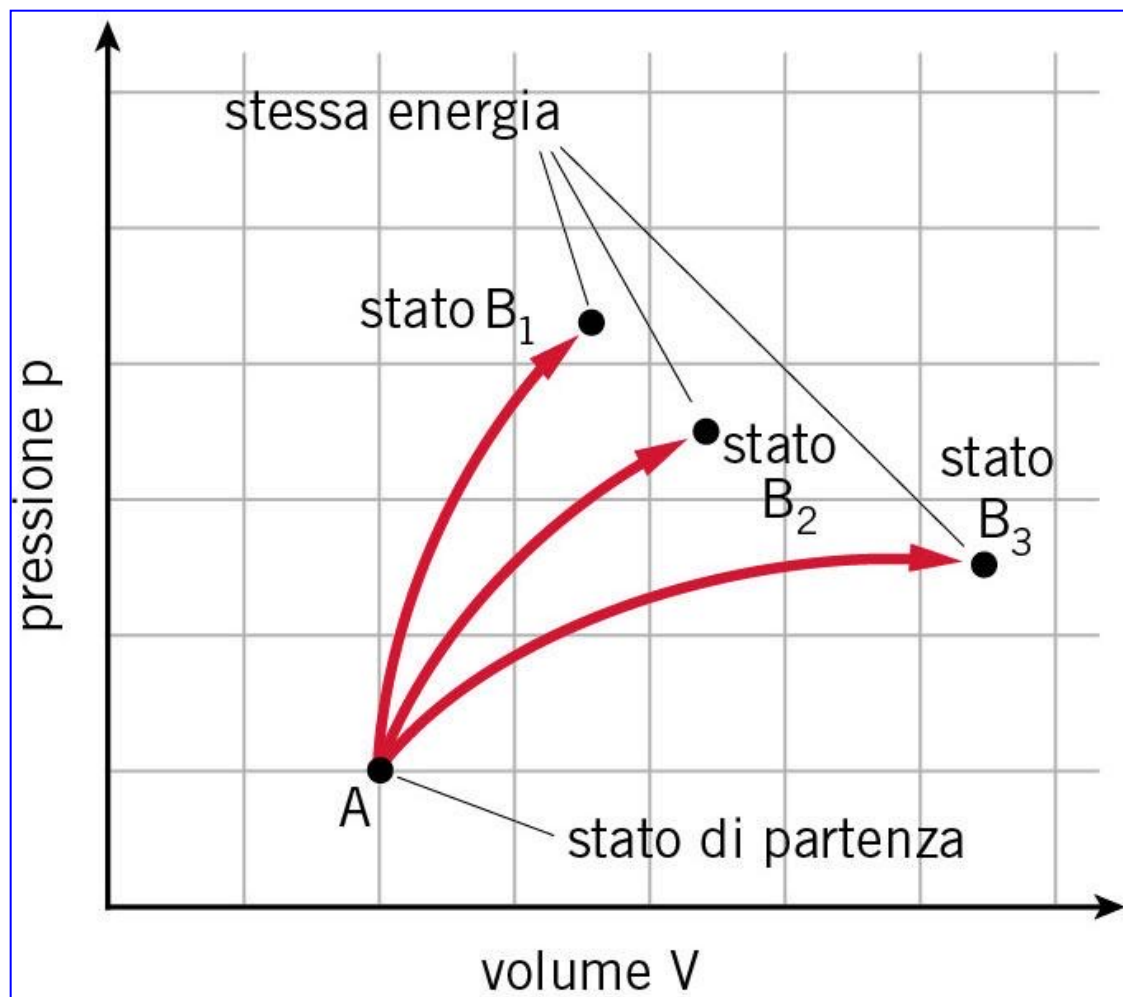
In conclusione:

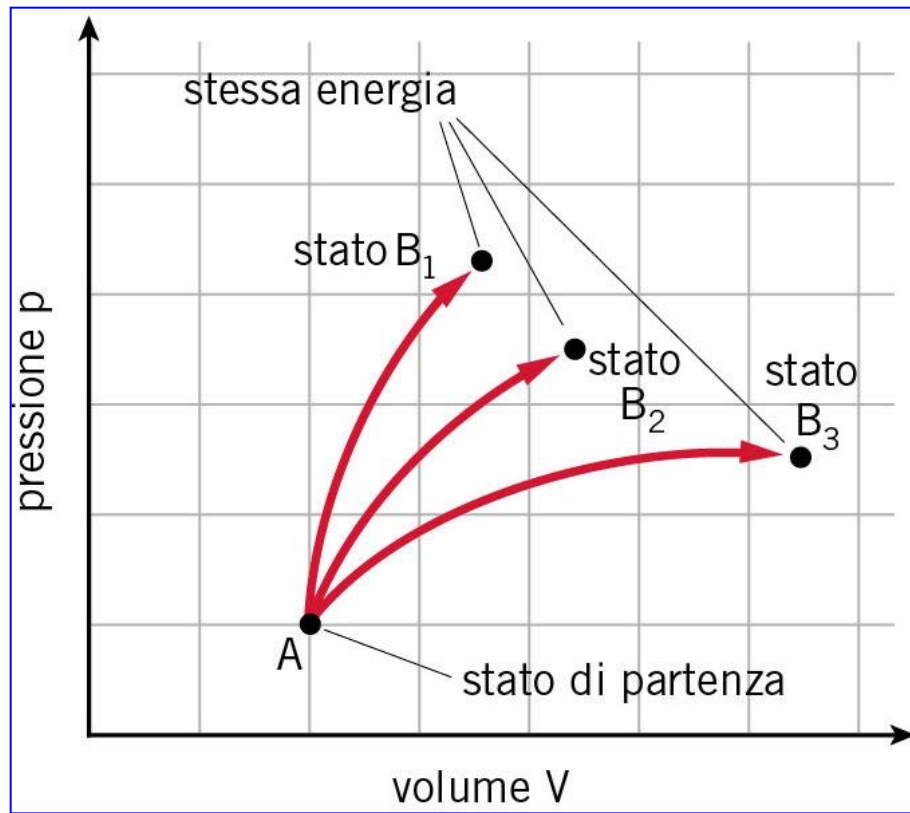
L'ENTROPIA TOTALE DELL'UNIVERSO (IL SISTEMA PIU' IL SUO AMBIENTE, CHE INSIEME SONO CHIUSI E ISOLATI DALL'ESTERNO) AUMENTA SEMPRE IN UN PROCESSO IRREVERSIBILE.

SECONDO PRINCIPIO TERMODINAMICA: QUARTO ENUNCIATO

Consideriamo un sistema isolato che si trova nello stato iniziale A e viene lasciato **libero di evolvere nel tempo**.

Quale sarà il nuovo stato di equilibrio B a cui si porterà il sistema?



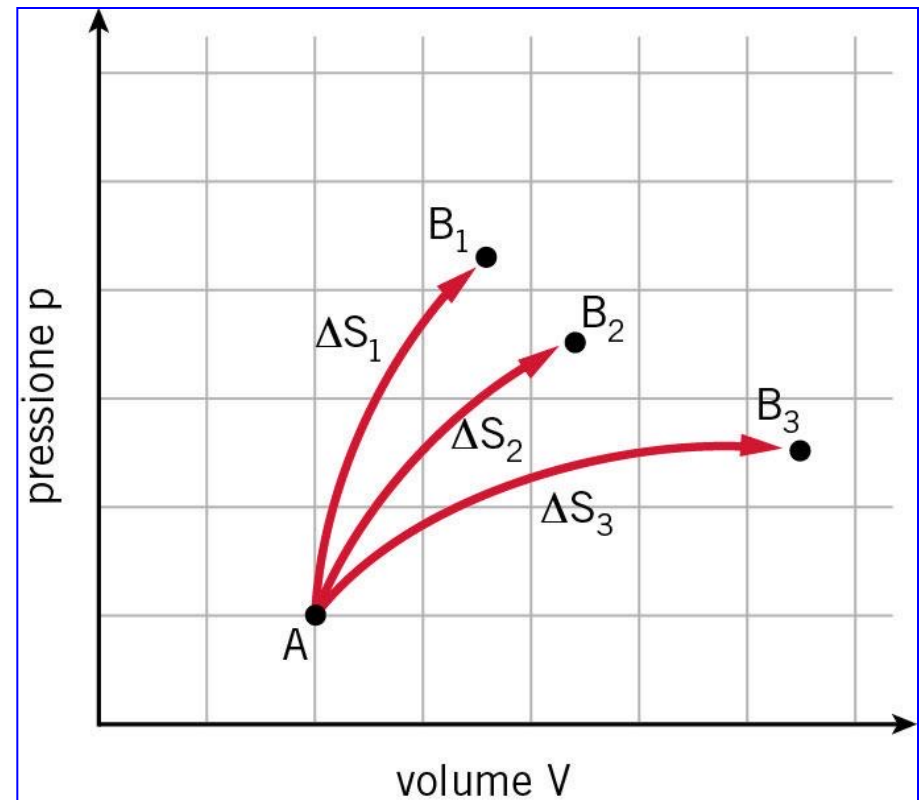


Esistono vari stati (B_1 , B_2 , B_3) finali con la stessa energia in cui il sistema si può portare.

Quindi, il primo principio della termodinamica è rispettato (l'energia totale del sistema si conserva), ma non basta a definire quale sarà lo stato finale di equilibrio del sistema.

A ognuno di questi stati finali B_i corrisponde una ben precisa variazione di entropia:

$$\Delta S_i = S(B_i) - S(A)$$



Lo stato finale B verso cui si porterà spontaneamente il sistema fisico è quello a cui corrisponde il **massimo aumento di entropia**.

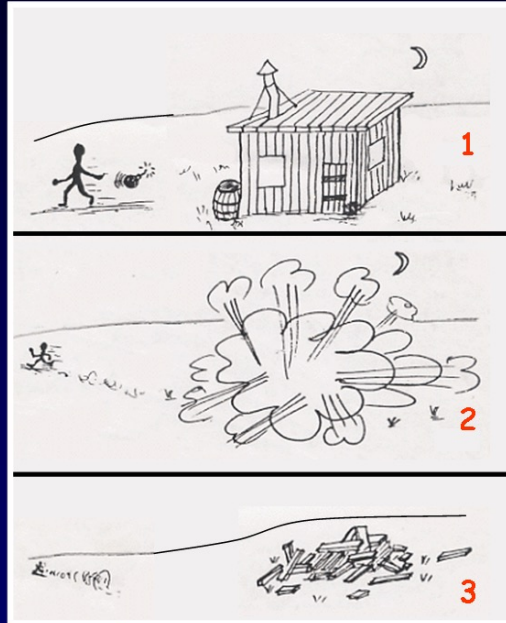
*Secondo principio termodinamica:
quarto enunciato (principio aumento dell'entropia)*

L'evoluzione spontanea di un sistema isolato giunge ad uno stato di equilibrio a cui corrisponde il massimo aumento dell'entropia (compatibilmente con il primo principio della termodinamica).

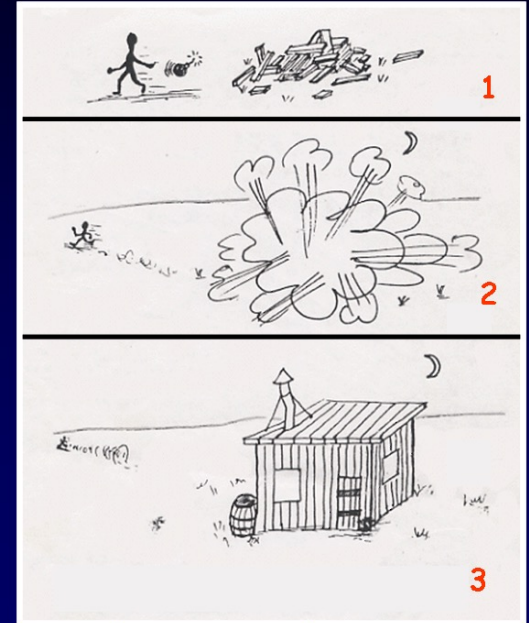
L'aumento di entropia indica il verso secondo il quale si succedono gli eventi, cioè caratterizza lo scorrere del tempo.

Per questo l'entropia è stata chiamata anche la "**freccia del tempo**".

L'Entropia indica anche il verso del tempo: *Freccia del tempo*



L'entropia cresce
(ha senso)



L'entropia decresce
(non ha senso)

L'impossibilità di andare a ritroso nel tempo deriva dal divieto, sancito dal secondo principio, di provocare una diminuzione di entropia in un sistema isolato.

VARIAZIONI DI ENTROPIA NELLE TRASFORMAZIONI DI UN GAS PERFETTO

Per un sistema costituito da n moli di un gas perfetto è possibile ricavare, *applicando il calcolo integrale*, un'espressione analitica della variazione di entropia nel passaggio da uno stato di equilibrio A, caratterizzato dai valori (p_A , V_A , T_A) delle variabili termodinamiche a un altro stato di equilibrio B, con corrispondenti valori (p_B , V_B , T_B).

Variazione di entropia nel passaggio dallo stato di equilibrio A allo stato di equilibrio B, valida anche per trasformazioni irreversibili

$$\Delta S = S(B) - S(A) = nC_v \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

È utile esaminare i casi in cui A e B siano gli stati estremi di alcune trasformazioni particolari.

Variazione di entropia per una trasformazione isoterma $T_B = T_A$

$$\Delta S = S(B) - S(A) = nR \ln \frac{V_B}{V_A} = nT \ln \frac{p_A}{p_B}$$

Variazione di entropia per una trasformazione isocora $V_B = V_A$

$$\Delta S = S(B) - S(A) = nC_V \ln \frac{T_B}{T_A}$$

Variazione di entropia per una trasformazione isobara $p_B = p_A$

$$\Delta S = S(B) - S(A) = n(C_V + R) \ln \frac{T_B}{T_A} = nC_p \ln \frac{T_B}{T_A}$$

Variazione di entropia per una trasformazione adiabatica $Q = 0$

$$\Delta S = S(B) - S(A) = 0$$

L'ENTROPIA DI UN SISTEMA NON ISOLATO

Problema - Una massa $m=10$ g di acqua alla temperatura di 20°C viene trasformata in ghiaccio (calore specifico $c=0,466\text{ cal/g}\cdot^\circ\text{C}$; calore di fusione $L_f=79,7\text{ cal/g}$) e portata a -10°C mantenendo sempre la pressione atmosferica costante. Calcolare la variazione di entropia del sistema.

SOLUZIONE

La quantità di calore ceduta dall'acqua per portarsi da 20°C a 0°C è pari a:

$$Q_1 = mc\Delta t = 10 \cdot 1 \cdot (0 - 20) = -200 \text{ cal}$$

Durante questa trasformazione subisce la seguente variazione di entropia:

$$\Delta S_1 = -\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{200}{293} = -0,68 \text{ cal} / K$$

La quantità di calore ceduta dall'acqua per trasformarsi in ghiaccio a 0° C è pari a:

$$Q_2 = mL_f = 10 \cdot 79,7 = -797 \text{ cal}$$

Durante questa trasformazione subisce la seguente variazione di entropia:

$$\Delta S_2 = -\frac{Q_2}{T_1} = -\frac{797}{273} = -2,92 \text{ cal} / K$$

La quantità di calore ceduta dal ghiaccio per portarsi da 0°C a -10°C è pari a:

$$Q_3 = mc_g \Delta t = 10 \cdot 0,466 \cdot (-10 - 0) = -46,6 \text{ cal}$$

Durante questa trasformazione subisce la seguente variazione di entropia:

$$\Delta S_3 = -\frac{Q_3}{T_1} = -\frac{46,6}{263} = -0,18 \text{ cal} / \text{K}$$

La variazione di entropia del sistema è pari alla somma delle variazioni di entropia delle singole trasformazioni:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -0,68 - 2,92 - 0,18 = -3,78 \text{ cal} / \text{K}$$

La variazione di entropia del sistema è negativa.

E' stato violato il principio dell'aumento dell'entropia (quarto enunciato)?
NO

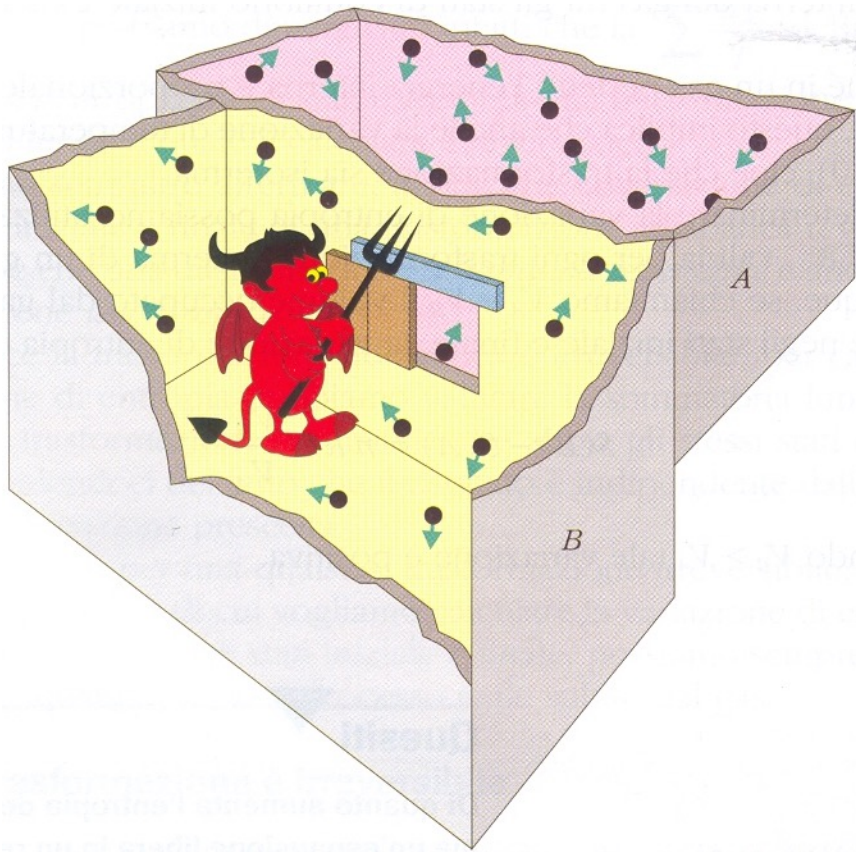
La variazione di entropia del sistema è negativa e non è affatto in contraddizione con il principio dell'aumento dell'entropia, in quanto *il sistema in oggetto non è isolato*; infatti esso interagisce con l'ambiente esterno con il quale scambia calore.

Se una trasformazione reale (irreversibile) provoca, in un sistema fisico, una diminuzione dell'entropia, nel resto dell'Universo, con il quale interagisce, si ha un aumento di entropia maggiore della diminuzione. In definitiva, l'entropia aumenta sempre.

Il primo principio della termodinamica è un principio generale che sancisce la conservazione dell'energia in ogni fenomeno, dagli immensi sistemi celesti al piccolo e complesso mondo delle particelle elementari.

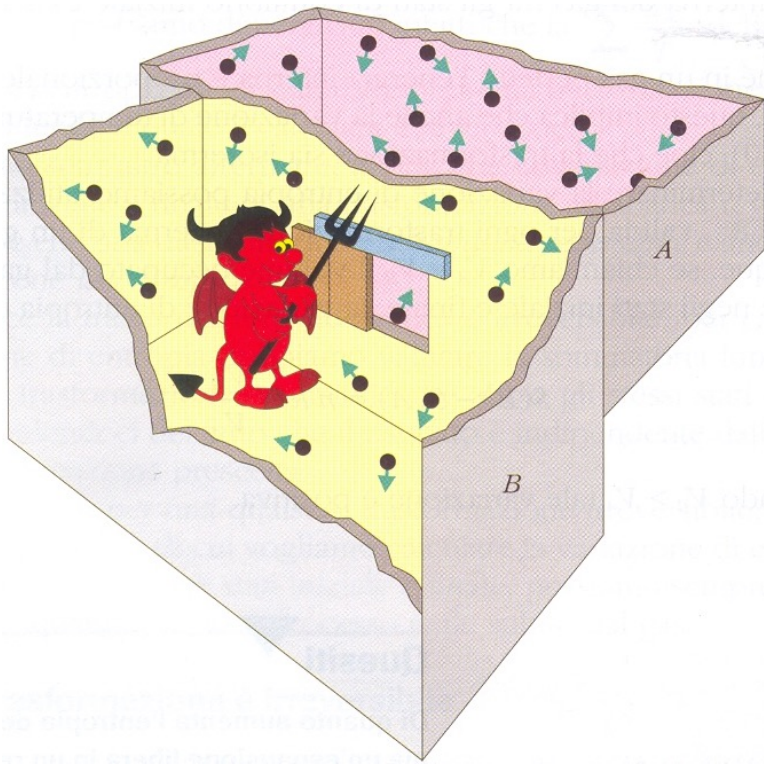
Il secondo principio della termodinamica dovendo essere applicato a sistemi complessi e quindi formato da un numero grande di molecole, deve presentare sempre una logica marcatamente termodinamica.

Questo nuovo aspetto del secondo principio, legato alla struttura molecolare della materia, fu illustrato da Maxwell con un famoso esempio.



Consideriamo due recipienti A e B contenenti un gas, a pressione e a temperatura uniforme, e comunicanti fra loro per mezzo di un setto perfettamente scorrevole, che possa essere manovrato senza alcuna spesa di lavoro.

Immaginiamo un essere diabolico (*diavoletto di Maxwell*), che tenga aperto il setto solo quando una particella, durante il disordinato moto molecolare, tende a passare da B in A , tenendo chiusa la comunicazione in caso contrario.



Dopo un certo tempo, tutte le molecole sono passate in A, mentre in B si è formato il vuoto, creandosi uno squilibrio di pressione fra i due recipienti senza lavoro esterno.

In modo analogo si potrebbe alterare l'equilibrio termico nei due scomparti mediante il passaggio delle molecole più veloci in B e di quelle più lente in A.

In entrambi i casi, il secondo principio della termodinamica sarebbe violato.

Dobbiamo ora chiederci se durante il moto molecolare, per una successione di casi fortuiti, i fantasiosi fatti illustrati da Maxwell possano realmente verificarsi.

A rigor di logica non è assurdo pensare che a un certo istante tutte le molecole siano passate in A o che spontaneamente si sia prodotta una disomogeneità di pressione o di temperatura nei due ambienti comunicanti.

Tuttavia, la probabilità di simili eventi fortuiti dipende dal numero di molecole presenti nei recipienti, nel senso che, col crescere del numero di molecole, la probabilità diviene così piccola che praticamente i casi considerati non si realizzano mai.

Per poter trattare il problema in termini quantitativi dobbiamo ricorrere al **calcolo delle probabilità**.

DEFINIZIONE DI PROBABILITA'

$$p = \frac{\text{casi favorevoli}}{\text{casi possibili}} = \frac{n}{N}$$

- Supponiamo che nel contenitore vi siano due molecole che indichiamo con 1 e 2. Le possibili distribuzioni delle due molecole nei recipienti A e B sono date dal seguente schema:

A	1,2	1	2	0
B	0	2	1	1,2

La probabilità che entrambe siano in A (o in B) vale:

$$P(A) = \frac{\text{casi favorevoli}}{\text{casi possibili}} = \frac{1}{4} = \frac{1}{2^2} = 0,25 = 25\%$$

- Supponiamo che nel contenitore vi siano tre molecole che indichiamo con 1,2,3. Le possibili distribuzioni delle tre molecole nei recipienti A e B sono date dal seguente schema:

A		1,2,3	2,3	1,3	1,2	0	1	2	3
B		0	1	2	3	1,2,3	2,3	1,3	1,2

La probabilità che tutte e tre siano in A (o in B) vale:

$$P(A) = \frac{\text{casi favorevoli}}{\text{casi possibili}} = \frac{1}{8} = \frac{1}{2^3} = 0,125 = 12,5\%$$

➤ Se le molecole sono $n = 10^{23}$ (pari all'ordine di grandezza del numero di Avogadro, ossia 1 mole) la probabilità che le molecole siano tutte in A (o in B) diventa:

$$P(A) = \frac{\text{casi favorevoli}}{\text{casi possibili}} = \frac{1}{2^{(10)^{23}}} \approx 0 \text{ ma non zero}$$

La probabilità è talmente piccola da rendere l'evento praticamente irrealizzabile, ossia improbabile.

Da tutto ciò discende che, se il numero delle molecole è molto piccolo, il concetto di irreversibilità non ha alcun significato fisico, mentre, quando un sistema è formato da un numero molto grande di elementi, esiste un'impossibilità pratica di violare l'unidirezionalità dei processi reali.

Conclusioni sull'esperimento diabolico:

- ✓ Fra tutti gli stati possibili, quale si verificherà? Quello a cui corrisponde la massima probabilità (molecole che riempiono uniformemente i due ambienti A e B)
- ✓ Che tipo di processo è quello che tende a riempire uniformemente i due ambienti A e B? Processo irreversibile.
- ✓ Cosa succede all'entropia per i processi irreversibili? Aumenta sempre.
- ✓ I processi in natura evolvono sempre verso la condizione di aumento dell'entropia.

Esempio

Il calore passa da un corpo a temperatura maggiore a uno a temperatura minore, in quanto una distribuzione uniforme della temperatura è più probabile di ogni altra distribuzione in cui siano presenti squilibri termici.

Per un sistema termodinamico, fra tutti i processi possibili si verificherà con quasi assoluta certezza quello avente la massima probabilità.

Conclusione:

Ogni aumento di entropia in un processo irreversibile significa che la natura preferisce uno stato più probabile a uno meno probabile.

I vari enunciati del secondo principio dovrebbero affermare, piuttosto che *l'impossibilità* di determinati fenomeni, la loro *estrema improbabilità*.

Ritorniamo sul paradosso di Maxwell per mostrare come il secondo principio in realtà non venga violato.

Il sistema gas + diavoletto non è isolato: il diavoletto, per poter selezionare le molecole o provocare squilibrio termico nel sistema, deve ricevere informazioni da una sorgente esterna al gas.

Qualsiasi misura implica un'acquisizione di informazioni, il che presuppone un'interazione energetica con l'esterno. In queste condizioni, la diminuzione dell'entropia, prodotta invertendo il verso spontaneo dei processi reali, è più che compensata dall'aumento totale di entropia del diavoletto stesso e della sorgente esterna. Pertanto anche nel paradosso di Maxwell la legge dell'aumento dell'entropia conserva sempre la sua validità.

INTERPRETAZIONE STATISTICA DELL'ENTROPIA

Entropia e probabilità sono due grandezze collegate fra loro. Vediamo come esprimere matematicamente questo rapporto di dipendenza.

Finora abbiamo enunciato in vari modi equivalenti il secondo principio della termodinamica e studiato le sue implicazioni, sempre dal punto di vista macroscopico della *termodinamica classica*. I sistemi termodinamici possono però essere esaminati anche in base alla loro struttura microscopica; è questo il punto di vista della *termodinamica statistica*.

Diamo le seguenti definizioni:

Stato macroscopico o macrostato – E' uno stato termodinamico macroscopico, individuato dalle variabili termodinamiche macroscopiche (p, V, T).

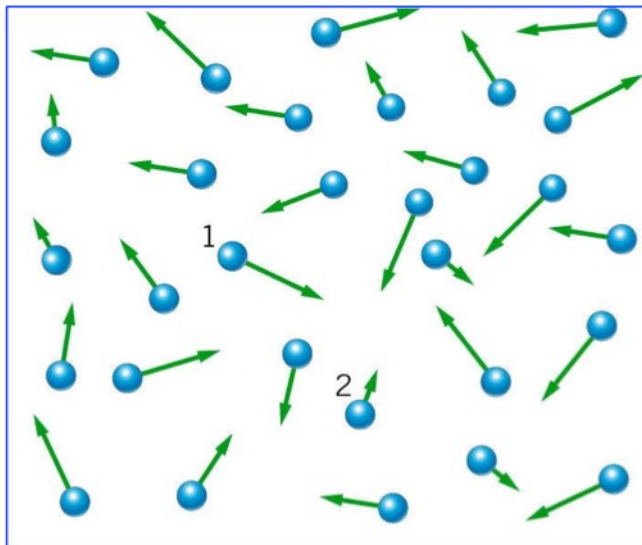
Stato microscopico o microstato – E' uno stato termodinamico caratterizzato da una particolare configurazione delle particelle microscopiche (atomi, molecole) che lo costituiscono.

A ogni microstato possiamo associare uno e un solo macrostato, le cui proprietà sono definite dai valori *medi* o *totali* delle grandezze fisiche che lo caratterizzano.

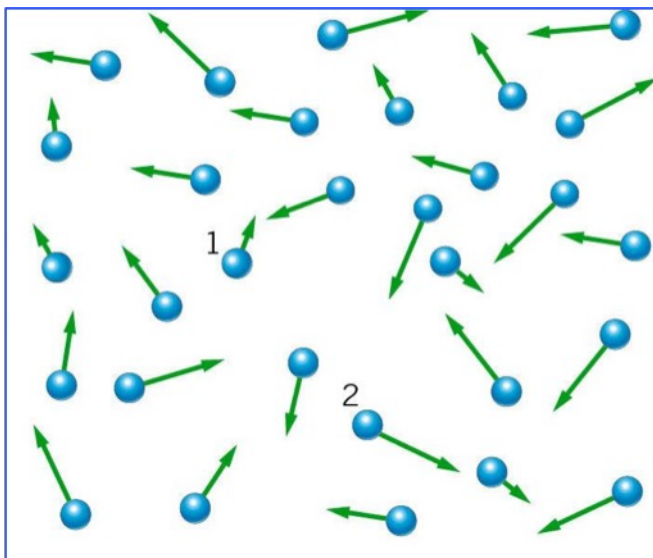
Esempio – Al microstato caratterizzato da una certa configurazione costituita da N molecole puntiformi, non interagenti tra loro, con una certa distribuzione di velocità, ecc., è associato un unico macrostato costituito da un gas perfetto descritto dalle variabili (p, V, T, m)

Ad ogni macrostato possiamo associare, in generale, molti microstati.

A



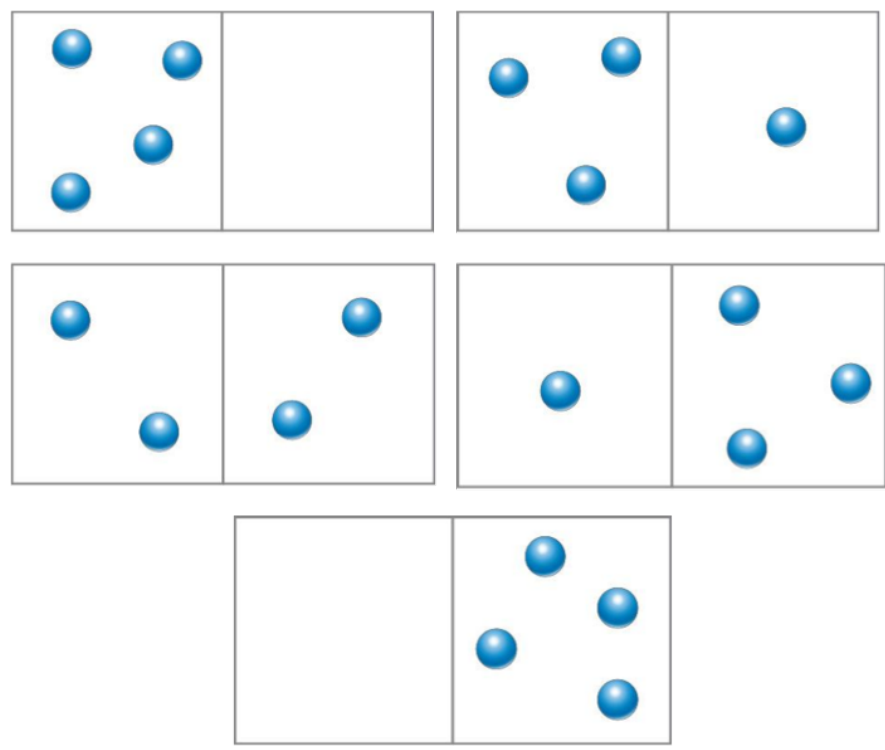
B



Il microstato di partenza A può essere modificato in tanti modi e trasformarsi nel microstato B (per esempio modificando la velocità delle molecole 1 e 2) pur continuando a generare lo stesso macrostato.

Molteplicità $W(A)$ del macrostato A – E' il numero di microstati diversi che corrispondono ad A .

Per chiarire il concetto di molteplicità, chiediamoci in quanti modi 4 molecole (1,2,3,4) distinte si possono distribuire nelle due metà di un contenitore.

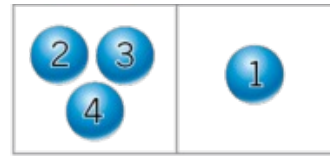
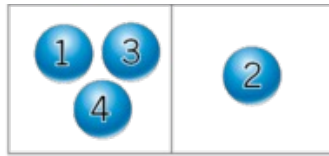
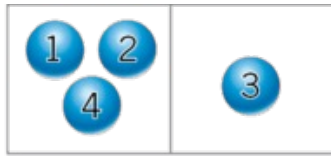
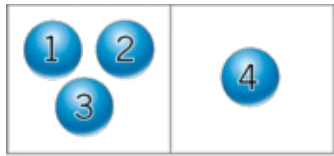


Il nostro sistema ha 5 macrostati:
 $A_{4,0}$; $A_{3,1}$; $A_{2,2}$; $A_{1,3}$; $A_{0,4}$

Domanda: Quanti microstati (molteplicità) corrispondono a ciascun macrostato?



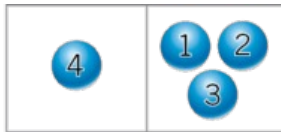
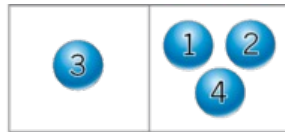
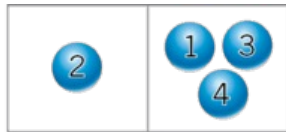
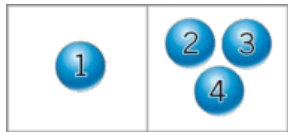
$$A_{4,0} \rightarrow W(A_{4,0}) = 1$$



$$A_{3,1} \rightarrow W(A_{3,1}) = 4$$



$$A_{2,2} \rightarrow W(A_{2,2}) = 6$$



$$A_{1,3} \rightarrow W(A_{1,3}) = 4$$



$$A_{0,4} \rightarrow W(A_{0,4}) = 1$$

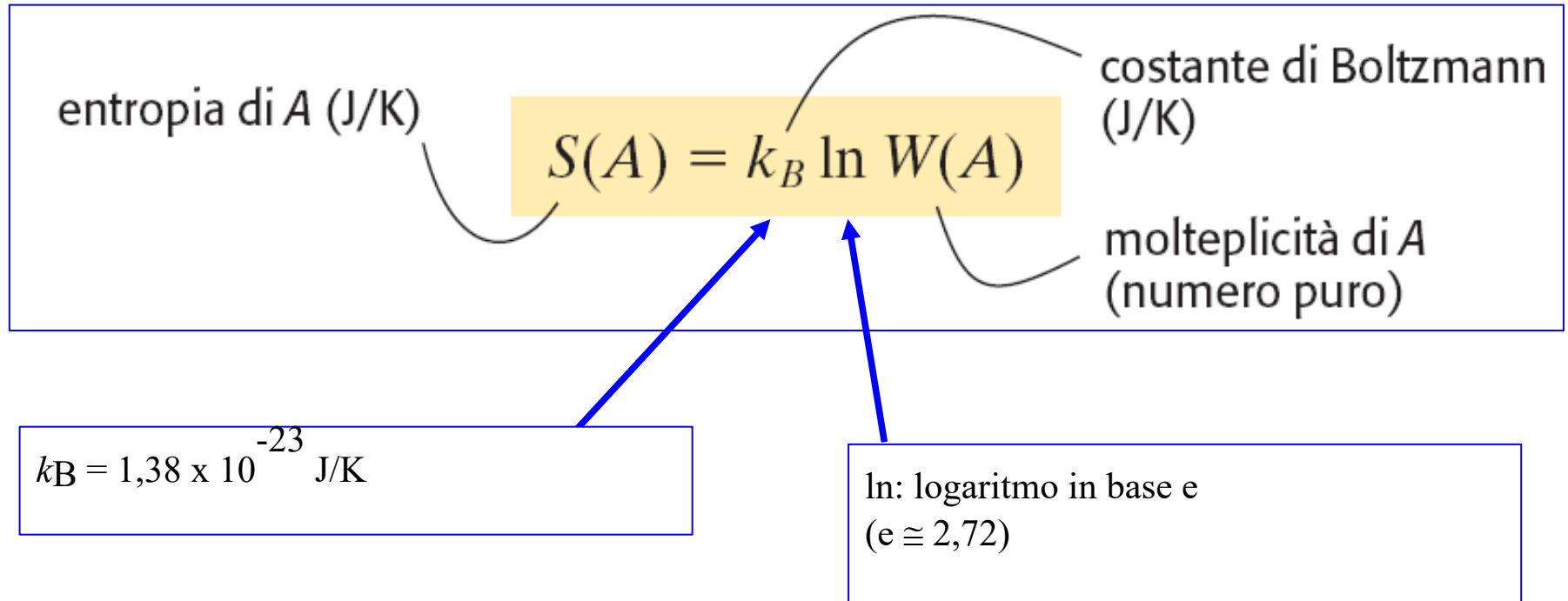
Con le nuove definizioni introdotte possiamo affermare che:

□ Un sistema fisico tende a evolversi spontaneamente verso un nuovo macrostato, se esso è più probabile di quello iniziale.

□ La probabilità di un macrostato è legata al numero di modi in cui può realizzarsi: esso è tanto più probabile quanto maggiore è il numero dei corrispondenti microstati.

La **probabilità termodinamica $P(A)$** di un macrostato A , è una grandezza *proporzionale al numero delle configurazioni microscopiche.*

Boltzmann (1844-1906) dimostrò che l'entropia di un macrostato dipende dalla sua molteplicità:



Lo zero di S corrisponde ad un cristallo perfetto a $T=0 \text{ K}$, con tutti gli atomi fermi e $W(A) = 1$ ($\ln 1=0$).

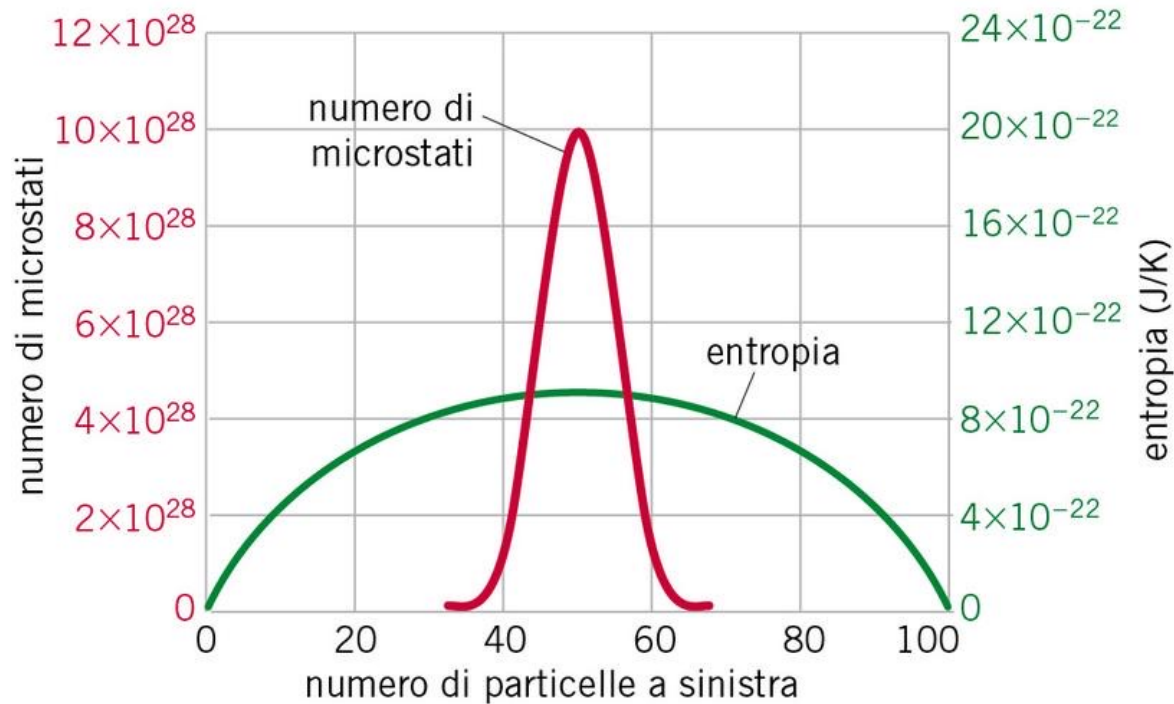
In che modo possiamo interpretare l'equazione di Boltzmann?

Abbiamo capito che a livello microscopico l'evoluzione di un sistema complesso è casuale e, quindi, è regolata dal calcolo delle probabilità.

Ogni singolo microstato ha la stesse probabilità di realizzarsi di qualunque altro. Mentre, per i macrostati si realizzerà quello più probabile, che è quello a cui corrisponde il maggiore numero di microstati.

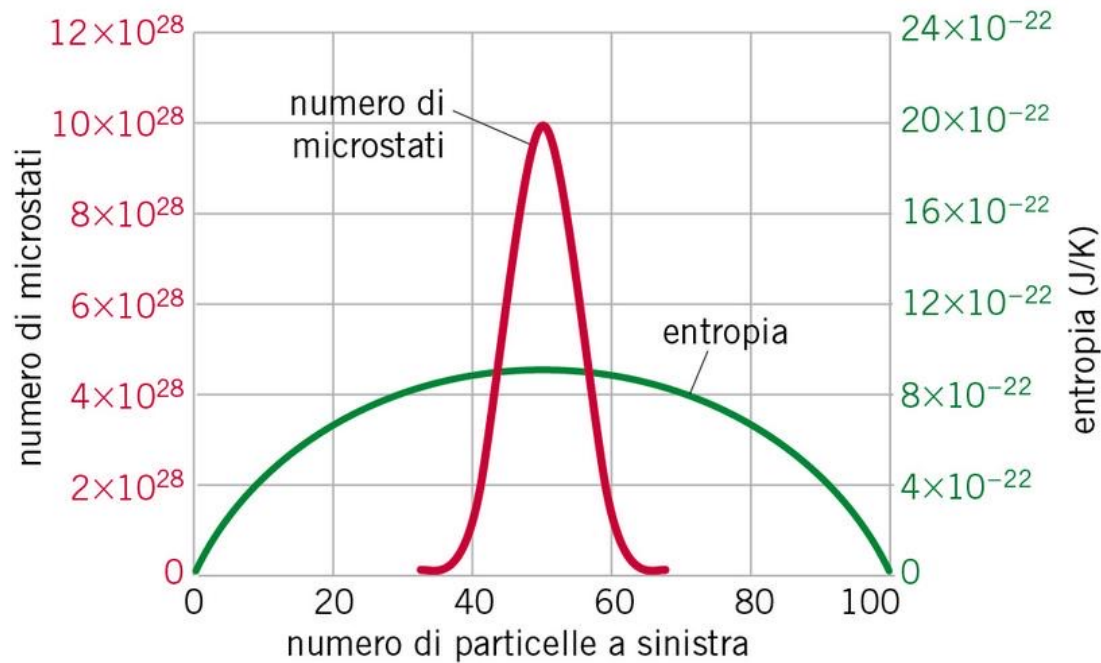
Visto che l'entropia S è proporzionale al logaritmo della molteplicità W , l'equazione di Boltzmann indica che il macrostato che vedremo realizzarsi (ossia quello con la massima molteplicità) è anche quello con l'entropia massima.

Questo fatto è di seguito illustrato, nel caso di una scatola che contiene 100 molecole distinguibili.



La linea rossa e la scala rossa indicano il numero di microstati che corrispondono a ciascun macrostato.

La linea verde e la scala verde forniscono la corrispondente entropia, calcolata secondo l'equazione di Boltzmann.



La configurazione più probabile del sistema è: in media, metà molecole nella parte sinistra della scatola e metà nella parte destra.

L'evoluzione spontanea di un sistema termodinamico isolato è quella che conduce al sistema più probabile, cioè al massimo valore dell'entropia.

ENTROPIA E DISORDINE

La relazione fra entropia e probabilità ci permette di comprendere la causa fondamentale dell'irreversibilità.

Man mano che un sistema fisico si evolve verso stati più probabili, e dunque a entropia crescente, aumenta anche il grado di *disordine* della sua organizzazione. L'aumento di entropia è pertanto connesso con il passaggio da una condizione di ordine a una di *disordine*.

ESEMPIO – Mescoliamo un mazzo di carte predisposto secondo una successione ordinata di colori e di valori. Subito sparisce ogni traccia dell'ordine originario ed è molto improbabile che possa ristabilirsi nuovamente la situazione iniziale anche continuando a rimescolare per lungo tempo.

Anche alcuni tipici fenomeni termodinamici possono essere interpretati come transizioni da una condizione ordinata a una più disordinata.

ESEMPIO – Durante un urto con il suolo, l'energia cinetica di un corpo si trasforma in energia interna delle sue molecole e di quelle del suolo: si ha un passaggio da un movimento relativamente ordinato delle molecole (il moto d'insieme durante la caduta) a uno più disordinato (l'accresciuto moto di agitazione termica).

ESEMPIO - Quando il calore passa da un corpo a temperatura maggiore a uno a temperatura minore, inizialmente è facile distinguere, a causa della diversa temperatura, i due corpi. A equilibrio raggiunto è cresciuto il disordine, essendo diminuita la possibilità di differenziare le parti del sistema.



ordine?



NO



Per quale ragione?

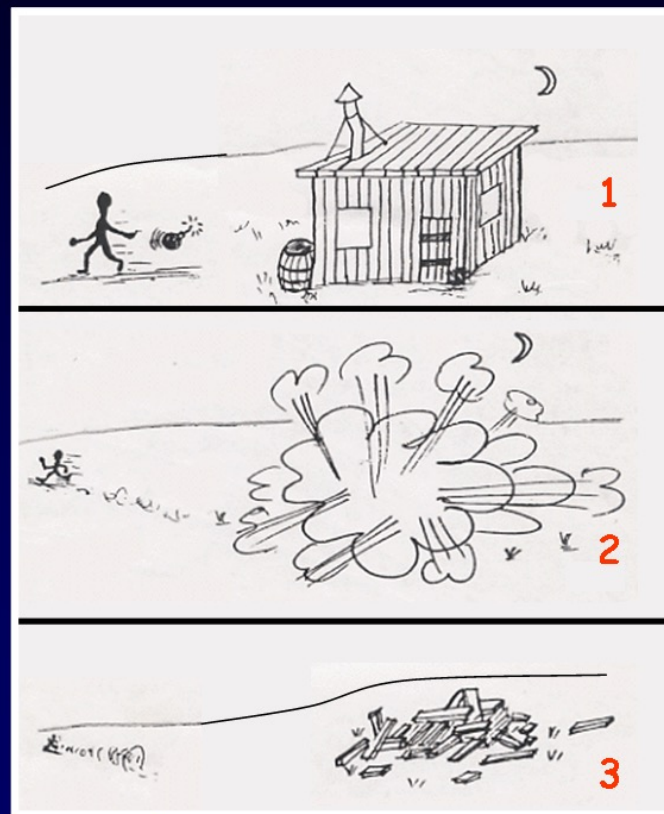
Compiendo tutte le azioni atte a "rimettere in ordine" la stanza, avete smosso un'incredibile quantità di particelle (tutto è composto da particelle), generando un aumento di entropia, e quindi, di disordine!

Tutti questi processi, tipicamente irreversibili, portano un sistema verso un macrostato più probabile, quindi più disordinato a cui corrisponde un'entropia maggiore rispetto a quello di partenza (**principio aumento entropia**).

L'entropia di un sistema rappresenta una misura del grado di disordine molecolare del sistema.

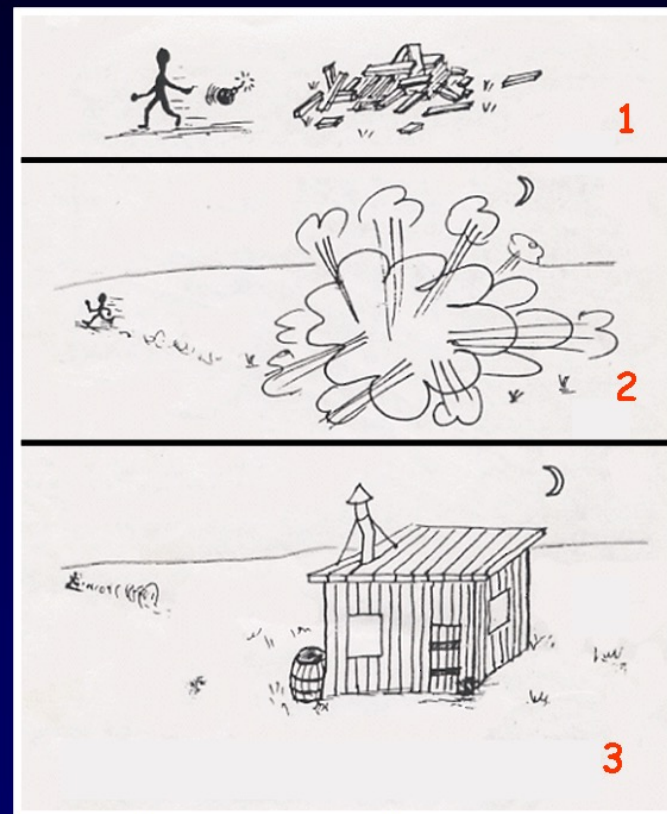
Siamo così in grado di giustificare l'origine dell'irreversibilità e quindi il verso naturale degli eventi:

Esso proviene dall'ordine che si trasforma in disordine o, il che è lo stesso, dal passaggio da una condizione poco probabile a una più probabile.



L'entropia cresce
(ha senso)

ordine → disordine

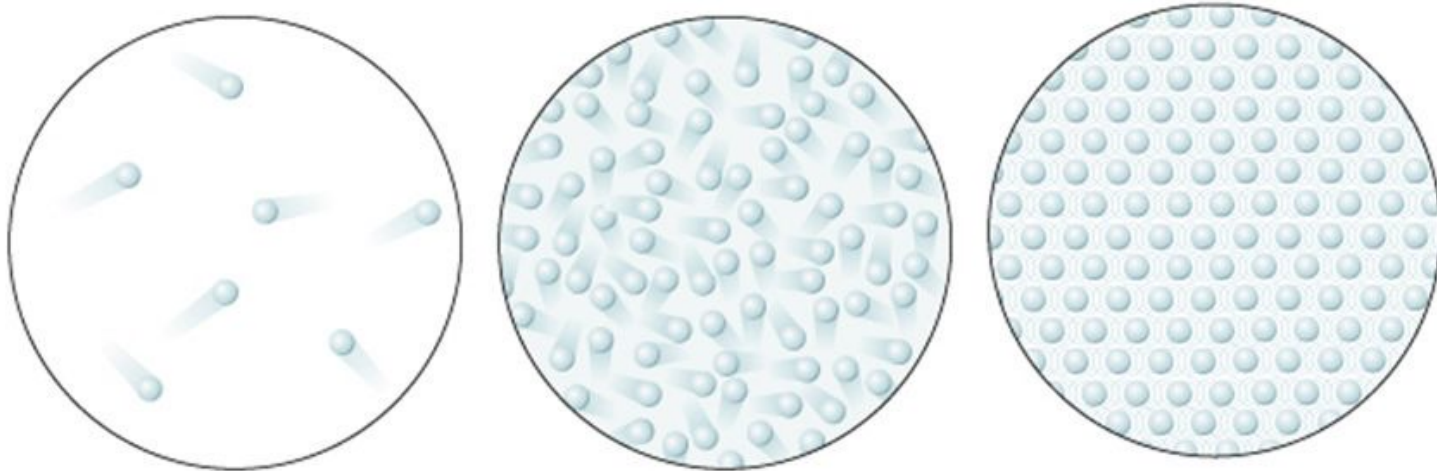


L'entropia decresce
(non ha senso)

disordine → ordine

Entropia e disordine

L'entropia di un gas è in genere molto maggiore di quella di un liquido e questa a sua volta è maggiore di quella di un solido

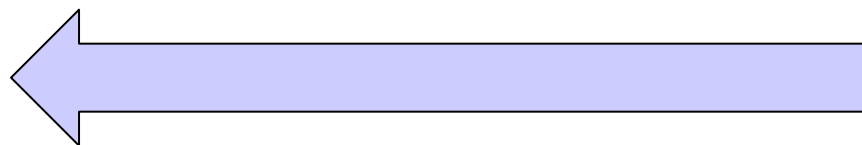


Gas

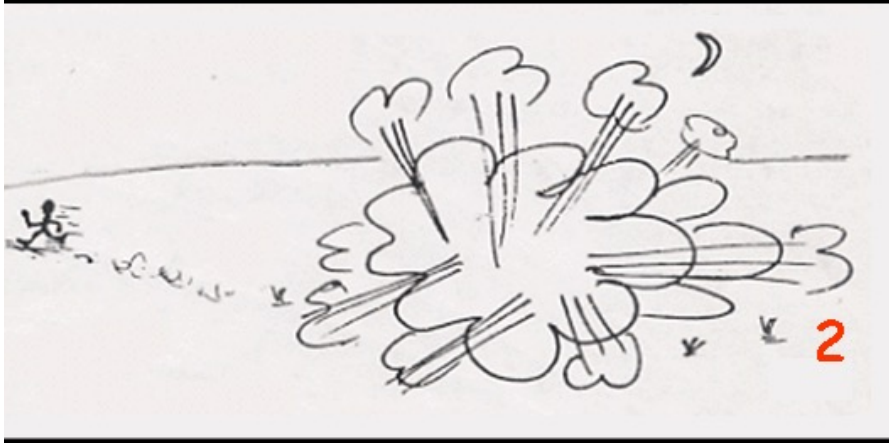
Liquido

Solido

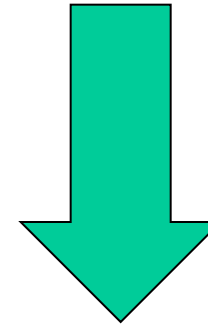
disordine



ordine



**ordine
(stato poco probabile)**



processo
irreversibile
(processo
spontaneo)

stato con massima entropia

=

**disordine
(stato più probabile)**

I PRINCIPI FONDAMENTALI DELL'UNIVERSO COSMOLOGICO

Molti studiosi si sono posti il problema di stabilire se i principi della termodinamica siano validi anche per la materia vivente.

Nei limiti delle nostre attuali conoscenze la risposta è affermativa:

Le leggi della termodinamica possono essere estese dalla non vita alla vita.

Che cos'è la vita? Da un punto di vista termodinamico, possiamo definire *materia vivente un sistema caratterizzato dalla possibilità di realizzare diminuzioni locali e temporanee di ordine, e quindi di entropia, per mezzo di particolari processi metabolici.*

Un organismo vivente costruisce cellule, tessuti, apparati, quindi evolve verso stati più ordinati della materia. Questa serie di processi che implica una diminuzione di entropia.

Questi processi sono però localizzati e interessano sistemi soggetti a continue interazioni e scambi con l'ambiente esterno.

L'uomo per esempio, come tutti gli esseri viventi, può sopravvivere solo utilizzando un flusso continuo di energia proveniente dal mondo che lo circonda. *Ogni individuo rappresenta un sistema aperto che scambia con l'ambiente non solo energia, ma anche materia.*

Perciò l'evoluzione biologica non rappresenta un esempio di violazione del secondo principio della termodinamica.

A ogni diminuzione locale di entropia corrisponde sempre, e in misura maggiore, un aumento di entropia in qualche altra parte dell'universo. In definitiva, la diminuzione di entropia che si manifesta negli esseri viventi è trascurabile rispetto al grande aumento di entropia prodotto dai processi energetici necessari per mantenere la vita.

LEGGI FONDAMENTALI DELL'UNIVERSO COSMOLOGICO

L'energia dell'Universo è costante: **$\Delta E_{\text{Universo}} = 0$**

L'entropia dell'Universo tende sempre ad aumentare: **$\Delta S_{\text{Universo}} > 0$**

Cosa significa?

Fondamentalmente, queste leggi sostengono che è impossibile creare o distruggere energia

Il 1° principio della termodinamica afferma che non si può creare né distruggere l'energia, ma la si può trasformare da una forma in un'altra.

Il 2° principio della termodinamica afferma che ogni volta che una certa quantità di energia viene convertita da uno stato all'altro si ha una penalizzazione che consiste nella perdita di una parte dell'energia stessa. Ossia, ve ne sarà sempre una parte non più utilizzabile per produrre lavoro. L'Entropia indica questa perdita.

Un aumento di entropia significa diminuzione dell'energia “disponibile”: ogni volta che nell'universo una certa quantità di energia si degrada, diventa non più disponibile per un lavoro successivo.

Lo stato di equilibrio che l'universo raggiungerà è lo stato in cui l'entropia raggiunge il massimo livello e non vi è più energia libera disponibile per compiere ulteriore lavoro.

E' lo stato di equilibrio termico per cui, non essendoci differenze di temperatura, tutta la quantità di energia di quel sistema non potrà più essere utilizzata, e il sistema non potrà modificarsi spontaneamente.

Lo stato di entropia massima per l'universo è lo stato a cui corrisponde la probabilità maggiore di essere occupato.

In definitiva: considerando l'universo cosmologico come un sistema isolato, quando esso avrà raggiunto la massima entropia, dovrà trovarsi in equilibrio assoluto, cioè in quello stato che portò Clausius ad affermare:

*l'entropia dell'Universo è destinata sempre ad aumentare, fino al raggiungimento di un valore massimo coincidente con uno “**stato di morte immodificabile**” dell'Universo, la cosiddetta “**morte termica**”, uno stato in cui vi è la totale assenza di ogni processo fisico, chimico e biologico.*

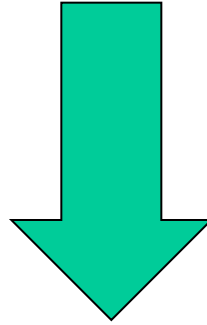
Un'ipotesi: la morte termica dell'Universo.

- Dato che l'evoluzione spontanea dell'universo segue la direzione corrispondente al massimo aumento dell'entropia, nell'universo il calore continuerà a passare da zone più calde (stelle) a zone più fredde (pianeti) finchè tutti i corpi raggiungeranno la stessa temperatura.
- Senza differenze di temperatura non si potrà eseguire lavoro e nell'universo non avverrà più nessuna trasformazione

"Lo scopo finale di tutte le forme di vita è la morte".

Sigmund Freud

studente che non studia



studente bocciato
(stato più probabile)

**Enunciato di
Pappalardo**

"Lo stato finale di tutti gli studenti che non studiano è la bocciatura".