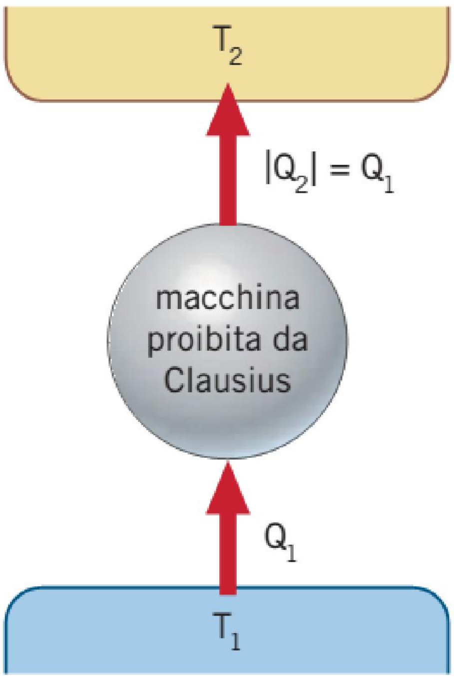
SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

I DUE ENUNCIATI DEL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

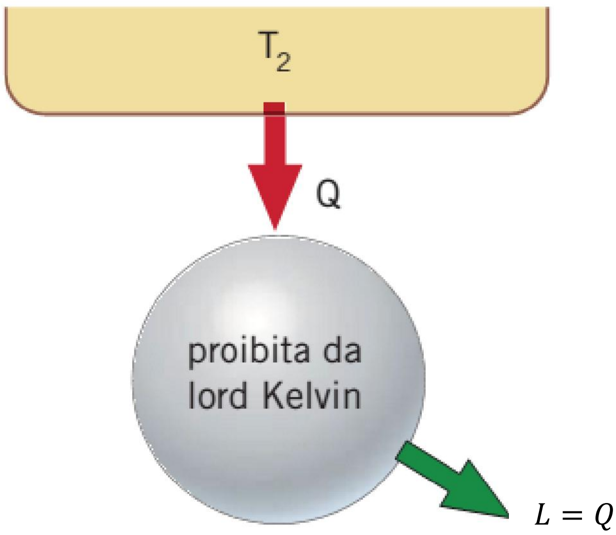
Enunciato di Clausius:

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



Enunciato di lord Kelvin:

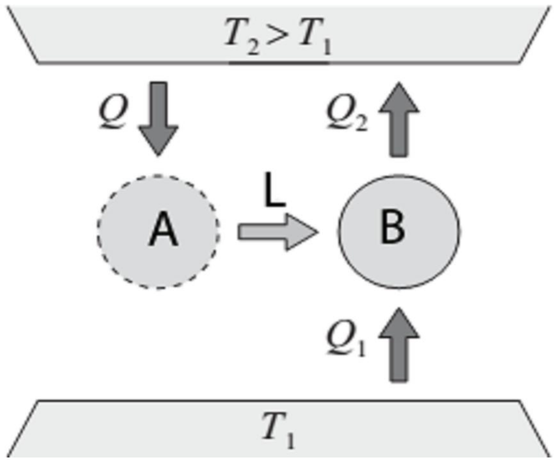
È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di assorbire una determinata quantità di calore da un'unica sorgente e trasformarla integralmente in lavoro.



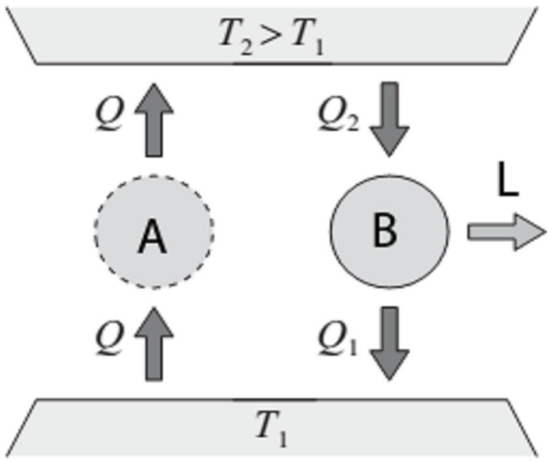
I due enunciati risultano equivalenti

La dimostrazione dell'equivalenza dei due enunciati viene fatta mostrando che se non fosse vero un enunciato allora si giungerebbe ad una conclusione in contraddizione con l'altro enunciato.

Supponiamo, in contraddizione con l'enunciato di Kelvin, che esista una macchina $\boldsymbol{A}$, in grado di realizzare un processo ciclico che trasformi integralmente il calore in lavoro. Sia L il lavoro prodotto da tale macchina trasformando il calore Q prelevato da una sorgente a temperatura T_2. Questo lavoro $L = Q$ può essere adoperato per il funzionamento di una macchina di Carnot $\boldsymbol{B}$ operante come una macchina frigorifera che prelevi il calore Q_1 dalla sorgente a temperatura $T_1 < T_2$ e ceda il calore $|Q_2| = Q_1 + L = Q_1 + Q$ alla sorgente a temperatura T_2. La macchina $(\boldsymbol{A} \oplus \boldsymbol{B})$, costituita dall'insieme delle due macchine, assorbe Q_1 dalla sorgente a temperatura inferiore T_1 e, senza altri effetti, cede $|Q_2| - Q = Q_1 + Q - Q = Q_1$ alla sorgente a temperatura superiore T_2, violando l'enunciato di Clausius.

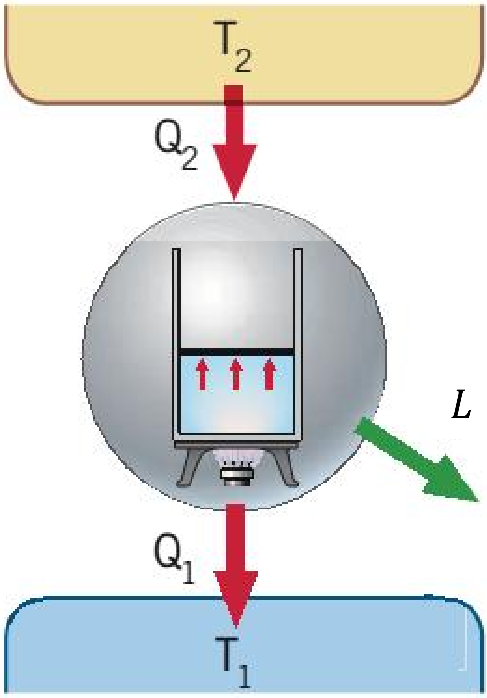


Supponiamo ora che, in contraddizione con l'enunciato di Clausius, esista una macchina $\boldsymbol{A}$ che abbia la capacità di trasferire senza alcun altro effetto la quantità di calore Q da una sorgente a temperatura T_1 ad un'altra a temperatura $T_2 > T_1$. In questa condizione, attraverso una macchina di Carnot opportunamente dimensionata $\boldsymbol{B}$, operante tra le temperature $T_1 e\, T_2$, preleviamo la quantità di calore $Q_2 = Q$ dalla seconda sorgente, cedendo Q_1 alla prima, producendo un lavoro per ciclo pari a $L = Q_2 - Q_1 = Q - Q_1$ dove $L > 0$, essendo $Q_2 > |Q_1|$. La macchina $(\boldsymbol{A} \oplus \boldsymbol{B})$, quindi, converte in lavoro L tutto e solo il calore $Q - Q_1$ prelevato dalla sola sorgente a temperatura T_1 senza altri effetti, contravvenendo pertanto all'enunciato di Kelvin.



Ipotesi di Carnot: <u>*per poter produrre lavoro meccanico, una macchina termica deve operare con almeno due sorgenti di calore: una ad alta temperatura, l'altra a bassa temperatura*</u>.

Io ogni ciclo la macchina riceve una quantità di calore Q_2 dalla sorgente a temperatura T_2 e cede una quantità di calore Q_1 alla sorgente a temperatura T_1. Poiché la macchina termica, ad ogni ciclo, ritorna allo stato energetico iniziale la variazione di energia interna $\Delta U = 0$. Dal primo principio della termodinamica segue: $Q_2 - Q_1 = L$.



Si definisce rendimento di una macchina termica il rapporto tra il lavoro compiuto L e la quantità di calore Q_2.

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

Tutte le macchine termiche che scambiano calore in modo reversibile fra due identiche sorgenti di diversa temperatura possiedono lo stesso rendimento.

Una qualunque macchina termica reale che scambia calore fra due sorgenti non può avere un rendimento maggiore di quello di una macchina che esegue il ciclo di Carnot reversibile fra le medesime sorgenti.

Il rendimento di una macchina termica che esegue il ciclo di Carnot può essere scritto anche in questo modo:

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

(la dimostrazione segue nella pagina successiva)

CICLO DI CARNOT

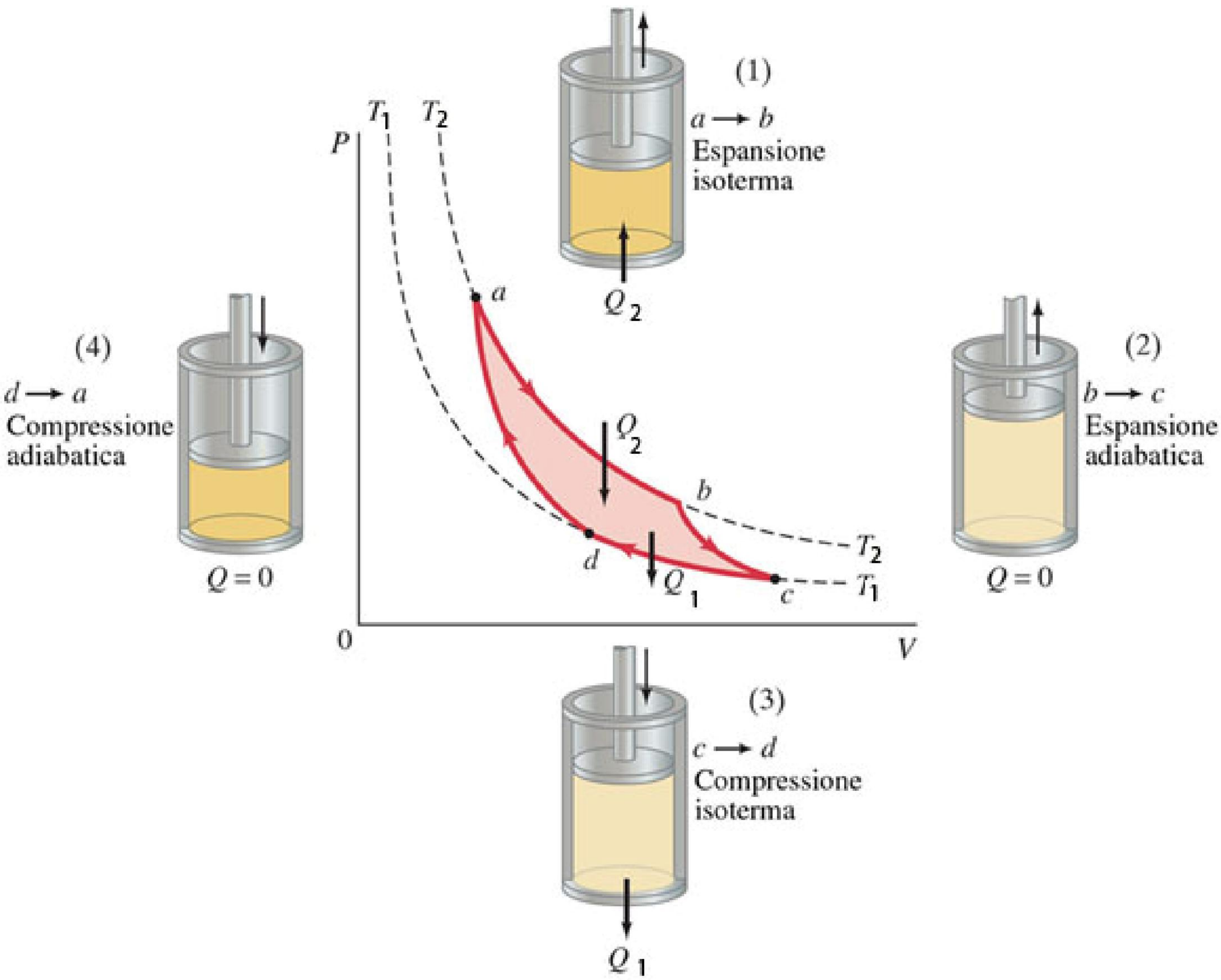
Il ciclo di Carnot è un ciclo termodinamico costituito da due isoterme e da due adiabatiche. In particolare:

(ab): ***espansione isoterma*** a temperatura T_2 quindi $\Delta U = 0$ e il calore assorbito viene trasformato in lavoro $\boldsymbol{L_{ab} = Q_{ab} = n \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right)} > 0$

(bc): ***espansione adiabatica:*** $\boldsymbol{Q_{bc} = 0}$ $\boldsymbol{L_{bc} = -\Delta U_{bc} = -c_v \cdot n \cdot (T_1 - T_2)}$

(cd): ***compressione isoterma*** a temperatura T_1 quindi $\Delta U = 0$ e il lavoro eseguito sul sistema si trasforma in calore $\boldsymbol{L_{cd} = Q_{cd} = n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln\left(\frac{V_d}{V_c}\right)} < 0$

(da): ***compressione adiabatica:*** $\boldsymbol{Q_{da} = 0}$ $\boldsymbol{L_{da} = -\Delta U_{da} = -c_v \cdot n \cdot (T_2 - T_1)}$



Il lavoro fatto nelle due trasformazioni adiabatiche dà un contributo nullo (la somma è nulla) quindi il lavoro svolto in un ciclo è:

$$\boldsymbol{L = L_{ab} + L_{cd} = n \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right) + n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln\left(\frac{V_d}{V_c}\right)}$$

$$\boldsymbol{L = n \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right) + n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln\left(\frac{V_d}{V_c}\right) = n \cdot R \cdot \left[T_2 \cdot \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right) - T_1 \cdot \ln\left(\frac{V_c}{V_d}\right)\right]}$$

ma le trasformazioni **(bc)** e **(da)** giacciono su due adiabatiche per cui vale la relazione $\boldsymbol{T \cdot V^{\gamma-1} = cost}$

$T_2 \cdot {V_a}^{\gamma-1} = T_1 \cdot {V_d}^{\gamma-1}$ e $T_2 \cdot {V_b}^{\gamma-1} = T_1 \cdot {V_c}^{\gamma-1}$ dividendo membro a membro si ha:

$$\frac{T_2 \cdot {V_a}^{\gamma-1}}{T_2 \cdot {V_b}^{\gamma-1}} = \frac{T_1 \cdot {V_d}^{\gamma-1}}{T_1 \cdot {V_c}^{\gamma-1}} \rightarrow \frac{V_a}{V_b} = \frac{V_d}{V_c} \rightarrow \frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}$$

$$L = n \cdot R \cdot \left[T_2 \cdot \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right) - T_1 \cdot \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right)\right] = n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right) \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\eta = \frac{L}{Q_{ab}} = \frac{n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right) \cdot (T_2 - T_1)}{n \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right)} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

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

Ma $\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \rightarrow \boldsymbol{\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}}$

TEOREMA DI CARNOT

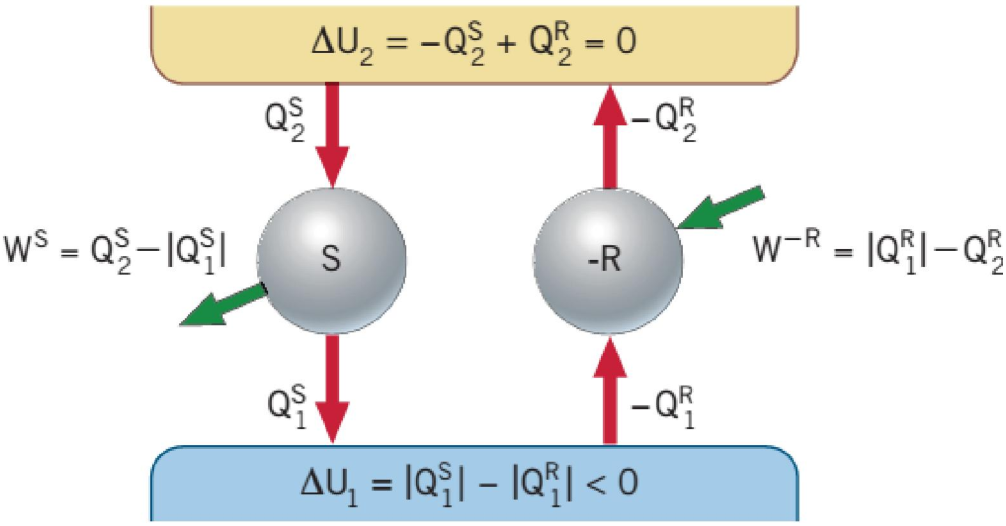
Si consideriamo due macchine termiche, una reversibile **R** e una qualunque **S**, che lavorano tra le stesse temperature. Il teorema di Carnot stabilisce che il rendimento della macchina reversibile η_R è sempre maggiore o uguale al rendimento η_S del dell'altra macchina e i due rendimenti sono uguali soltanto se anche la macchina S è reversibile. Il teorema è quindi espresso dalla formula $\boldsymbol{\eta_R \geq \eta_S}$

Dimostrazione del teorema di Carnot

$\eta_R = 1 - \frac{Q_1^R}{Q_2^R}$ e $\eta_S = 1 - \frac{Q_1^S}{Q_2^S}$ mentre $L^R = Q_2^R - Q_1^R$ e $L^S = Q_2^S - Q_1^S$ Ora ammettiamo, per assurdo, che $\boldsymbol{\eta_R \geq \eta_S}$ non sia vera. In tal caso risulta $\boldsymbol{\eta_R < \eta_S}$ e sostituendo si ha:

$1 - \frac{Q_1^R}{Q_2^R} < 1 - \frac{Q_1^S}{Q_2^S}$ $\quad \frac{Q_1^R}{Q_2^R} - \frac{Q_1^S}{Q_2^S} > 0$. A questo punto facciamo in modo che $Q_2^R = Q_2^S$ (le due macchine assorbono la stessa quantità di calore) per cui l'espressione $\frac{Q_1^R}{Q_2^R} - \frac{Q_1^S}{Q_2^S} > 0$ diventa: $Q_1^R - Q_1^S > 0$. ***Essendo R reversibile può funzionare in senso inverso (macchina frigorifero)*** In questo modo otteniamo la macchina **(-R)**, che compie il lavoro $L^{-R} = -L^R$.

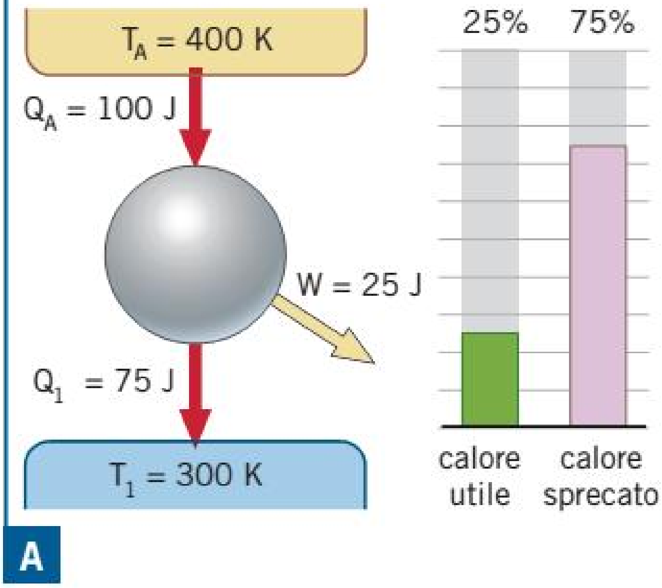
Consideriamo ora la macchina composta **(S –R)**, costituita da un ciclo della macchina **S** seguito da un ciclo della macchina **(-R)**. La macchina **(S –R)** produce un lavoro L^{S-R} dato da: L^{S-R}=$L^S + L^{-R}$=$(Q_2^S - Q_1^S)$- $(Q_2^R - Q_1^R)$=$\cancel{Q_2^S} - Q_1^S$-$\cancel{Q_2^R} + Q_1^R$ = Q_1^R-Q_1^S ed essendo $Q_1^R - Q_1^S > 0$ si ha: $\boldsymbol{L^{(S-R)}}$**>0**.



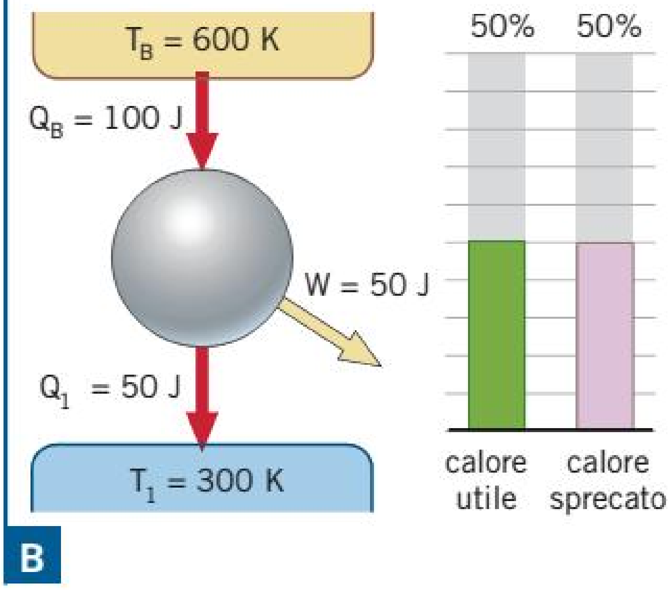
Ma la sorgente di calore alla temperatura T_2 è rimasta inalterata (vedi figura), visto che ha ceduto alla macchina **S** il calore Q_2^S e poi ha ricevuto la stessa quantità di calore dalla macchina **(-R)**. Ne consegue che, se fosse vera la condizione $\boldsymbol{\eta_R < \eta_S}$ la macchina **(S –R)** sarebbe in grado di compiere il lavoro positivo $L^{S-R} > 0$ a spese di una sola sorgente di calore (quella alla temperatura **T_1**). Ma ciò è in contraddizione con l'enunciato di lord Kelvin del secondo principio della **termodinamica**. Quindi la disuguaglianza $\boldsymbol{\eta_R < \eta_S}$ è falsa, per cui $\boldsymbol{\eta_R \geq \eta_S}$ è vera.

Consideriamo due macchine di Carnot che hanno la sorgente fredda alla temperatura $T_1 = 300$ K e che prelevano 100 J di calore dalla sorgente calda.

▶ La prima macchina ha la sorgente calda a $T_A = 400$ K e, quindi, un rendimento $\eta_A = 1 - \frac{300\ \text{K}}{400\ \text{K}} = \frac{1}{4}$; dei 100 J di calore prelevato, 25 J servono a produrre lavoro e 75 J sono ceduti alla sorgente fredda.



▶ La seconda macchina ha la sorgente calda a $T_B = 600$ K e, quindi, un rendimento $\eta_B = 1 - \frac{300\ \text{K}}{600\ \text{K}} = \frac{1}{2}$; dei 100 J di calore prelevato, 50 J servono a produrre lavoro e 50 J sono ceduti alla sorgente fredda.



Quindi, gli stessi 100 J di calore sono più «preziosi» se provengono da una sorgente a 600 K (servono a produrre più lavoro); invece sono meno utili se provengono da una sorgente a temperatura più bassa:

il calore a bassa temperatura è energia in transito, ma si tratta di energia di bassa qualità.

Quando l'energia di un sistema che si trova ad alta temperatura subisce una trasformazione che la porta ad avere ad avere una bassa temperatura, essa perde in qualche misura le sue proprietà di trasformarsi in lavoro meccanico e quindi subisce un processo di degradazione.

Questo è il destino inevitabile di tutte le energie primarie incorporate nei combustibili chimici che, dopo un certo numero di trasformazioni, durante le quali producono lavoro, finiscono in energia termica alla temperatura dell'ambiente esterno.

CONCETTO DI ENTROPIA

Le conclusioni del teorema di Carnot furono sviluppate e generalizzate da Clausius fino ad arrivare all'introduzione di una nuova funzione di stato, **l'entropia**. Per comprendere il significato della teoria di Clausius è utile partire dal caso semplice dei cicli operanti tra due temperature. Fissiamo l'attenzione sui cicli operanti tra due soli serbatoi, alle temperature rispettivamente T_1 e T_2, con $T_1 < T_2$.

$\eta_{Reale} \leq \eta_{rev.}$ ➔ $1 - \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2}$ ➔ $\frac{Q_1}{Q_2} \geq \frac{T_1}{T_2}$ ➔ $\frac{Q_1}{T_1} \geq \frac{Q_2}{T_2}$ ➔ $\frac{Q_{ceduto}}{T_{bassa}}$ - $\frac{Q_{assorbito}}{T_{alta}} \geq \mathbf{0}$

possiamo allora definire entropia S di uno stato termodinamico il rapporto tra il calore Q (ceduto o assorbito da una certa sorgente al sistema) e la temperatura T della sorgente considerata: $S = \frac{Q}{T}$

Poiché lo stato finale della trasformazione è quello durante il quale il sistema cede calore alla sorgente fredda, mentre lo stato iniziale è quello durante il quale il sistema assorbe calore dalla sorgente calda, l'espressione precedente può essere scritta in questo modo:

$$S_{finale} - S_{iniziale} \geq 0$$

$\Delta S \geq 0$ è un altro modo di formulare il secondo principio della termodinamica.

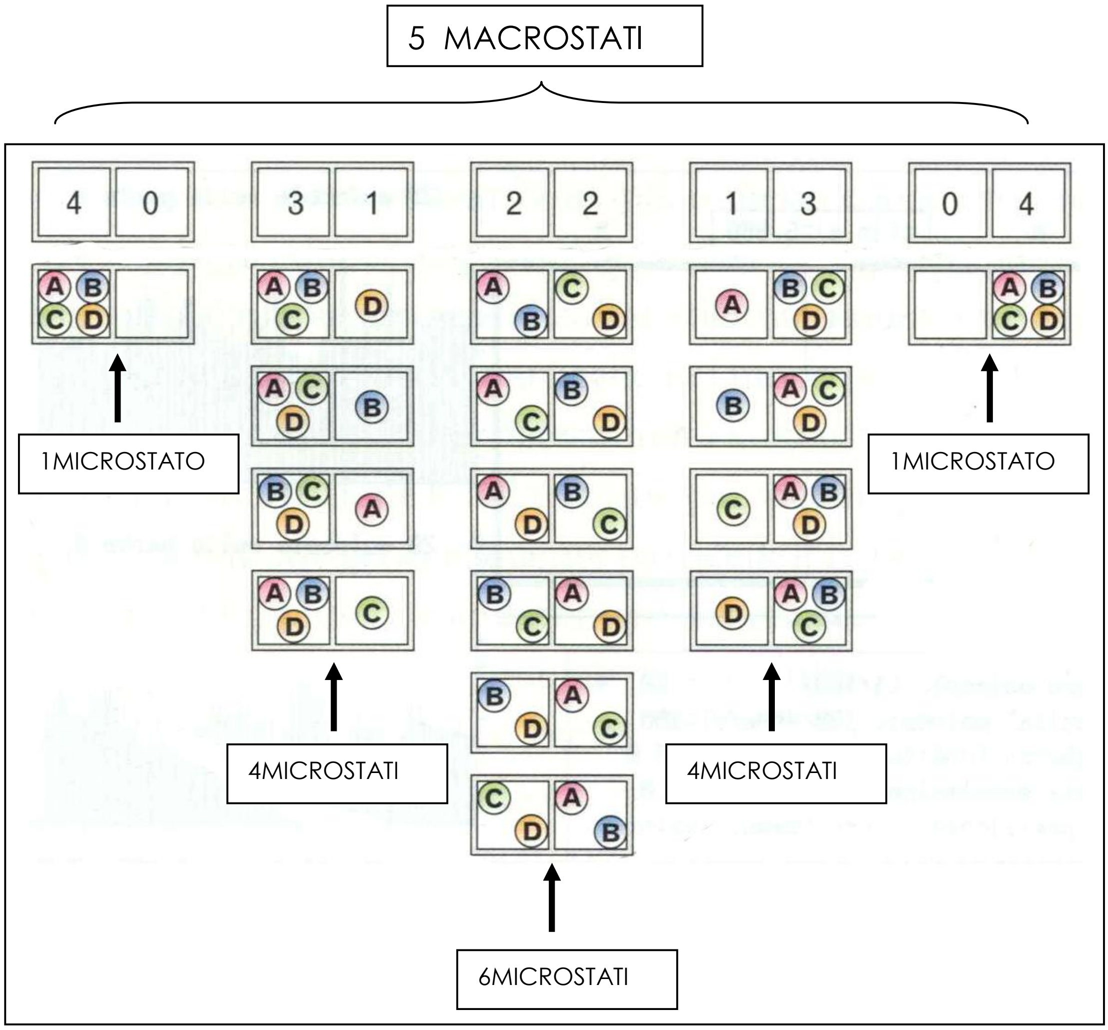
Se il sistema non è isolato termicamente, cioè scambia calore con l'ambiente, è possibile considerare un sistema più ampio che comprenda tutte le sorgenti con le quali esso scambia calore; tale sistema coincide con l'universo termodinamico.

$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente}$ tale sistema è un sistema isolato pertanto $\Delta S_{univ} \geq 0$.

Siccome l'irreversibilità determina sempre un aumento dell'entropia dell'universo e poiché i processi umani sono tutti irreversibili se ne può dedurre che ogni processo naturale si evolve spontaneamente nel verso che determina un aumento dell'entropia dell'universo.

INTERPRETAZIONE STATISTICA DELL' ENTROPIA

Si considerino 4 molecole da distribuire in due recipienti collegati: si potranno avere 5 possibili MACROSTATI ma ciascuno dei singoli macrostati può essere realizzati i modi diversi MICROSTATI.



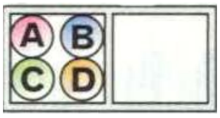
La situazione evidenzia chiaramente che la probabilità che si realizzi un determinato macrostato è direttamente proporzionale al numero di microstati che lo realizzano.

Lo stato fisico di un gas è definito dal valore delle 3 grandezze macroscopiche temperatura (T), pressione (P) e volume (V). Questi parametri vengono perciò assunti come caratteristici del macrostato del sistema.

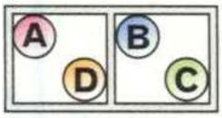
Ogni macrostato caratterizzato da una determinata terna di valori P,T,V si può pensare realizzato da più distribuzioni molecolari. Ciascuna di queste distribuzioni costituirà un microstato del sistema.

Un sistema fisico evolve spontaneamente verso quel macrostato che ha maggiore probabilità di essere realizzato.

L'ordine di un sistema fisico è inversamente proporzionale al numero dei microstati che realizzano il particolare macrostato nel quale il sistema si trova.



Sistema ordinato



Sistema non ordinato

I sistemi più ordinati sono quelli nei quali si ha il maggior squilibrio energetico fra i due scomparti e questo comporta, per il secondo principio della termodinamica, una maggiore possibilità di trasformare energia in lavoro.

Viceversa, i sistemi più disordinati realizzano una maggiore equidistribuzione dell'energia e quindi una minore capacità di trasformare energia in lavoro.

Un altro modo di definire l'entropia di un determinato macrostato è di metterla in relazione con il numero N di microstati che lo realizzano. Dato che l'entropia deve godere della proprietà additiva, la funzione che meglio si adatta è la funzione logaritmo.

Si definisce entropia **S** di un macrostato realizzato mediante **N** microstati la seguente funzione: $\boldsymbol{S = k \cdot \ln(N)}$ dove $\boldsymbol{k}$ rappresenta la *costante di Boltzmann* ($\boldsymbol{k = 1.38 \cdot 10^{-23} J/K}$).