

Nozioni Elementari di Termodinamica

Nino Zanghì

1. EQUILIBRIO TERMODINAMICO	1
2. PARETI ADIABATICHE E CONDUTTRICI	2
3. LAVORO MECCANICO	2
4. LAVORO ADIABATICO ED ENERGIA INTERNA	2
5. LEGGE DI CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA	4
6. TEMPERATURA E CALORE	4
7. TERMOMETRI	5
8. SCALE TERMOMETRICHE	5
9. TEMPERATURA ASSOLUTA	6
10. PRIMA LEGGE DELLA TERMODINAMICA	6
11. LAVORO MECCANICO	7
12. LAVORO ELETTRICO	7
13. MISURE DI CALORE	8
14. IRREVERSIBILITÀ	9
15. SECONDA LEGGE DELLA TERMODINAMICA	10
16. EURISTICA DELLA SECONDA LEGGE	11
17. VARIAZIONE DI ENTROPIA DI UNA SORGENTE DI CALORE	11
18. MACCHINE TERMICHE	11
19. PROCESSI BIOLOGICI	13
20. GLI ASSIOMI DELLA TERMODINAMICA	14

1. EQUILIBRIO TERMODINAMICO Prendiamo una bottiglia d'acqua dal frigorifero e posiamola sul tavolo della cucina. L'acqua appena tolta dal frigorifero ha una temperatura diversa da quella dell'ambiente esterno, ma se la lasciamo sul tavolo per un tempo sufficientemente lungo si porta alla stessa temperatura dell'ambiente, diciamo 25 °C. Se avessimo inizialmente riscaldato un litro d'acqua a 90 °C e poi l'avessimo fatta raffreddare a 25 °C avremmo ottenuto dell'acqua nello stesso stato macroscopico. Questa situazione è del tutto generale:

In tutti i sistemi macroscopici c'è la tendenza a evolvere verso stati in cui le proprietà sono determinate da fattori intrinseci e non da influenze esterne precedentemente applicate. Questi stati sono tali che, per quanto si aspetta, non si osserva nessun cambiamento ulteriore, e sono quindi indipendenti dal tempo. Essi sono detti stati d'equilibrio termodinamico o macrostati d'equilibrio termodinamico.

2. PARETI ADIABATICHE E CONDUTTRICI Il nostro litro d'acqua è contenuto in una bottiglia di vetro. Di solito i sistemi che si considerano in termodinamica sono contenuti in un recipiente di qualche tipo con cui non reagiscono chimicamente.

Le pareti dei differenti recipienti differiscono considerabilmente nella facilità con cui le influenze dall'esterno possono essere trasmesse al sistema nell'interno. Per esempio, le proprietà dell'acqua dentro la bottiglia di vetro possono cambiare drasticamente a seconda che si tiene la bottiglia su una fiamma o la si mette nel frigorifero. D'altro canto, se l'acqua è contenuta in un thermos l'effetto della fiamma o del frigorifero può essere ridotto. Il grado di isolamento di un sistema dentro un recipiente dal suo esterno può essere di vario tipo. Per estrapolazione, possiamo immaginare un recipiente con pareti perfettamente isolanti, tale che un sistema al suo interno sia perfettamente schermato da influenze esterne. Tale parete ideale è detta *parete adiabatica*. Una parete adiabatica può essere approssimata da uno spesso strato di materiale isolante come il polistirolo espanso. Una parete che non è adiabatica è detta *parete conduttrice*. Un sottile strato di metallo, per esempio di rame, si comporta approssimativamente come una parete conduttrice.

3. LAVORO MECCANICO Si ha *lavoro meccanico* L quando una forza che agisce sul sistema si sposta per una certa distanza nello spazio. Se la forza che sposta un sistema di un tratto Δl è costante durante lo spostamento e agisce nella stessa direzione e verso dello spostamento, si ha

$$L = F \Delta l \quad (1)$$

Quando la forza F è distribuita su un'area A , cioè si ha una pressione esterna $p = F/A$ che agisce attraverso un volume, come nel caso della pressione di un fluido esercitata su un pistone. In questo caso

$$L = F \Delta l = p A \Delta l = p \Delta V \quad (2)$$

dove ΔV è la variazione di volume del sistema.

4. LAVORO ADIABATICO ED ENERGIA INTERNA Definiamo *trasformazione adiabatica* la trasformazione di un sistema isolato dall'esterno da pareti adiabatiche. Vale la seguente legge sperimentale:

Legge di conservazione dell'energia per un sistema che subisce una trasformazione adiabatica. Se si fa passare un sistema da uno stato iniziale ad uno finale mediante una trasformazione adiabatica, il lavoro speso è lo stesso per tutte le trasformazioni adiabatiche che collegano i due stati. Deve quindi esistere una funzione E dello stato del sistema tale che

$$L = E_i - E_f = -\Delta E . \quad (3)$$

La funzione E è detta energia.

Questa legge non è altro che una generalizzazione della legge di conservazione dell'energia meccanica. Per mostrare questo, consideriamo dell'elio compresso in un cilindro con pistone come descritto in Figura 1. L'elio è racchiuso inizialmente in un volume V_i dentro un cilindro verticale da un pistone (di peso trascurabile) senza attrito mantenuto in una data posizione da un opportuno sistema di fissaggio. Sia A l'area della sezione del cilindro. Sul pistone è appoggiato un peso mg . Quando il pistone viene sbloccato, esso risulta spinto verso l'esterno dalla pressione interna del gas che agisce sulla faccia interna del pistone, essendo la pressione p_i iniziale del gas maggiore della pressione esterna

$$p = \frac{mg}{A}$$

esercitata dal peso. Il gas si espande fino ad occupare un volume finale V_f in cui il pistone è in una posizione di equilibrio tale che la pressione del gas eguaglia la pressione esterna p . Assumiamo che il sistema composto dal

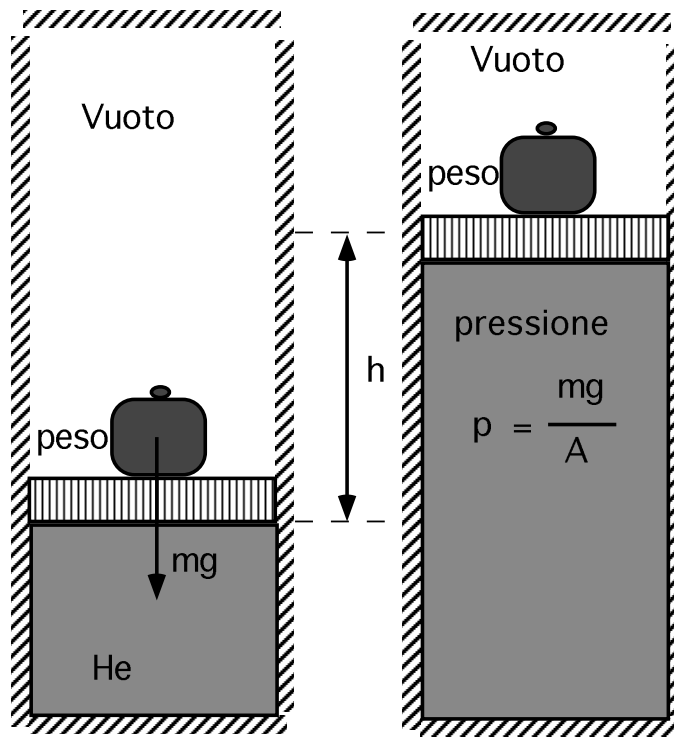


Figura 1: Dell'elio compresso è racchiuso inizialmente in un volume V_i dentro un cilindro verticale da un pistone. Sul pistone è appoggiato un peso mg . Quando il pistone viene sbloccato, esso risulta spinto verso l'esterno.

peso e dall'elio sia un sistema isolato (le pareti del cilindro sono adiabatiche), e siano E_i e E_f rispettivamente le energie interne iniziali e finali dell'elio. Allora, se assumiamo che valga una naturale estensione della legge di conservazione dell'energia meccanica, avremo

$$E_i = E_f + mgh$$

avendo assunto come livello dell'energia potenziale la quota iniziale del peso, e che il peso non vari la sua energia interna. La variazione di energia interna dell'elio è quindi

$$\Delta E = E_f - E_i = -mgh$$

Nel processo di espansione l'elio ha diminuito la sua energia interna e ha compiuto sul peso un lavoro meccanico

$$L = Fh = mgh = \frac{mg}{A}Ah = p\Delta V \quad (4)$$

dove $\Delta V = V_f - V_i = Ah$ è la variazione di volume del gas. (Viceversa, il peso ha compiuto sul gas il lavoro negativo $-L$.) Il lavoro fatto dall'elio sul peso è quindi pari alla diminuzione della sua energia interna:

$$L = -\Delta E$$

5. LEGGE DI CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA È una generalizzazione empirica della legge di conservazione dell'energia per trasformazioni adiabatiche:

Quando un sistema isolato passa da uno stato iniziale ad uno finale mediante una qualunque trasformazione, la sua energia interna resta costante.

6. TEMPERATURA E CALORE Sappiamo dalla vita di tutti i giorni che se prendiamo due corpi e li mettiamo uno accanto all'altro e li teniamo così sufficientemente a lungo, essi finiranno per portarsi alla "stessa temperatura". E quel che intendiamo per *stessa temperatura* in fisica è proprio questo: *la condizione finale di equilibrio che i corpi raggiungono quando stanno uno accanto all'altro per un tempo abbastanza lungo.*

Quando due sistemi sono posti l'uno accanto all'altro, essi possano interagire e scambiarsi energia fin tanto che non raggiungono la *stessa temperatura*. Questo tipo di interazione è detta *interazione termica*. L'interazione termica non implica alcun lavoro macroscopico, ma riguarda un trasferimento di energia a livello *microscopico*.

Per farci un'idea di come vanno le cose consideriamo due sistemi in contatto termico, come schematizzato in figura 2. Siano E_{1i} ed E_{2i} sono le energie interne iniziali dei due sistemi. Se il sistema composto 1+2 è isolato, l'energia interna totale E è costante,

$$E = E_{1i} + E_{2i}.$$

In seguito all'interazione termica le singole energie dei due sistemi possono però variare fino a che non viene raggiunto uno stato finale di equilibrio in cui l'energia totale E del sistema composto 1+2 è ripartita diversamente tra i due sistemi,

$$E = E_{1f} + E_{2f}$$

Qual è il criterio che la natura sceglie per ripartire l'energia tra i due sistemi? La risposta è apparentemente molto semplice: l'energia tende a ripartirsi nella maniera più *uniforme e casuale* possibile. Quando questa "ripartizione" si è realizzata, i sistemi sono in *equilibrio termico*, hanno cioè la *stessa temperatura*.

Poichè

$$E_{1i} + E_{2i} = E_{1f} + E_{2f}$$

si ha

$$\Delta E_1 + \Delta E_2 = 0$$

Arriviamo così alla nozione di *calore*. Si definisca:

$$Q_1 \equiv \Delta E_1 = E_{1f} - E_{1i}$$

$$Q_2 \equiv \Delta E_2 = E_{2f} - E_{2i}$$

Q_1 è il *calore assorbito* dal corpo 1 nel processo di interazione termica ed è definito come l'aumento di energia di 1 risultante dall'interazione. Analogamente Q_2 è il *calore assorbito* al corpo 2. Si noti che il calore assorbito può essere sia positivo che negativo; infatti se uno dei corpi perde energia l'altro la deve guadagnare. Per definizione si dice *più freddo* il corpo che guadagna energia assorbendo una quantità positiva di calore e *più caldo* il corpo che perde energia assorbendo una quantità negativa di calore (cioè che cede calore).

Osserviamo che due sistemi possono essere in equilibrio termico anche se non sono in contatto diretto. Consideriamo per esempio una situazione in cui una parete adiabatica separa i sistemi 1 e 2, ma ciascuno di essi è in contatto termico con un terzo sistema 3 tramite una parete conduttrice. Dopo un tempo sufficientemente lungo ciascun sistema raggiunge uno stato di equilibrio. Pertanto i sistemi 1 e 3 sono in equilibrio tra loro e i sistemi 2 e 3 sono in equilibrio tra loro. L'esperimento indica che anche i sistemi 1 e 2 sono in equilibrio tra loro. In altre parole la relazione di equilibrio termico tra sistemi è *simmetrica e transitiva*, e come tale definisce una relazione di equivalenza tra sistemi. La temperatura è proprio ciò che caratterizza ciascuna classe di equivalenza.

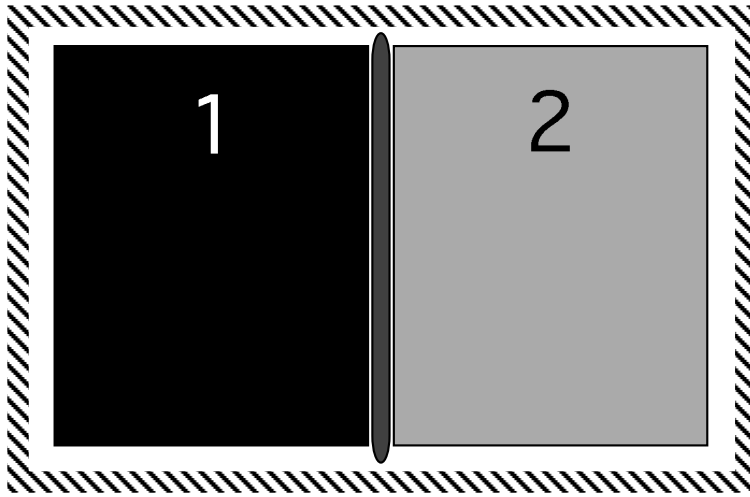


Figura 2: Disegno schematico di due sistemi generici in contatto termico mediante una parete conduttrice. I due sistemi sono schermati da influenze esterne di ogni tipo mediante una parete rigida adiabatica. Il sistema composto 1+2 è un sistema isolato.

7. TERMOMETRI Per termometro si intende un qualsiasi sistema macroscopico M costruito in modo tale che vari una sola delle sue proprietà fisiche quando acquista o cede energia per effetto di un'interazione termica. La proprietà variabile di un termometro si chiama *parametro termometrico*, e la indicheremo con L . Si suppone che il sistema di cui si vuole misurare la temperatura sia molto più grande del termometro, in modo da essere disturbato in maniera trascurabile dalla piccola quantità di energia persa o guadagnata dal termometro.

Il familiare termometro a mercurio è un esempio particolare di termometro. In questo caso la lunghezza h della colonna di mercurio che sta nel capillare di vetro cambia quando cambia l'energia nel liquido in seguito ad un trasferimento di calore. Il parametro termometrico di questo tipo di termometro è quindi la lunghezza h . Vi sono molte proprietà fisiche che variano quando varia la temperatura. Fra queste il volume di un liquido, la lunghezza di una sbarra, la resistenza elettrica di un filo, la pressione di un gas mantenuto a volume costante, il volume di un gas mantenuto a pressione costante, e il colore del filamento di una lampada. Una qualunque di queste proprietà L può servire per costruire un *termometro*. Se si pone il termometro M in contatto termico con qualche altro sistema e lo si lascia arrivare all'equilibrio, il suo parametro termometrico assume un certo valore L . Questo valore L si chiama *temperatura empirica del sistema rispetto al particolare termometro M* .

8. SCALE TERMOMETRICHE Si noti che in base a quanto detto finora la temperatura misurata da un termometro a mercurio è una lunghezza e quindi si deve misurare in centimetri (o metri). Si può passare da una misura in centimetri ad una in gradi, per esempio in gradi Celsius ($^{\circ}\text{C}$) procedendo nel seguente modo: sul vetro del capillare che contiene il mercurio si traccia una scala graduata con *divisioni di lunghezza costante* e si assegnano i valori 0°C e 100°C in corrispondenza delle altezze h_1 e h_2 che il mercurio raggiunge nel capillare quando il termometro è posto in contatto termico con (1) una miscela di acqua e ghiaccio e (2) una miscela di acqua bollente e vapori d'acqua in condizioni normali di pressione (1 atmosfera). Allora quando si misura una altezza h della colonnina di mercurio il valore della temperatura è dato dalla formula

$$100 \frac{h - h_1}{h_2 - h_1} \quad (5)$$

In modo analogo per un termometro generico M con parametro termometrico L possiamo definire una generica scala lineare di temperatura T_L^M . Con la notazione T_L^M vogliamo mettere in evidenza che i valori

numerici di temperatura dipendono sia dal termometro che dal parametro termometrico. Nell'assegnazione dei valori numerici di temperatura c'è un'altra arbitrarietà: la scelta di una scala termometrica per un dato termometro M . Avremmo potuto scegliere, invece della scala lineare, un'altra funzione di scala, per esempio, avremmo potuto costruire una scala logaritmica di temperatura. La scelta di una dipendenza lineare di T da L presenta però alcuni vantaggi: è una dipendenza funzionale molto semplice; con questa scelta di scala termometrica le varie proprietà della materia, come i calori specifici, i coefficienti di dilatazione, etc., risultano grandezze che variano di poco con la temperatura.

La più semplice funzione di scala che si possa immaginare è

$$T_L^M = aL$$

Con questa scelta di scala (proposta originariamente da Kelvin) abbiamo solo una costante arbitraria a il cui valore può essere definito fissando (arbitrariamente) il valore $T_{L_0}^M$ in corrispondenza del valore L_0 assunto dal parametro termometrico quando il termometro è in uno stato di equilibrio di riferimento. Il valore della temperatura di un qualunque altro stato di equilibrio per cui il termometro segna il valore L sarà dato da

$$T_L^M = T_{L_0}^M \frac{L}{L_0}$$

Vista l'estrema varietà di modi in cui si possono assegnare valori numerici di temperatura, si pone il problema pratico di fissare come misurare una qualsiasi temperatura, precisando il termometro da impiegare e le formule da applicare. Il comitato internazionale di pesi e misure ha scelto come punto fisso di riferimento per la scala Kelvin il punto triplo dell'acqua, a cui ha assegnato il valore $T_{L_0}^M = 273,16$. Il punto triplo dell'acqua è uno stato in cui ghiaccio puro, acqua e vapore d'acqua sono in equilibrio reciproco. Questo stato si realizza ad valore definito della pressione ($p_0 = 4,58 \text{ mmHg}$). Il criterio di base della scala internazionale delle temperature è che i valori T_L^M dei diversi termometri coincidano il più possibile con la *temperatura termodinamica assoluta* T .

9. TEMPERATURA ASSOLUTA La temperatura assoluta T è un parametro importantissimo perchè figura esplicitamente nella maggior parte delle leggi termodinamiche. Ogni sistema fisico che si trova in uno stato di equilibrio ha un valore definito della sua temperatura assoluta. La determinazione sperimentale della temperatura assoluta di un sistema può essere basato su una *qualsiasi* relazione teorica che includa T .

Ad esempio, ogni corpo irraggia energia e la quantità di energia irradiata dipende in maniera molto sensibile dalla temperatura assoluta, in effetti è proporzionale alla quarta potenza della temperatura Kelvin del corpo che irraggia (legge di Stefan-Boltzmann). Misure dell'energia irradiata da un corpo possono quindi permettere di determinare la temperatura assoluta del corpo. In effetti è in questo modo che determiniamo la temperatura del sole e delle stelle, o la temperatura in un altoforno. Un'altra relazione teorica che include T è l'equazione del gas ideale $pV = nRT$ che è soddisfatta da qualunque gas sufficientemente rarefatto da essere considerato ideale.

10. PRIMA LEGGE DELLA TERMODINAMICA Il *calore* assorbito da un sistema è energia che si trasferisce dall'ambiente esterno al sistema per interazione termica dovuta ad una differenza di temperatura tra il sistema e qualche parte del suo ambiente esterno. Energia trasferita sotto altra forma, ad esempio per interazione meccanica o elettrica, è genericamente chiamata *lavoro*: un gas, che espandendosi solleva un peso, fa un lavoro meccanico; una pila di f.e.m. \mathcal{E} , che eroga una carica elettrica q , fa un *lavoro elettrico* $L = q\mathcal{E}$.

Poichè calore e lavoro sono i due modi con cui un sistema chiuso può scambiare energia, il calore Q trasferito al sistema meno il lavoro L fatto *dal* sistema deve essere uguale alla variazione totale di energia ΔE tra lo stato di equilibrio iniziale e quello finale,

$$\Delta E = Q - L \tag{6}$$

Questa equazione è usualmente nota come *prima legge della termodinamica*. È importante osservare che le quantità Q e L non sono caratteristiche dello stato del sistema, ma della *trasformazione termodinamica* in base al quale il sistema passa da uno stato di equilibrio ad un altro (si veda la Figura 3).

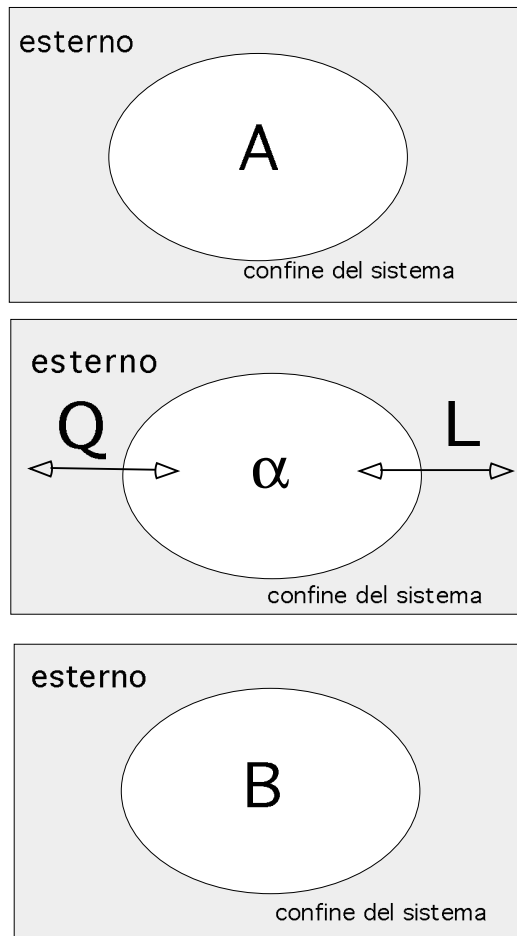


Figura 3: Schematizzazione di una trasformazione termodinamica α : il sistema, che è inizialmente in in equilibrio con l'ambiente esterno (stato di equilibrio A), viene rimosso dall'equilibrio ed esegue una trasformazione α durante la quale scambia calore e lavoro con l'ambiente esterno; come risultato della trasformazione, raggiunge un nuovo stato di equilibrio B .

11. LAVORO MECCANICO Una massa m che cade può far ruotare mediante un sistema di carrucole delle palette che sono immerse nell'acqua (mulinello di Joule) come mostrato in figura 4. Quando la massa si abbassa di un tratto h quale è il lavoro eseguito dal peso sul sistema? Assumendo che si possano trascurare tutti gli attriti, che sia trascurabile la variazione di energia cinetica del corpo durante la caduta, e che le pareti del recipiente siano adiabatiche, completare la tabella:

	Q	L	ΔE
Sistema A			
Peso			
Universo			

12. LAVORO ELETTRICO Dell'acqua viene riscaldata mediante una resistenza elettrica R percorsa da corrente come mostrato in figura 5. La corrente è prodotta da una batteria, con differenza di potenziale \mathcal{E} ai suoi morsetti, ed è erogata per un tempo t . Si assuma che la batteria sia ideale (la sua resistenza elettrica interna è nulla) e che le pareti del recipiente siano adiabatiche. Completare la tabella:

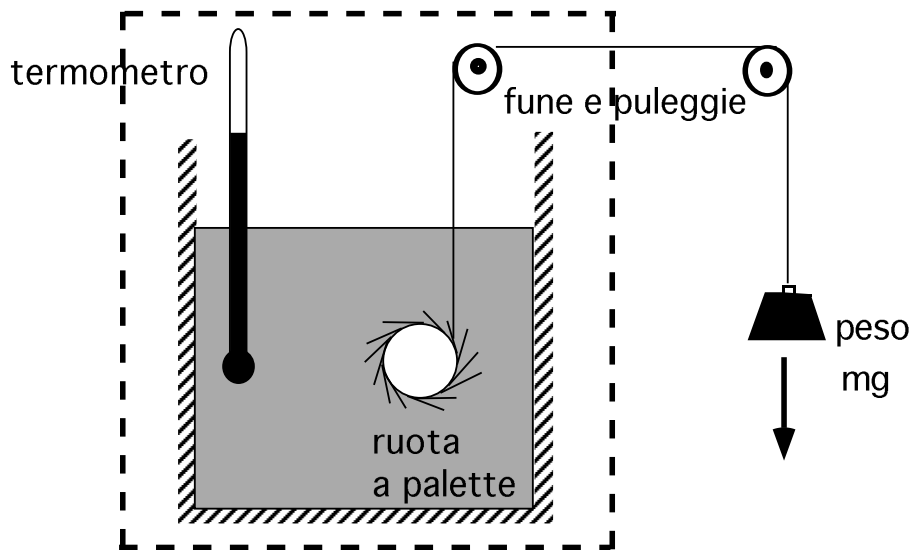


Figura 4: Il sistema A entro la linea tratteggiata è costituito da un recipiente pieno d'acqua, un termometro e una ruota a palette. Il peso cadendo compie lavoro sul sistema.

	Q	L	ΔE
Acqua			
Resistore			
Acqua + Resistore			

13. MISURE DI CALORE La relazione fondamentale (6) che collega l'aumento di energia di un qualsiasi sistema al lavoro fatto e al calore assorbito fornisce la base per la misura di tutte le quantità fisiche che vi compaiono. Il lavoro meccanico o elettrico si può misurare facilmente. Isolando termicamente il sistema si può garantire che $Q = 0$ in modo che la misura della sua energia può essere ridotto alla misura del lavoro. Quando il sistema non è isolato termicamente il calore assorbito può essere determinato tramite la (6) se si fa uso delle informazioni precedentemente ottenute sulla sua energia e si misura qualsiasi lavoro L che può essere fatto su di esso. Il calore Q può essere anche misurato direttamente confrontandolo con la variazione nota di qualche altro sistema che fornisce il calore Q .

Ad esempio, i dispositivi considerati nei problemi 11 e 12 possono essere utilizzati per misurare il *calore specifico* dell'acqua, cioè la quantità di calore Q che deve essere fornita all'unità di massa dell'acqua per variare la sua temperatura di un grado. Nella schematizzazione del problema 12, lo sperimentatore misura: 1) la temperatura iniziale T dell'acqua; 2) l'energia totale erogata dalla batteria nel tempo t , cioè il lavoro fatto dalla batteria sul resistore che, nelle ipotesi fatte, si converte in calore ceduto all'acqua

$$L = Q = \frac{\mathcal{E}^2}{R}t,$$

e 3) la variazione di temperatura ΔT segnata dal termometro. Il rapporto

$$c = \frac{1}{m} \frac{Q}{\Delta T},$$

dove m è la massa dell'acqua, è proprio il calore specifico dell'acqua (nell'intervallo di temperature $[T, T + \Delta T]$).

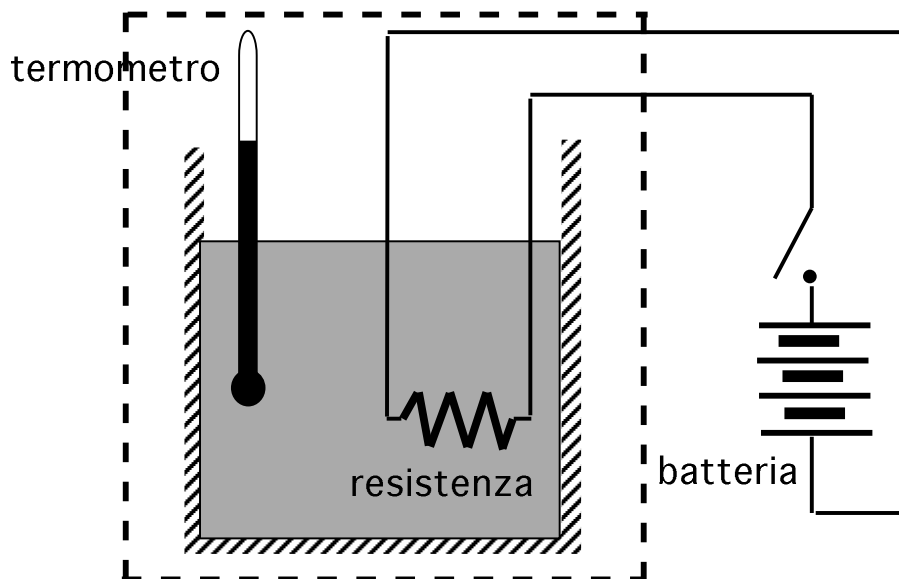


Figura 5: Il sistema entro la linea tratteggiata è costituito da un recipiente pieno d'acqua, un termometro, e un resistore elettrico. È possibile compiere del lavoro su questo sistema per mezzo della batteria.

Poichè il calore assorbito da un corpo dipende dal processo che il corpo subisce nel passare dallo stato iniziale a quello finale, nelle misure dei calori specifici occorre specificare completamente le condizioni sperimentali in cui si opera. Ci sono due casi sperimentalmente rilevanti: il caso in cui il *calore* è assorbito *a volume costante* e il caso in cui negli stati iniziale e finale il corpo è in equilibrio meccanico con l'ambiente esterno, e l'assorbimento avviene a pressione esterna costante; in questo caso si ha un *calore a pressione costante*. Si verifica sperimentalmente che in generale questi calori sono diversi, specialmente per i gas.

Un'altra proprietà calorimetrica importante è il *calore latente*: per cambiare l'equilibrio tra due fasi, per esempio per diminuire di una quantità Δm il ghiaccio in una miscela di acqua e ghiaccio in condizioni normali di pressione, deve essere fornita un calore

$$Q = \lambda \Delta m.$$

λ è detto *calore latente* (per la data transizione di fase). La temperatura del sistema formato da due fasi in equilibrio non varia fin tanto che una delle due fasi è presente.

14. IRREVERSIBILITÀ Quando un sistema ha raggiunto uno stato di equilibrio termodinamico, esso rimane in questo stato a meno che non intervengano agenti esterni che lo allontanino da esso. L'evoluzione temporale verso l'equilibrio è dunque *irreversibile*: il processo che si otterrebbe per inversione del tempo (che si potrebbe osservare in un film girato all'indietro) non si verifica spontaneamente in natura. Ad esempio, se ritorniamo alla nostra bottiglia d'acqua sul tavolo della cucina, per quanto aspettiamo essa non ritorna, *spontaneamente*, alla temperatura che aveva appena l'avevamo tolta dal frigorifero. Ci sono molti esempi di processi irreversibili che portano ad uno stato finale di equilibrio:

- il passaggio di calore da un corpo caldo ad uno freddo fino a che le temperature dei due corpi non si equalizzano;
- la soluzione di una data quantità di zucchero in una data quantità di acqua;
- la diffusione di una sostanza da una soluzione concentrata ad una diluita in modo da realizzare una condizione di concentrazione uniforme (ad esempio del profumo che si diffonde nell'aria);

- lo scaricarsi di un orologio;
- l'auto-smagnetizzazione di un magnete.

Tutti questi processi avvengono spontaneamente in natura. Talvolta, come nel caso nei pianeti del sistema solare, tale avvicinamento ad uno stato finale è estremamente lento, nonostante che la loro energia meccanica venga gradualmente convertita in calore attraverso una incessante azione di attrito. Questi e tutti gli altri processi naturali sono simili sotto l'aspetto che essi portano i vari sistemi verso la condizione di equilibrio finale. Il tempo richiesto da un sistema, che si trova inizialmente lontano dall'equilibrio, per raggiungere lo stato finale di equilibrio, è detto *tempo di rilassamento*. Il tempo di rilassamento dipende dal sistema che si considera e può variare da poche frazioni di secondo a molti milioni di anni.

15. SECONDA LEGGE DELLA TERMODINAMICA Una formulazione euristica della seconda legge della termodinamica è la seguente:

Quando avviene un qualunque processo reale spontaneo i sistemi interessati nel processo si portano in un uno stato finale di equilibrio ed è impossibile trovare un modo per riportare tutti i sistemi interessati nel processo nelle condizioni originali.

Due enunciati importanti (dei padri fondatori della termodinamica) sono i seguenti:

- *Enunciato di Clausius: È impossibile che l'unico risultato di una trasformazione termodinamica sia il passaggio di calore da un corpo ad una data temperatura ad un corpo a temperatura maggiore.*
- *Enunciato di Kelvin-Planck: È impossibile che l'unico risultato di una trasformazione termodinamica sia la produzione di lavoro a spese del calore fornito da un'unica sorgente a temperatura uniforme.*

È importante sottolineare che per quanto il contenuto fisico di questi enunciati possa sembrare differente questi enunciati sono logicamente equivalenti (come può essere dimostrato mediante semplici ragionamenti per assurdo). In effetti questi enunciati mettono in evidenza diversi aspetti dell'irreversibilità dei fenomeni naturali: quello di Clausius l'irreversibilità della propagazione del calore, mentre quello di Kelvin-Planck l'irreversibilità della trasformazione di lavoro in calore.

A partire da ciascuno di questi due enunciati è possibile dimostrare la seguente proposizione:

Esiste una funzione di stato S , detta entropia, che gode della seguente proprietà: per un qualsiasi processo in cui un sistema termicamente isolato passa da uno stato di equilibrio ad un altro l'entropia non può diminuire,

$$\Delta S \geq 0 \quad (7)$$

Viceversa, a partire da questa proposizione è possibile dimostrare sia l'enunciato di Clausius che l'enunciato di Kelvin-Planck. La precedente proposizione costituisce dunque una formulazione indipendente della seconda legge della termodinamica. In particolare, essa implica che la variazione totale di entropia di un sistema e del suo esterno non può mai diminuire: sono realizzabili soltanto quei processi termodinamici per cui

$$\Delta S_{\text{totale}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{esterno}} \geq 0 \quad (8)$$

(Il sistema composto formato da un sistema e da il suo esterno è un sistema isolato, e quindi, in particolare, è termicamente isolato.)

16. **EURISTICA DELLA SECONDA LEGGE** Una maniera per arrivare a comprendere la seconda legge si basa su un argomento che potremmo chiamare della “variabile termodinamica mancante”. Riconsideriamo la nostra acqua fredda che, cedendo calore all’ambiente, diventa tiepida, raggiungendo così uno stato finale di equilibrio termodinamico. Il passaggio a questo stato finale di equilibrio può essere assimilato al moto di una biglia che, fatta scivolare in una ciotola semi-sferica dopo un po’ si ferma nel fondo della ciotola, raggiungendo così uno stato finale di equilibrio meccanico di minima energia potenziale. Se, per analogia, volessimo caratterizzare gli stati di equilibrio termodinamico come stati che minimizzano una qualche variabile fisica, ci renderemmo presto conto che nessuna delle variabili macroscopiche meccaniche può servire allo scopo. Di certo non possiamo servirci dell’energia E , perché l’energia del sistema ACQUA + AMBIENTE resta costante. Dobbiamo concludere che esiste in natura una nuova variabile macroscopica, chiamiamola H , diversa da quelle che abbiamo considerato finora, che ha la proprietà di assumere un valore minimo nel macrostato di equilibrio termodinamico. L’irreversibilità del processo che porta all’acqua tiepida risulta quindi spiegata dalla legge secondo cui il valore di questa nuova variabile per il sistema ACQUA + AMBIENTE non può mai aumentare ma solo diminuire. Questa nuova variabile fu scoperta da Clausius nel 1865 e a questa nuova variabile Clausius diede il nome *contenuto di trasformazione* o *entropia* S . In effetti, l’entropia corrisponde alla variabile H di cui parlavamo prima a meno di un segno, per cui, invece di diminuire e raggiungere un minimo, S deve aumentare e raggiungere un massimo. In altre parole, $H = -S$. Ma il segno della variabile mancante è meramente convenzionale, nient’altro che un accidente storico. La sostanza del ragionamento fatto precedentemente resta inalterata: invece di minimizzare H , i sistemi fisici (isolati) massimizzano S .

Arriviamo così alla seconda legge della termodinamica: ad ogni macrostato di equilibrio termodinamico di un sistema fisico è associata la sua entropia S ; un sistema isolato può passare da uno macrostato ad un altro soltanto se la sua entropia non diminuisce, un fatto che Clausius espresse asserendo che l’entropia dell’universo tende ad un massimo. Clausius fornì inoltre una regola, la stessa che si insegna ancora oggi nei corsi di termodinamica, per calcolare le variazioni di entropia in termini di caratteristiche sperimentalmente determinabili, quali i calori specifici e i coefficienti di dilatazione di una sostanza. La nozione di entropia e la regola di calcolo fornita da Clausius sono la chiave di volta della termodinamica classica.

17. **REGOLA DI CALCOLO PER LA VARIAZIONE DI ENTROPIA DI UNA SORGENTE DI CALORE** Un sistema è detto “sorgente di calore” (o “serbatoio di calore” o “bagno termico” o “termostato”) quando l’interazione termica con altri sistemi non porta ad una variazione sensibile della sua temperatura. In questo caso, la regola di Clausius stabilisce che quando una sorgente di calore alla temperatura T (nella scala Kelvin) assorbe una quantità di calore Q , la sua entropia subisce una variazione

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad (9)$$

18. **MACCHINE TERMICHE** La tendenza naturale dei sistemi fisici ad aumentare la loro entropia può essere incanalata per produrre lavoro utile sfruttando quello che potremmo chiamare il “*principio di compensazione delle entropie*”: *L’entropia di un sistema può diminuire solo se si permette al sistema di interagire con uno o più sistemi ausiliari con un processo che fornisce a questi ultimi almeno una quantità di entropia equivalente.*

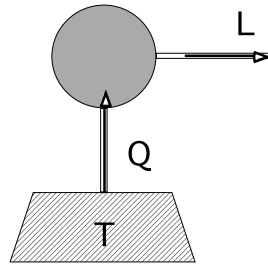
Una macchina è un congegno utilizzato per trasformare parte dell’energia interna di un sistema in lavoro. I meccanismi della macchina \mathcal{M} (che può essere un sistema formato da vari pistoni, cilindri, etc.) dovrebbero rimanere invariati durante il processo. Questo si ottiene facendo in modo che la macchina \mathcal{M} percorra un ciclo di operazioni—trasformazioni—in modo che alla fine ritorni allo stesso stato da cui era partita all’inizio. Quindi si può fare in modo che la macchina lavori con continuità facendole percorrere una successione di questi cicli ripetuti. L’entropia della macchina \mathcal{M} non varia in un ciclo dato che torna al suo stato iniziale. Si suppone semplicemente che la macchina compia lavoro L su una sorgente reversibile di lavoro—variandone un parametro esterno, per esempio, spostando un pistone o sollevando un peso. Allora, *quando la macchina percorre un ciclo*

l'unica variazione di entropia che si verifica è quella associata ai sistemi con cui la macchina interagisce per trasformare parte della loro energia interna in lavoro.

Siano Q_C e Q_F rispettivamente la *quantità totale di calore assorbita* dalla macchina e la *quantità totale di calore ceduta* dalla macchina, e conveniamo di denotare con Q_C e Q_F delle quantità positive. Quindi il lavoro netto prodotto dalla macchina è $L = Q_C - Q_F$. Questo lavoro è positivo se $Q_C > Q_F$. Si definisce *rendimento* della macchina il rapporto tra il lavoro prodotto e il calore assorbito:

$$\eta = \frac{L}{Q_C} = \frac{Q_C - Q_F}{Q_C} = 1 - \frac{Q_F}{Q_C}$$

Il caso più semplice è quello in cui il sistema di cui si vuole trasformare parte dell'energia in lavoro consiste semplicemente in una sorgente di calore ad una certa temperatura T costante. Supponiamo che sia possibile utilizzare la macchina per estrarre in un ciclo una quantità positiva di calore facendo così variare di $-Q$ l'energia della sorgente di calore e che si possa trasformare interamente questo calore in lavoro L . Allora $L = Q$.



Quanto abbiamo appena descritto è una *macchina perfetta* con rendimento $\eta = 1$. La II L.d.T. stabilisce che una macchina perfetta non è realizzabile. Infatti, dato che la sorgente di calore cede in un ciclo una quantità di calore $-Q$, la corrispondente variazione della sua entropia è

$$\Delta S = \frac{-Q}{T}$$

e quindi è negativa. Questa è anche la variazione totale di entropia dell'intero sistema, il che è impossibile. La conclusione a cui arriviamo — che non esiste una macchina con rendimento del 100% — è in effetti l'enunciato di Kelvin-Planck che abbiamo discusso precedentemente.

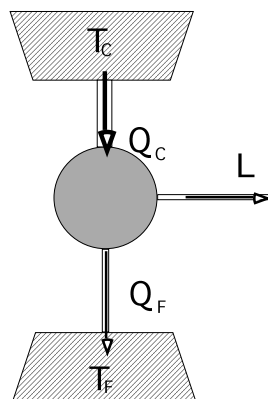
Se vogliamo trasformare parte dell'energia interna di una sorgente di calore in lavoro dobbiamo compensare la diminuzione di entropia della sorgente facendo intervenire qualche altro sistema in modo tale che

$$\Delta S_{\text{totale}} \geq 0$$

La possibilità più semplice è quella di prendere, oltre ad una sorgente calda a temperatura T_C , una sorgente fredda, ad una temperatura $T_F < T_C$, che possa assorbire dalla macchina una quantità di calore Q_F durante un ciclo e quindi possa aumentare la sua entropia di una quantità

$$\Delta S_F = \frac{Q_F}{T_F} > 0$$

La macchina termica può essere così schematizzata:



Poichè nè la macchina nè la sorgente di lavoro subiscono modificazioni la loro variazione di entropia è nulla e quindi la variazione totale di entropia è

$$\Delta S_{\text{totale}} = \Delta S_F + \Delta S_C = \frac{Q_F}{T_F} + \frac{-Q_C}{T_C} \quad (10)$$

La I L.d.T. applicata alla macchina fornisce

$$L = Q_C - Q_F \quad (11)$$

Combinando (10) con (11) per eliminare Q_F otteniamo

$$L = -T_F \Delta S_{\text{totale}} + Q_C \frac{T_C - T_F}{T_C} \quad (12)$$

Stiamo considerando una macchina che interagisce con una sorgente di lavoro, per cui L deve essere positivo (o avere un valore limite pari a zero). Quando $\Delta S_{\text{totale}} = 0$ il lavoro è massimo:

$$L_{\text{max}} = Q_C \frac{T_C - T_F}{T_C}.$$

Questo caso di perfetta compensazione tra le variazioni di entropia delle due sorgenti, corrisponde al caso *ideale* in cui tutti i processi sono *reversibili*; una macchina di questo tipo, cioè una macchina termica reversibile operante tra due sorgenti di calore a temperatura perfissata, è detta *macchina di Carnot*. Il rendimento di una macchina di Carnot è

$$\eta = \frac{L_{\text{max}}}{Q_C} = \frac{T_C - T_F}{T_C} = 1 - \frac{T_F}{T_C} = \eta_{\text{max}}. \quad (13)$$

Questo valore costituisce un limite massimo per il rendimento di tutte le macchine operanti tra le stesse temperature: non esistono macchine termiche, funzionanti tra due sorgenti di calore a temperature T_C e T_F , il cui rendimento sia superiore a quello di una macchina di Carnot funzionante tra le stesse temperature. Questa affermazione è nota come *Teorema di Carnot*. Si noti che la formula (13) per il rendimento di una macchina di Carnot è stata dedotta soltanto sotto l'ipotesi che $\Delta S_{\text{totale}} = 0$; ne segue che *tutte le macchine di Carnot, funzionanti tra le stesse temperature hanno lo stesso rendimento*. Notiamo infine che l'equazione di Carnot

$$\frac{Q_C}{Q_F} = \frac{T_C}{T_F} \quad (14)$$

è una conseguenza immediata dell'equazione (13).

19. PROCESSI BIOLOGICI Abbiamo visto che la tendenza naturale dei sistemi fisici ad aumentare la loro entropia può essere incanalata per produrre lavoro utile, ad esempio per muovere le pale di una turbina. Questo perché l'entropia di un sistema può diminuire (e quindi il sistema può produrre lavoro utile) purché si permetta al sistema di interagire con uno o più sistemi ausiliari con un processo che fornisce a questi ultimi almeno una quantità di entropia equivalente. Questo riguarda non solo le macchine termiche, ma anche i processi biologici che intervengono nella sintesi di macromolecole. Ad esempio, riguarda la sintesi del saccarosio a partire da glucosio e fruttosio, un processo essenziale per gli organismi viventi. Di per sé questo processo comporterebbe una diminuzione dell'entropia dell'universo e quindi non sarebbe realizzabile. Ma in natura questa sintesi si realizza contemporaneamente ad un processo ausiliario (la trasformazione di ATP in ADP), analogo al raffreddamento del vapore nel ciclo di una turbina, che comporta, globalmente, un aumento dell'entropia dell'universo. Le stesse leggi fisiche che regolano la produzione di lavoro utile mediante macchine termiche, cioè le leggi della termodinamica, governano anche il modo in cui la natura riesce a produrre spontaneamente strutture complesse quali quelle presenti negli organismi viventi.

20. GLI ASSIOMI DELLA TERMODINAMICA La termodinamica classica ha una semplice struttura assiomatica. Sono possibili differenti assiomatizzazioni. La seguente ci sembra un buon compromesso tra rigore matematico e semplicità espositiva.

Assioma 1 *Esiste una quantità fisica E , detta energia, che ha le seguenti caratteristiche:*

1. *L'energia di un sistema è additiva rispetto ai sottosistemi che compongono il sistema.*
2. *L'energia di un sistema isolato è costante nel tempo.*

Assioma 2 *Esistono particolari stati di un sistema, detti stati di equilibrio, che sono completamente caratterizzati dall'energia E , dal volume V e dai numeri molari N_1, \dots, N_r dei componenti chimici del sistema.*

Assioma 3 *Esiste una funzione S dello stato di equilibrio di un sistema, cioè*

$$S = S(E, V, N_1, \dots, N_r),$$

detta entropia, che ha le seguenti caratteristiche:

1. *L'entropia di un sistema è additiva rispetto ai sottosistemi che compongono il sistema.*
2. *Nel corso del tempo, l'entropia di un sistema isolato non può diminuire.*
3. *L'entropia è una funzione continua e differenziabile, ed è una funzione monotona crescente dell'energia.*

Assioma 4 *L'entropia di un qualunque sistema si annulla in uno stato per cui*

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} = 0$$

Si osservi che né la temperatura assoluta, né la pressione entrano negli assiomi. In questo schema sono *nozioni derivate*:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_1, \dots, N_r}$$

$$\frac{p}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N_1, \dots, N_r}$$