

30. SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

30.1. Conversioni dell'energia

L'atmosfera si riscalda e si raffredda, e in questo modo dà origine ai venti. L'acqua evapora dal mare e ritorna successivamente sulla superficie della Terra sotto forma di pioggia o di neve. Le zolle della crosta terrestre si muovono e causano terremoti ed eruzioni vulcaniche. È difficile che sulla Terra avvenga qualcosa che non implichi qualche conversione energetica.

Da moltissime generazioni l'uomo costruisce dispositivi per convertire l'energia da una forma in un'altra per vari scopi, e in realtà tali dispositivi venivano costruiti molto tempo prima che venisse coniato il termine «energia». I mulini a vento erano usati in Persia prima del X secolo e furono utilizzati in Europa fino al XVIII secolo. I mulini a vento sfruttano l'energia cinetica del vento per fare ruotare le macine e macinare il grano. Le ruote idrauliche usano l'energia potenziale e l'energia cinetica per macinare i cereali o per segare il legname. Molte fattorie europee e americane usavano pompe azionate dal vento per sollevare l'acqua dai pozzi; in questo caso l'energia cinetica del vento veniva usata per aumentare l'energia potenziale gravitazionale dell'acqua. In una macchina a vapore o in un motore diesel l'energia interna del vapore acqueo o dei gas ad alta temperatura viene usata per compiere lavoro su vari corpi, per esempio per sollevarli o spostarli.

Tutti questi esempi di convertitori di energia hanno una caratteristica in comune: le loro parti mobili compiono un moto periodico (che comprende il moto circolare). Per quale motivo?

Per essere utile un convertitore di energia deve operare con continuità e ciò richiede che il moto si ripeta. Un proiettile nella canna di un fucile viene spinto dai gas ad alta temperatura e lo stesso avviene al pistone nel cilindro del motore di un'automobile. Ma, a differenza del proiettile, il pistone ritorna indietro e inizia un altro ciclo e, a differenza del combustibile che si consuma, il convertitore di energia rimane invariato, ciclo dopo ciclo.

In nessuno dei convertitori di energia che abbiamo citato tutta l'energia che viene fornita al dispositivo si converte nella forma di energia desiderata. Nel mulino ad acqua, l'acqua che effluisce ha ancora una certa quantità di energia cinetica e a causa dell'attrito nelle connessioni viene prodotta una certa quantità di calore. Anche nel motore diesel è presente l'attrito e, ciò che più importa, i gas di scarico caldi trasportano con sé energia interna. Il fatto che l'energia totale si conservi in tutte queste trasformazioni è di scarso interesse pratico, ma ciò che conta è il rapporto fra l'energia trasformata nella forma desiderata e l'energia assorbita; questo rapporto è detto *rendimento* del convertitore di energia. L'energia utile può assumere varie forme e quindi il metodo più semplice per determinarla è misurare il lavoro utile compiuto dal convertitore di energia. Per denotare il rendimento si usa di solito la lettera greca η («eta»):

$$[30.1] \quad \eta = \frac{\text{lavoro compiuto}}{\text{energia assorbita}}.$$

È conveniente che il valore di η sia più vicino possibile a 1 perché l'energia fornita al convertitore deve essere pagata. (Anche in un mulino ad acqua si paga l'energia fornita al dispositivo. Sebbene l'acqua sia gratuita, si deve tenere conto dei costi di costruzione. Se il mulino ha un basso rendimento, si deve costruire un mulino più grande per compiere un dato lavoro.)

In qualsiasi dispositivo con parti mobili è sempre presente l'attrito, perciò ci si può attendere che per i convertitori di energia reali η sia minore di uno, ma che, progettando il dispositivo nel modo migliore possibile, ci si possa avvicinare molto a η uguale a uno. Vedremo in questo capitolo che, anche se l'attrito è trascurabile, il rendimento dei convertitori di energia non può mai superare un certo valore massimo $\eta_{max} < 1$.

Quesiti

30.1. La macchina *A* compie 120 J di lavoro utile quando le vengono forniti 180 J di energia. La macchina *B* compie 70 J di lavoro utile quando le vengono forniti 90 J di energia. Quale delle due macchine ha il rendimento maggiore?

30.2. Hai usato la carrucola illustrata nella Fig. A per sollevare una cassa di 50 kg a una quota di 2.0 m rispetto a quella iniziale. Per sollevare la cassa hai esercitato una forza di 200 N verso il basso sulla fune.

- Quanto è lungo il tratto di fune che hai tirato verso di te per sollevare la cassa di 2.0 m?
- Quanto lavoro hai compiuto sulla fune?
- Quanto lavoro ha compiuto la carrucola sulla fune?
- Qual è il rendimento della carrucola?
- Perché pensi che sia $\eta < 1$?

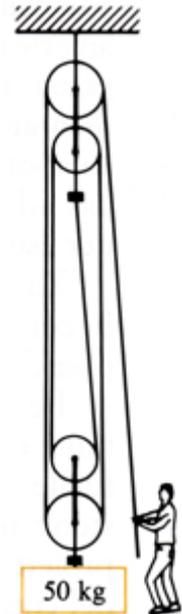


Fig. A

30.2. Trasformazioni reversibili e irreversibili

Il primo principio della termodinamica stabilisce che l'energia si conserva. Tuttavia possiamo costruire nella nostra immaginazione un gran numero di processi termodinamici che in realtà non possono avvenire, anche se in essi l'energia si conserva. Per esempio, quando un corpo freddo ed uno caldo vengono messi a contatto, non può accadere che il corpo caldo diventi più caldo ed il corpo freddo più freddo. Ancora, non succede mai che uno stagno in un caldo giorno d'estate si raffreddi improvvisamente comunicando calore a ciò che lo circonda: eppure questi processi non violano il primo principio della termodinamica. Analogamente esso non pone alcuna restrizione alla possibilità di convertire lavoro in calore o calore in lavoro, imponendo soltanto che l'energia venga conservata nel processo. Tuttavia in pratica, sebbene sia possibile convertire completamente una data quantità di lavoro in calore, non è mai possibile convertire completamente una data quantità di calore in lavoro. Il secondo principio della termodinamica specifica quali processi, che non violano il primo principio, avvengono in natura. Sebbene i concetti contenuti nel secondo principio possano sembrare sottili o astratti, nelle applicazioni essi si rivelano estremamente pratici.

Consideriamo un sistema tipico in equilibrio termodinamico cioè una massa M di un gas (reale) racchiuso in un cilindro, dotato di pistone, di volume V ; il gas abbia una pressione p e una temperatura T . In uno stato di equilibrio le variabili termodinamiche rimangono costanti nel tempo. Supponiamo che il cilindro, le cui pareti sono di un materiale (ideale) isolante termico, ma la cui base è di un materiale (ideale) conduttore di calore, sia posto su un grande termostato mantenuto alla stessa temperatura T , come è mostrato in Fig. 29.27(a). Facciamo ora passare il sistema ad un altro stato di equilibrio in cui la temperatura T è la stessa, ma il volume V è raddoppiato. Fra i molteplici modi in cui ciò si può fare, discuteremo ora due casi estremi.

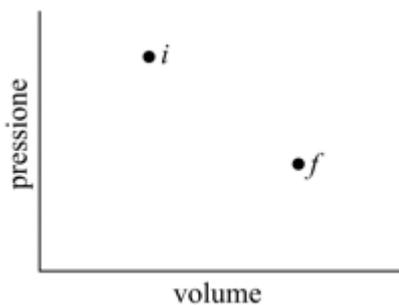


Fig. 30.1. Su un diagramma V - p sono segnati gli stati iniziale e finale di una espansione irreversibile. Gli stati intermedi non sono individuati perché non sono stati di equilibrio

I. Si alza il pistone molto rapidamente, e poi si aspetta che si sia ristabilito l'equilibrio termico con il termostato. Durante questa trasformazione il gas è in regime turbolento; la sua pressione e la sua temperatura non sono ben definite; non si può rappresentare graficamente la trasformazione con una curva continua in un diagramma V - p , perché non si saprebbe quale valore della pressione (o della temperatura) associare a un dato volume. Il sistema passa da uno stato di equilibrio i ad uno stato di equilibrio f attraverso una serie di stati di non equilibrio (Fig. 30.1).

II. Si alza il pistone (supposto senza attrito) con estrema lentezza (in maniera quasi statica), per esempio togliendo pallini di piombo da sopra il pistone, in modo che la pressione, il volume e la temperatura del gas siano, in ogni istante, delle grandezze ben definite. Si tolgono dapprima pochi pallini di piombo dal pistone; ciò farà lievemente aumentare il volume del sistema, e la temperatura

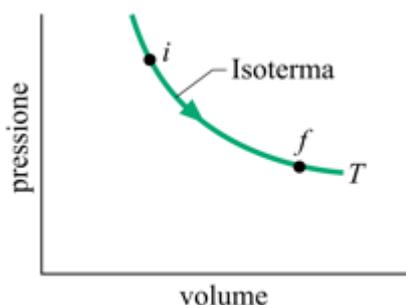


Fig. 30.2. Su un diagramma V - p sono segnati gli stati iniziale e finale di una espansione isoterma reversibile. Sono identificati anche gli stati intermedi che ora sono stati di equilibrio

(trasformazione quasi statica) in cui il sistema attraversa una successione continua di stati di equilibrio che può venire rappresentata graficamente con una curva continua in un diagramma V - p (Fig. 30.2). Durante questa trasformazione una certa quantità di calore Q viene trasferita dal termostato al sistema.

Le trasformazioni del primo tipo sono chiamate *irreversibili* quelle del secondo tipo *reversibili*. Una trasformazione è reversibile quando, per mezzo di una variazione infinitesima nell'ambiente esterno, può essere ripercorsa in senso inverso. Se cioè, nel caso II, si fa muovere lentamente il pistone verso il basso, la pressione esterna sul pistone supera la pressione esercitata su di esso dal gas solo di una quantità infinitesima dp . Se in qualsiasi istante si aumenta di poco la pressione esterna (aggiungendo pochi pallini di piombo), in modo che questa sia superiore alla pressione interna del gas della quantità dp , il gas si comprime, anziché espandersi, e il sistema ripercorre proprio gli stessi stati di equilibrio attraverso i quali era passato. In pratica tutte le trasformazioni sono irreversibili, ma si può giungere arbitrariamente vicino alla reversibilità raffinando opportunamente le tecniche sperimentali. La trasformazione strettamente reversibile è una semplice e utile astrazione che è legata alle trasformazioni reali da una relazione simile a quella fra l'astrazione di gas perfetto e i gas reali.

La trasformazione descritta nel punto II non solo è reversibile, ma anche isoterma, perché si è supposto che la temperatura del gas differisca in ogni istante solo di una quantità infinitesima dT dalla temperatura (costante) del termostato su cui il cilindro è posto.

Si potrebbe anche aumentare il volume *adiabaticamente* togliendo il cilindro dal termostato e ponendolo su un supporto isolante (Fig. 29.28(a)). In una trasformazione adiabatica non entra calore nel sistema e non ne esce. Una trasformazione adiabatica può essere reversibile o irreversibile; la definizione non esclude nessuno dei due casi. In una trasformazione adiabatica reversibile si muove il pistone con estrema lentezza, usando per esempio il metodo di scarico dei pallini di piombo; in una trasformazione adiabatica irreversibile si solleva il pistone rapidamente (come quando si stappa una bottiglia di spumante).

Durante una espansione adiabatica la temperatura del gas diminuisce perché, dal primo principio, essendo $Q = 0$, il lavoro compiuto nello spingere in su il pistone, ricompare come aumento ΔE_{int} dell'energia interna del sistema. Il lavoro L prende valori diversi a seconda della velocità con cui viene alzato il pistone, essendo dato da $L = \int_{V_i}^{V_f} p \cdot dV$ (cioè dall'area sottostante alla curva in un diagramma V - p) solo per trasformazioni reversibili (per le quali p è ben definita). Quindi ΔE_{int} e la corrispondente variazione di temperatura ΔT non sono le stesse per trasformazioni adiabatiche reversibili e irreversibili.

30.3. Il ciclo di Carnot

Consideriamo un sistema (per esempio un gas reale) in uno stato di equilibrio, contenuto in un cilindro chiuso da un pistone. Poiché siamo in grado di variare le condizioni ambientali del sistema, possiamo provocare, a nostro piacere, una grande varietà di trasformazioni. Possiamo lasciar espandere il gas o comprimerlo; possiamo immettere o sottrarre energia ad esso sotto forma di calore; possiamo fare questo ed altro sia irreversibilmente che reversibilmente. Possiamo anche far avvenire una serie di trasformazioni tali che il sistema ritorni al suo stato iniziale di equilibrio; ciò si chiama *ciclo*. Se le trasformazioni che costituiscono un ciclo sono tutte reversibili, esso si dice *ciclo reversibile*.

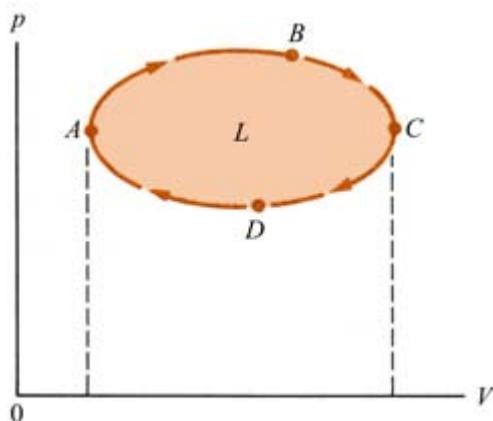


Fig. 30.3. Diagramma V - p di un gas che effettua un ciclo reversibile. L'area ombreggiata L rappresenta il lavoro complessivo fatto dal gas durante il ciclo.

adiabatiche. La sostanza operante, che noi per semplicità immaginiamo essere un gas perfetto, è contenuta in un cilindro con una base conduttrice del calore, mentre le pareti ed il pistone sono isolanti. Inoltre, come parte dell'ambiente esterno, vi è un corpo di capacità termica molto elevata che funziona come termostato e, alla temperatura T_1 , un altro corpo con le stesse funzioni, e quindi di elevata capacità termica, alla temperatura T_2 e due sostegni impermeabili al calore. Il ciclo è mostrato nel diagramma V - p della Fig. 30.4. Il ciclo di Carnot avviene in quattro stadi, come illustrato in Fig. 30.5.

I stadio. Il gas è in uno stato iniziale di equilibrio rappresentato da p_A , V_A , T_1 (A, Figg. 30.4 e 30.5). Il cilindro è posto sul termostato alla temperatura T_1 e si può far espandere il gas molto lentamente sino a p_B , V_B , T_1 (B, Figg. 30.4 e 30.5). Durante tale processo una quantità di calore Q_1 è assorbita dal gas per conduzione attraverso la base. L'espansione è isoterma alla temperatura T_1 e il gas compie lavoro nell'innalzare il pistone ed il suo carico.

II stadio. Il cilindro viene posto su un sostegno isolante e si fa espandere il gas molto lentamente sino a p_C , V_C , T_2 (C, Figg. 30.4 e 30.5). L'espansione è adiabatica poiché il calore non può né entrare né uscire dal sistema. Il gas compie lavoro nell'innalzare il pistone e la sua temperatura si abbassa sino a T_2 .

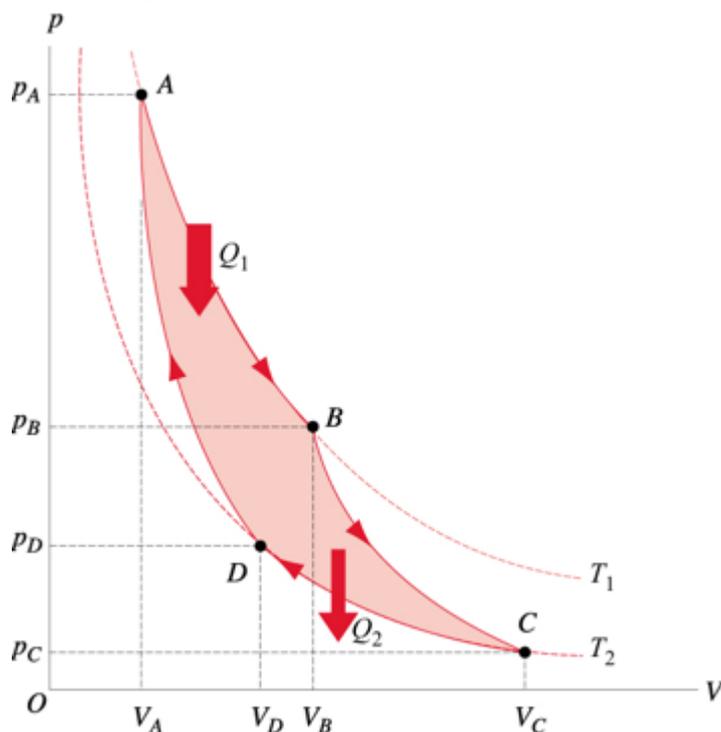


Fig. 30.4. Ciclo di Carnot, illustrato nella Fig. 30.5, disegnato nel diagramma V - p per un gas perfetto.

In Fig. 30.3 è rappresentato un ciclo reversibile su un diagramma V - p . Lungo la curva ABC il sistema si espande e l'area sotto questa curva rappresenta il lavoro fatto dal sistema durante l'espansione. Lungo la curva CDA per cui si ritorna allo stato di partenza, il sistema viene compresso e l'area sotto questa curva rappresenta il lavoro fatto sul sistema durante la compressione. Per conseguenza il lavoro complessivo fatto dal sistema è rappresentato dalla area racchiusa dalla curva ed è positivo. Se il ciclo viene effettuato in senso inverso, cioè, con espansione lungo ADC e con compressione lungo CBA , il lavoro fatto dal sistema sarà uguale a quello precedente però con il segno cambiato.

Un importante ciclo reversibile è il *ciclo di Carnot* introdotto da Sadi Carnot nel 1824. Vedremo più avanti che questo ciclo pone un limite alla possibilità di convertire calore in lavoro. Il sistema è costituito da una «sostanza operante», per esempio un gas e il ciclo è composto da quattro trasformazioni reversibili: due isoterme e due

III stadio. Il cilindro viene posto su un termostato (più freddo) alla temperatura T_2 e il gas viene compresso molto lentamente sino a p_D , V_D , T_2 (D, Figg. 30.4 e 30.5). Durante tale processo una quantità di calore Q_2 viene trasferita dal gas al termostato per conduzione attraverso la base. La compressione è isoterma alla temperatura T_2 e il lavoro è fatto sul gas da parte del pistone e del suo carico.

IV stadio. Il cilindro viene posto su un sostegno isolante e il gas viene compresso molto lentamente sino a raggiungere le condizioni iniziali p_A , V_A , T_1 . La compressione è adiabatica perché poiché il calore non può né entrare né uscire dal sistema. Il lavoro viene fatto sul gas e la temperatura sale sino al valore T_1 .

Il lavoro complessivo fatto dal sistema durante l'intero ciclo è rappresentato dall'area racchiusa dal percorso $ABCD$ della Fig. 30.4. La quantità totale di energia termica ricevuta dal sistema nel ciclo è Q_1+Q_2 , dove Q_1 è il calore assorbito nello stadio I e Q_2 è il calore ceduto nello stadio III. Gli stati iniziale e finale sono gli stessi, cosicché non vi è variazione

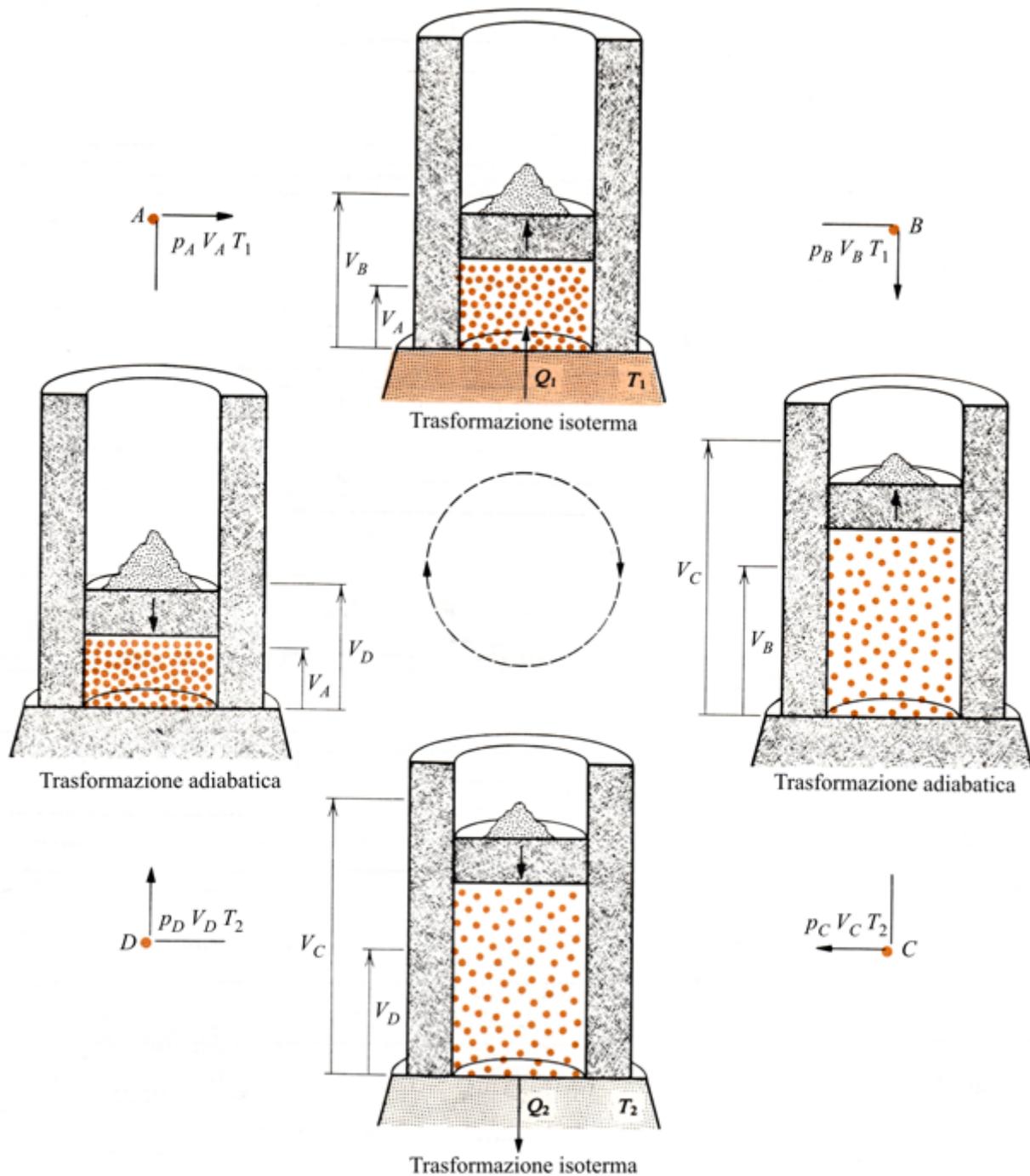


Fig. 30.5. Ciclo di Carnot. I punti A, B, C, e D corrispondono ai punti chiamati nello stesso modo in Fig. 30.4. Le raffigurazioni dell'insieme cilindro-pistone rappresentano delle situazioni intermedie durante le trasformazioni che connettono i successivi punti. La freccia sul pistone indica se si tratta di un'espansione (provocata asportando parte della sabbia) o di una compressione (provocata aggiungendo sabbia).

dell'energia interna del sistema, $\Delta E_{\text{int}} = 0$. Quindi dal primo principio della termodinamica, per un ciclo risulta:

$$[30.2] \quad L = Q_1 + Q_2$$

dove Q_1 e Q_2 sono quantità con il segno. Il risultato del ciclo è che del calore è stato convertito in lavoro. Si può ottenere una qualsivoglia quantità di lavoro ripetendo il ciclo più volte. Quindi il sistema agisce come una *macchina termica*.

Abbiamo usato come sostanza operante un gas perfetto, ma avremmo potuto usare qualunque altra sostanza: in questo caso avremmo ovviamente diagrammi diversi nel piano V - p . Le comuni macchine

termiche usano come sostanza operante vapore o una miscela di combustibile e di aria, o di combustibile e ossigeno.

Si può ottenere calore bruciando un combustibile come la benzina o il carbone, oppure dall'annichilazione di massa in processi di fissione nucleare nei reattori nucleari. Il calore prodotto può essere dissipato attraverso lo scarico o inviato ad un condensatore. Sebbene le macchine termiche reali non operino con cicli reversibili, tuttavia il ciclo di Carnot, che è reversibile, ci dà utili informazioni sul comportamento di una qualunque macchina termica. È particolarmente importante perché, come vedremo, fissa un limite superiore al rendimento dei motori reali e quindi indica un obiettivo da raggiungere.

Ricordando la definizione [30.1] di rendimento, possiamo definire il rendimento di una macchina termica come il rapporto fra il lavoro fatto dalla macchina durante un ciclo ed il calore assorbito dal termostato a temperatura maggiore. Quindi per una macchina termica:

$$[30.3] \quad \eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}.$$

La [30.3] mostra che il rendimento di una macchina termica è minore di uno (<100%) se il calore Q_2 ceduto al termostato a temperatura più bassa non è nullo. L'esperienza mostra che ogni macchina termica restituisce una certa quantità di calore durante il processo ciclico. Questo calore rappresenta la parte del calore assorbito dalla macchina e che non viene convertita in lavoro durante il processo.

Il ciclo di Carnot può iniziare in qualunque punto, come per esempio il punto A in Figg. 30.4 e 30.5, e ogni trasformazione può avvenire in direzione opposta a quella indicata dalle frecce nelle due figure. In tale caso una quantità di calore Q_2 viene assorbita, dal termostato a temperatura inferiore T_2 e una quantità di calore Q_1 viene ceduta al termostato a temperatura più elevata T_1 ; si deve compiere del lavoro sul sistema da parte di un agente esterno. In questo ciclo inverso viene fatto del lavoro sul sistema e viene estratto calore dal termostato a temperatura più bassa. Una qualunque quantità di calore può essere sottratta a questo termostato semplicemente ripetendo più volte il ciclo invertito. Ora il sistema agisce come un *frigorifero* (*frigorifero di Carnot*), trasferendo calore da un corpo a temperatura più bassa (cella frigorifera) a uno a temperatura più elevata (l'ambiente) a patto di fornirgli del lavoro (l'energia elettrica immessa).

30.4. Rendimento di una macchina di Carnot

Facendo riferimento alle Figg. 30.4 e 30.5, dimostreremo ora che il rendimento di una macchina di Carnot che lavora usando un gas perfetto è dato da:

$$[30.4] \quad \eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Lungo l'isoterma AB, la temperatura, e quindi l'energia interna del gas perfetto, rimangono costanti. Dal primo principio della termodinamica risulta quindi che la quantità di calore Q_1 , assorbita dal gas durante l'espansione, deve essere eguale al lavoro L_1 fatto nell'espansione. Ricordando la [29.66] a pag. 378, possiamo perciò scrivere:

$$[30.5] \quad Q_1 = L_1 = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}.$$

Analogamente nella compressione isoterma CD si ha

$$[30.6] \quad Q_2 = L_2 = nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}.$$

Si noti che L_1 e Q_1 sono positivi dato che $V_B > V_A$ mentre L_2 e Q_2 sono negativi perché $V_D < V_C$.

Dividendo la [30.6] per la [30.5], si ottiene:

$$[30.7] \quad \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{\ln(V_D/V_C)}{\ln(V_B/V_A)}.$$

Inoltre, per la espansione isoterma AB si ha:

$$[30.8] \quad p_A V_A = p_B V_B$$

mentre per la compressione isoterma CD si ha:

$$[30.9] \quad p_C V_C = p_D V_D .$$

Analogamente, per la espansione adiabatica BC possiamo scrivere:

$$[30.10] \quad p_B V_B^\gamma = p_C V_C^\gamma$$

mentre per la compressione adiabatica DA :

$$[30.11] \quad p_D V_D^\gamma = p_A V_A^\gamma .$$

Moltiplicando tra loro queste quattro equazioni e eliminando il fattore $p_A p_B p_C p_D$ che appare in ambo i membri, si ottiene:

$$[30.12] \quad V_A V_B^\gamma V_C V_D^\gamma = V_B V_C^\gamma V_D V_A^\gamma$$

da cui

$$[30.13] \quad (V_B V_D)^\gamma = (V_C V_A)^\gamma$$

e infine:

$$[30.14] \quad \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} .$$

Inserendo questo risultato nella [30.7] e ricordando che $\ln(V_D/V_C) = -\ln(V_C/V_D)$ si ottiene:

$$[30.15] \quad \frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1} .$$

Sostituendo la [30.15] nella [30.3], si ottiene per il rendimento della macchina ideale (reversibile) di Carnot proprio la [30.4].

Si noti che il rendimento della macchina di Carnot rappresenta un limite superiore per il rendimento di qualsiasi macchina termica reale che lavori tra le due temperature T_1 e T_2 . Migliore è la macchina termica dal punto di vista meccanico, degli attriti, ecc., e più il suo rendimento effettivo si avvicina a quello massimo teorico espresso dalla [30.4].

30.5. Il secondo principio della termodinamica

Le prime macchine termiche costruite risultarono estremamente inefficienti. Soltanto una piccola frazione del calore prelevato dal termostato a temperatura più elevata veniva convertito in lavoro utile. Anche quando i progetti delle macchine migliorarono, una considerevole frazione del calore assorbito veniva restituita al termostato a temperatura più bassa e non veniva così trasformato in energia meccanica. Rimaneva tuttavia la speranza che fosse possibile progettare una macchina in grado di ricevere calore da una sorgente abbondante, quale l'oceano, e di convertirlo completamente in lavoro utile. In questo caso non sarebbe più stato necessario avere a disposizione una sorgente di calore a temperatura più elevata dell'ambiente circostante bruciando del combustibile (Fig. 30.6 e Fig.30.7). Analogamente si poteva sperare di poter costruire un frigorifero che semplicemente trasferisse calore da un corpo freddo a un corpo caldo senza richiedere lavoro esterno (Fig. 30.8 e Fig. 30.9). Nessuno di questi ambiziosi progetti avrebbe violato il primo principio della termodinamica. La macchina termica avrebbe semplicemente convertito energia termica completamente e direttamente in energia meccanica, senza alterare l'energia totale coinvolta nel processo. Nel frigorifero, l'energia termica sarebbe stata trasferita da un corpo freddo a un corpo caldo senza

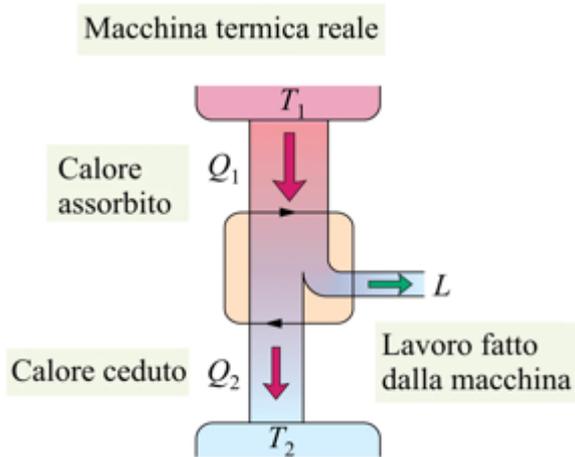


Fig. 30.6. In una macchina termica reale, solo una parte della quantità di calore Q_1 , presa dalla macchina, viene convertita in lavoro utile L ; la quantità di calore restante Q_2 viene restituita all'ambiente esterno.

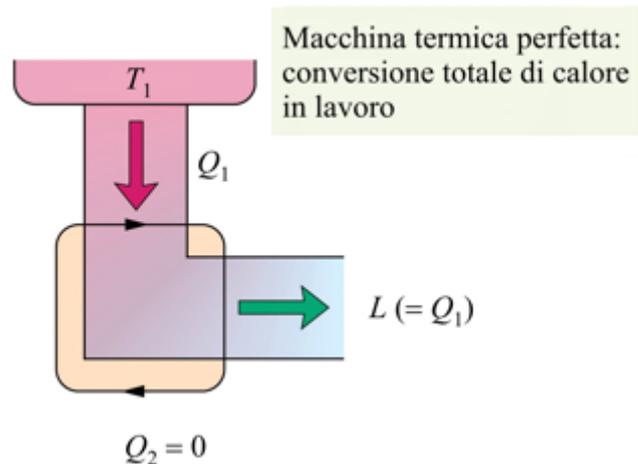


Fig. 30.7. In una macchina termica perfetta, tutto il calore ceduto alla macchina dovrebbe essere convertito in lavoro.

perdita di energia nel processo. Tuttavia nessuno di questi propositi ambiziosi è stato mai raggiunto e vi è ragione di pensare che non lo sarà mai:

Il *secondo principio della termodinamica*, che è una generalizzazione dell'evidenza sperimentale, afferma che tali processi non avvengono. Il secondo principio è formulato in molti modi diversi ciascuno dei quali ne mette in risalto un particolare aspetto, ma tutti sono logicamente equivalenti. Clausius lo formulò nel seguente modo: *È impossibile che una macchina ciclica produca come unico risultato un trasferimento continuo di calore da un corpo ad un altro che si trova a temperatura più elevata*. Questa affermazione impedisce la costruzione del frigorifero a cui si è accennato precedentemente, poiché implica che, per trasferire continuamente del calore da un corpo freddo ad uno caldo, è necessario fornire del lavoro da parte di un agente esterno. Noi sappiamo dall'esperienza che quando due corpi sono a contatto, l'energia termica fluisce dal corpo caldo al corpo freddo. Il secondo principio della termodinamica nega la possibilità che l'energia termica fluisca da un corpo freddo a uno caldo e così determina la direzione del trasferimento di calore. Tale direzione può essere invertita solo a spese di lavoro esterno.

Kelvin (assieme a Planck) formulò il secondo principio nel seguente modo: *È impossibile una trasformazione ciclica il cui unico risultato finale sia di trasformare in lavoro del calore preso a una sorgente che si trova tutta alla stessa temperatura*. Questa affermazione nega la possibilità di costruire la nostra ambiziosa macchina termica, poiché essa implica che non si può produrre lavoro meccanico estraendo calore da un unico termostato, senza restituirne una certa quantità ad un termostato che si trova a temperatura più bassa.

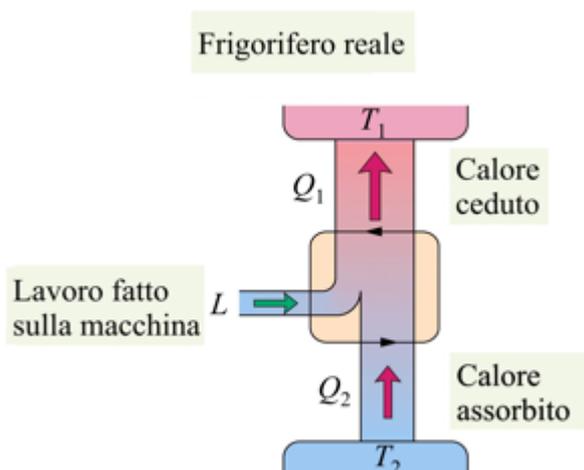


Fig. 30.8. In un refrigeratore reale, è necessario fornire lavoro L per trasferire del calore da un termostato a bassa temperatura a un termostato a alta temperatura.

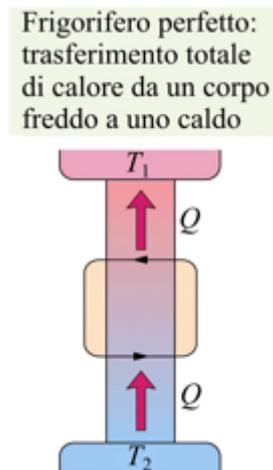


Fig. 30.9. In un refrigeratore perfetto il calore fluirebbe dal termostato a bassa temperatura a quello a alta temperatura senza bisogno di lavoro esterno.

Per mostrare l'equivalenza fra le due formulazioni del secondo principio della termodinamica basta far vedere che, se una delle due formulazioni è falsa, anche l'altra risulta falsa. Supponiamo quindi che il principio di Clausius sia falso, cosicché si possa avere un frigorifero che opera senza bisogno di lavoro esterno. Si potrebbe usare una normale macchina per estrarre calore dal corpo caldo, compiere del lavoro e cedere parte del calore al corpo freddo. Ma connettendo il nostro frigorifero «perfetto» a questa macchina, questo calore verrebbe restituito al corpo caldo senza spesa di lavoro e sarebbe quindi nuovamente utilizzabile da parte della macchina termica. Quindi la combinazione di una macchina ordinaria e di un refrigeratore «perfetto» costituirebbe una macchina termica che viola il principio di Kelvin-Planck. Il ragionamento si può rovesciare. Se il principio di Kelvin-Planck fosse falso, si potrebbe avere una macchina termica che prende calore da una sorgente e lo converte completamente in lavoro. Connettendo questa macchina termica «perfetta» direttamente ad un ordinario frigorifero, potremmo estrarre calore dal corpo caldo, convertirlo completamente in lavoro, usare questo lavoro per far funzionare il frigorifero, estrarre calore dal corpo freddo e restituirlo, insieme al lavoro convertito in calore dal frigorifero, al corpo caldo. Il risultato complessivo sarebbe un trasferimento di calore da un corpo freddo a un corpo caldo senza spesa di lavoro e questo viola il postulato di Clausius.

Il secondo principio della termodinamica mostra che molti processi naturali sono irreversibili. Per esempio, il principio di Clausius nega specificamente la possibilità di invertire il processo di trasferimento di calore da un corpo caldo a uno freddo. Non soltanto esistono processi che non si invertono spontaneamente, ma nessuna combinazione di processi può annullare l'effetto di una trasformazione irreversibile senza causare qualche altra corrispondente modificazione altrove. Nei paragrafi successivi svilupperemo più ampiamente questi concetti e daremo una formulazione quantitativa del secondo principio.

30.6. Il rendimento delle macchine termiche

Carnot fu il primo che formulò una trattazione scientifica delle macchine termiche. Nel 1824 pubblicò *Riflessioni sulla potenza motrice del calore*. A quel tempo la macchina a vapore era comunemente usata nell'industria. Carnot scrisse:

«Malgrado l'attività di ogni sorta spesa nella macchina a vapore e malgrado la perfezione raggiunta nella sua costruzione, la sua teoria è ben poco avanzata...

La produzione del moto in una macchina a vapore è sempre accompagnata da una circostanza che dovrebbe essere particolarmente osservata. Questa circostanza è il passaggio di calorico da un corpo in cui la temperatura è più elevata ad un altro in cui è più bassa...

La potenza motrice del calore è indipendente dagli agenti impiegati per svilupparlo; essa è determinata dalla temperatura dei corpi fra i quali avviene, come risultato finale, il trasferimento di calorico».

Quindi Carnot fissò l'attenzione sul fatto che la differenza di temperatura era la reale sorgente di potenza motrice, che il trasferimento di calore giocava un ruolo significativo e che la scelta di una particolare sostanza per produrre calore non era importante da un punto di vista teorico.

Carnot giunse a un notevole punto, se si pensa che nel 1824 non erano noti l'equivalente meccanico del calore ed il principio di conservazione dell'energia.

In alcuni degli ultimi suoi scritti, pubblicati postumi nel 1872, appare chiaro che Carnot aveva previsto il principio di conservazione dell'energia ed aveva eseguito un'accurata determinazione dell'equivalente meccanico del calore. Egli aveva progettato un programma di ricerca che includeva tutti i più importanti sviluppi in questo campo compiuti da altri ricercatori durante i decenni seguenti. Tuttavia egli morì durante un'epidemia di colera nel 1832 all'età di 36 anni, lasciando ad altri il compimento della sua opera. Fu William Thomson (più tardi Lord Kelvin) che modificò i ragionamenti di Carnot per metterli in accordo con la teoria meccanica del calore e che, assieme a Clausius, sviluppò con successo la scienza della termodinamica.

Carnot sviluppò il concetto di macchina reversibile e di ciclo reversibile, che prende appunto il nome da lui. A questo proposito egli stabilì un importante teorema: *Il rendimento di tutte le macchine reversibili che operano fra due stesse temperature è il medesimo e nessuna macchina irreversibile che lavori fra le stesse temperature può avere un rendimento maggiore*. Clausius e Kelvin mostrarono che questo teorema era una conseguenza necessaria del secondo principio della termodinamica. Si noti che nulla è detto circa la sostanza operante, cosicché il rendimento di una macchina reversibile è indipendente da tale sostanza e dipende soltanto dalle temperature dei termostati. Inoltre una macchina reversibile opera con il massimo rendimento possibile fra queste due temperature. Segue la dimostrazione di questo teorema.

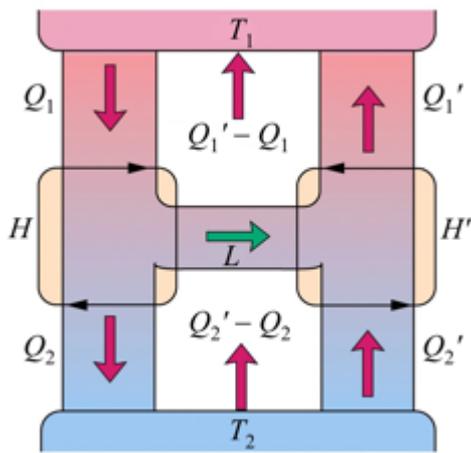


Fig. 30.10. Dimostrazione del teorema di Carnot.

Indichiamo con H e H' due macchine reversibili (Fig. 30.10). Esse operino fra le temperature T_1 e T_2 , con $T_1 > T_2$. H e H' possono differire sia per la sostanza operante, sia per la pressione iniziale di questa, sia ancora per l'ampiezza dell'espansione. Stabiliamo che H lavori in modo diretto, ed H' in modo inverso (come macchina frigorifera).

La macchina H , che lavora in modo diretto, riceve la quantità di calore Q_1 alla temperatura T_1 e cede la quantità di calore Q_2 alla temperatura T_2 . La macchina H' , che opera in modo inverso (refrigeratore), cede la quantità di calore Q_1' alla temperatura T_1 e riceve la quantità di calore Q_2' alla temperatura T_2 . Colleghiamo ora le macchine meccanicamente e regoliamo la corsa del pistone in modo che il lavoro compiuto in ogni ciclo da H sia proprio sufficiente per permettere ad H' di funzionare.

Supponiamo, per assurdo, che il rendimento η di H sia maggiore del rendimento η' di H' e cioè $\eta > \eta'$. Allora

$$[30.16] \quad \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} > \frac{Q_1' + Q_2'}{Q_1'}$$

Poiché il lavoro fatto per ogni ciclo da una macchina eguaglia il lavoro fatto per ogni ciclo dall'altra macchina ($L = L'$):

$$[30.17] \quad Q_1 + Q_2 = Q_1' + Q_2'$$

Confrontando la [30.17] con la [30.16], vediamo che (essendo $Q_1 + Q_2 = Q_1' + Q_2' > 0$)

$$[30.18] \quad \frac{1}{Q_1} > \frac{1}{Q_1'}$$

ovvero

$$[30.19] \quad Q_1 < Q_1'$$

Quindi (dall'eguaglianza del lavoro svolto dalle due macchine):

$$[30.20] \quad Q_2 > Q_2'$$

Così la sorgente calda riceve la quantità di calore $Q_1' - Q_1$ (positiva) e la sorgente fredda cede la quantità di calore $Q_2' - Q_2$ (positiva). Ma nessun lavoro è stato fatto durante il processo dal sistema $H+H'$, cosicché abbiamo trasferito del calore da una sorgente fredda ad una calda senza compiere del lavoro, realizzando così un frigorifero perfetto; e, questo, in contraddizione diretta con la formulazione di Clausius del secondo principio della termodinamica. Quindi concludiamo che η non può essere maggiore di η' . Analogamente, invertendo le macchine, possiamo usare lo stesso ragionamento per provare che η' non può essere maggiore di η . Quindi

$$[30.21] \quad \eta = \eta',$$

il che prova la prima parte del teorema di Carnot.

Supponiamo ora che H sia una macchina irreversibile. Allora con lo stesso procedimento possiamo provare che η_{irr} , non può essere più grande di η' . Ma H , essendo irreversibile, non può essere invertita, cosicché non è possibile provare che η' non può essere maggiore di η_{irr} . Conseguentemente η_{irr} è o uguale o minore di η' . Poiché $\eta' = \eta = \eta_{\text{rev}}$, abbiamo:

$$[30.22] \quad \eta_{\text{irr}} \leq \eta_{\text{rev}},$$

e questo prova la seconda parte del teorema di Carnot.

Quesiti

- 30.3.** Una turbina a vapore in una centrale elettrica produce 650 MW di potenza utilizzabile. Il motore che aziona la pompa richiede 22.5 MW. Qual è la percentuale di potenza utilizzabile che viene consumata dalla pompa?
- 30.4.** Una macchina a vapore riceve calore da una caldaia a 200 °C (15.5×10^5 Pa di pressione) e lo cede direttamente all'aria a 100 °C (0.96×10^5 Pa di pressione). Quale è il rendimento massimo possibile?
- 30.5.** La Fig. B è un diagramma in scala delle trasmissioni di energia in una turbina a vapore reale (non idealizzata).

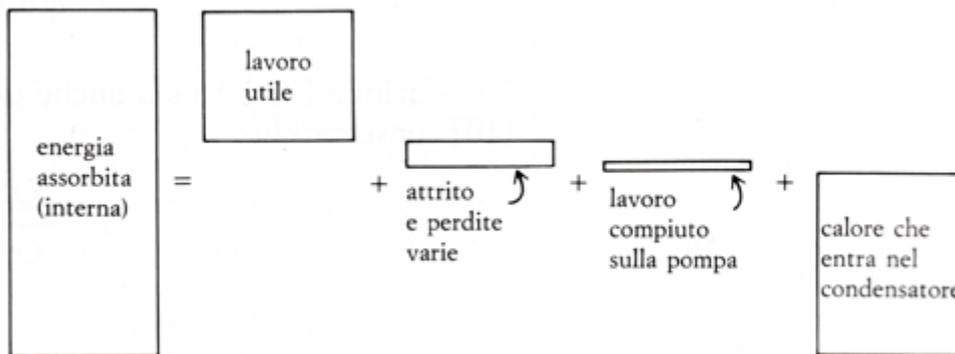


Fig. B

- (a) Qual è il rendimento di questa turbina?
- (b) Qual è la percentuale dell'energia assorbita che va perduta per attrito e altre perdite?
- (c) Qual è la percentuale dell'energia assorbita che viene utilizzata dalla pompa?
- (d) Qual è la percentuale dell'energia assorbita che entra nel condensatore?
- (e) Calcolate il rendimento della turbina usando la [30.3]. Confrontate il risultato con quello trovato nel punto (a).
- 30.6.** In base alla risposta data al punto (a) del quesito precedente, che cosa siete in grado di dire del rapporto T_2/T_1 ?
- 30.7.** In una centrale elettrica ideale il vapore acqueo esce dalla caldaia a una temperatura di 537 °C ed entra nel condensatore a una temperatura di 37 °C. Qual è il rendimento massimo in queste condizioni? (Il rendimento reale della turbina è pari al 42 %.)
- 30.8.** Il motore di un convertitore termoelettrico funzionerà quando entrambi i lati sono immersi in acqua in ebollizione? Spiegare.

30.7. Entropia - Trasformazioni reversibili

Il principio zero della termodinamica^(*) è legato al concetto di temperatura T mentre il primo principio è legato al concetto di energia interna E_{int} . In questo paragrafo e nel successivo mostriamo che il secondo principio della termodinamica è legato ad una variabile termodinamica detta *entropia*, e che si può formulare quantitativamente il secondo principio in termini di questa variabile. Consideriamo, come punto di partenza, un ciclo di Carnot. Dalla [30.15] si ricava:

$$[30.23] \quad \frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2}.$$

^(*) Sia A un oggetto che al tatto, sembra freddo e B un altro che sembra caldo; se questi due oggetti vengono posti in contatto. Dopo un tempo sufficientemente lungo sia A che B daranno origine alla stessa sensazione termica. Si dirà allora che A e B sono in equilibrio termico. Si può in generale dire che «due corpi sono in equilibrio termico» quando, ove fossero messi a contatto, si otterrebbe un sistema in equilibrio termico. Per verificare dal punto di vista logico e operativo l'esistenza di equilibrio termico fra due corpi, se ne può usare un terzo come termometro. Questa operazione si basa sul seguente postulato, detto *Principio Zero della Termodinamica*: se A e B sono entrambi in equilibrio termico con un terzo corpo C («il termometro»), allora lo sono anche tra loro.

Ricordando che le grandezze Q devono essere considerate algebriche e cioè il calore è positivo quando entra nel sistema mentre è negativo quando esce dal sistema, possiamo riscrivere la [30.23] nel modo seguente:

$$[30.24] \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

La [30.24] stabilisce che per un ciclo di Carnot la somma delle quantità algebriche Q/T è nulla.

Affermiamo inoltre che ogni ciclo reversibile, entro un'approssimazione buona quanto si vuole, è equivalente ad un insieme di cicli di Carnot. In Fig. 30.11(a) è rappresentato un arbitrario ciclo reversibile sovrapposto ad una famiglia di isoterme. Si può approssimare il ciclo reale unendo le isoterme con delle adiabatiche opportunamente scelte (Fig. 30.11(b)), formando così un insieme di cicli di Carnot. Ci si può rendere conto che il percorrere i singoli cicli di Carnot in Fig. 30.11(b) è esattamente equivalente, in termini di calore trasferito e di lavoro compiuto, al percorrere la successione frastagliata di isoterme ed adiabatiche che approssimano il ciclo reale. Ciò accade perché i cicli di Carnot contigui hanno in comune un'isoterma che, nei due cicli, viene percorsa in senso inverso, così che nella regione di sovrapposizione gli effetti si annullano a vicenda, per quanto riguarda calore trasferito e lavoro compiuto. Se si rende abbastanza piccolo l'intervallo di temperatura fra le isoterme di Fig. 30.11(b), si può ottenere un'approssimazione buona quanto si vuole del ciclo reale con una successione alternata di isoterme e adiabatiche.

Possiamo allora scrivere, per la successione isoterme-adiabatiche di Fig. 30.11(b),

$$[30.25] \quad \sum \frac{Q}{T} = 0$$

oppure, nel limite di differenze infinitesime di temperatura fra le isoterme di Fig. 30.11(b)

$$[30.26] \quad \oint \frac{dQ}{T} = 0$$

dove il simbolo \oint indica che l'integrale va esteso a tutto il ciclo, iniziando e finendo in un punto arbitrario del ciclo.

Quando l'integrale di una grandezza esteso ad un percorso chiuso è nullo, si dice che tale grandezza è una *variabile di stato* cioè ha un valore che è caratteristico solo dello stato del sistema, indipendentemente dal modo in cui il sistema ha raggiunto tale stato. Nel nostro caso chiamiamo tale variabile l'*entropia* S e,

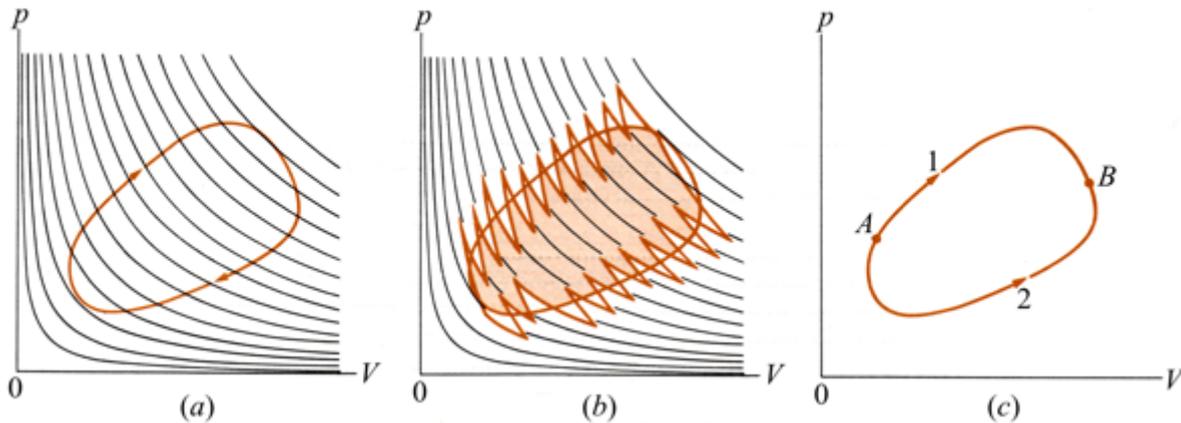


Fig. 30.11. (a) Ciclo reversibile sovrapposto ad una famiglia di isoterme. (b) Le isoterme sono collegate da adiabatiche, in modo da formare un insieme di cicli di Carnot che approssima il ciclo dato. (c) A e B sono due punti arbitrari sul ciclo, e 1 e 2 sono due percorsi reversibili che li collegano.

dalla [30.26], abbiamo:

$$[30.27] \quad dS = \frac{dQ}{T}$$

e

$$[30.28] \quad \oint dS = 0$$

Dalla [30.27] si vede che l'entropia ha le dimensioni di un calore (un'energia) diviso una temperatura per cui nel S.I. l'entropia si misura in J/K.

L'energia potenziale gravitazionale U_g , l'energia interna E_{int} , la pressione p e la temperatura T sono altre variabili di stato e per esse valgono equazioni del tipo $\oint dX = 0$, dove a X si sostituisce nei vari casi il simbolo appropriato. Il calore Q ed il lavoro L non sono variabili di stato, e, in generale, $\oint dQ \neq 0$ e $\oint dL \neq 0$, come si può facilmente dimostrare per il caso particolare del ciclo di Carnot.

Secondo quanto si è detto nel paragrafo 27.1 a pag. 316, la proprietà di una variabile di stato espressa dalla relazione $\oint dX = 0$ può anche venire espressa dicendo che l'integrale $\int dX$ calcolato fra due qualsiasi stati di equilibrio ha lo stesso valore per qualsiasi percorso (reversibile) che congiunge i due stati. Dimostriamo tale affermazione per la variabile di stato entropia. Facendo riferimento alla Fig. 30.11(c), possiamo riscrivere la [30.28] nella forma

$$[30.29] \quad \int_1^B dS + \int_2^A dS = 0$$

dove A e B rappresentano punti arbitrari, e 1 e 2 stanno a indicare i percorsi che collegano questi punti. Poiché il ciclo è reversibile, si può scrivere la [30.29] come:

$$[30.30] \quad \int_1^B dS - \int_2^A dS = 0$$

e cioè

$$[30.31] \quad \int_1^B dS = \int_2^A dS$$

Quest'ultima eguaglianza ci dice che la quantità, $\int_A^B dS$, calcolata fra due stati qualsiasi di equilibrio del sistema, come A e B , è indipendente dal percorso che congiunge tali stati, dato che i percorsi 1 e 2 sono stati scelti arbitrariamente (metodo SCN del paragrafo 27.1).

La variazione di entropia fra lo stato A e lo stato B di Fig. 30.11(c) è dunque:

$$[30.32] \quad \Delta S = S_B - S_A = \int_A^B dS = \int_A^B \frac{dQ}{T} \quad (\text{trasformazione reversibile})$$

dove l'integrale è calcolato lungo un qualsiasi cammino reversibile che congiunge questi due stati.

30.8. Entropia - Trasformazioni irreversibili

Nel paragrafo precedente abbiamo parlato solo di trasformazioni reversibili. L'entropia però, come ogni altra variabile di stato, dipende solo dallo stato del sistema e quindi dobbiamo saper calcolare la variazione di entropia per una trasformazione irreversibile, purché gli stati iniziale e finale di tale trasformazione siano stati di equilibrio. Consideriamo due esempi.

1. Espansione libera. Supponiamo che, come nel paragrafo 29.19 (Fig. 29.29), un gas raddoppi il suo volume espandendosi in un recipiente vuoto. Dato che non si compie nessun lavoro contro il vuoto, $L = 0$ ed essendo il gas racchiuso fra pareti isolanti, $Q = 0$. Allora, per il primo principio della termodinamica:

$$[30.33] \quad \Delta E_{\text{int}} = 0$$

Se il gas è un gas perfetto, E_{int} dipende solo dalla temperatura e non dalla pressione o dal volume, cosicché dalla [30.33] si deduce $\Delta T = 0$ e quindi

$$[30.34] \quad T_f = T_i$$

L'espansione libera è certamente irreversibile perché, dopo che si è aperto il rubinetto della Fig. 29.29, si perde il controllo dell'ambiente interno. Fra gli stati iniziale e finale vi è una differenza di entropia

$\Delta S = S_f - S_i$, ma non possiamo calcolarla in base alla [30.32] perché questa è valida solo per percorsi reversibili. Se tentassimo di usare questa equazione ci troveremmo immediatamente davanti ad una difficoltà, perché per l'espansione libera $Q = 0$ e, inoltre, non sapremmo come assegnare valori significativi di T agli stati intermedi, che non sono stati di equilibrio.

Allora, come calcoliamo $S_f - S_i$ per un'espansione libera? Si può trovare un percorso reversibile (un qualunque percorso reversibile) che colleghi gli stati i e f e calcolare la variazione di entropia lungo questo percorso. Nel caso dell'espansione libera una trasformazione reversibile conveniente (nell'ipotesi di un gas perfetto) è un'espansione isoterma da V_i a $V_f (= 2V_i)$; questa corrisponde all'espansione isoterma che porta dal punto A al punto B del ciclo di Carnot in Fig. 30.4. Questa trasformazione porta ad un insieme di operazioni del tutto diverse da quelle che riguardano l'espansione libera, ed ha in comune con essa solamente il fatto di collegare gli stessi stati di equilibrio i ed f . Dalla [30.32] si ricava:

$$\begin{aligned}
 \Delta S = S_f - S_i &= \int_i^f dS = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \int_i^f \frac{dL}{T} = \\
 [30.35] \quad &= \int_i^f \frac{pdV}{T} = \int_i^f \frac{nRT}{T} \cdot \frac{dV}{V} = nR \int_i^f \frac{dV}{V} = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = nR \ln(2)
 \end{aligned}$$

Questa è una quantità positiva, quindi durante questa trasformazione adiabatica irreversibile l'entropia del sistema aumenta. Osserviamo che l'espansione libera è un processo che in natura avviene spontaneamente. È impossibile immaginare il processo opposto, cioè una compressione libera, nel quale il gas spontaneamente va ad occupare solo una parte del volume a sua disposizione. Ogni nostra esperienza ci dice che il primo processo è inevitabile, mentre il secondo è virtualmente impensabile.

2. Trasferimento irreversibile del calore. Come secondo esempio consideriamo due corpi uguali sotto ogni aspetto, ma che si trovino l'uno a temperatura T_1 , l'altro a temperatura T_2 , con $T_1 > T_2$. Se mettiamo i due oggetti a contatto in una scatola con pareti isolanti, essi raggiungeranno infine una temperatura T_m ,

compresa fra T_1 e T_2 , (Fig. 30.12). Come nel caso dell'espansione libera, il processo è irreversibile perché, dopo che si sono messi i due corpi nella scatola si perde il controllo dell'ambiente interno. Come nel caso dell'espansione libera inoltre questo processo (irreversibile) è anche adiabatico, perché durante il processo stesso non entra calore nel sistema e non ne esce.

Per calcolare la variazione dell'entropia del sistema durante questo processo si deve anche in questo caso trovare una trasformazione reversibile che colleghi stessi stati iniziale e finale e calcolare la variazione di entropia del sistema applicando la [30.32] a tale trasformazione. Ciò si può fare se si immagina di avere a disposizione un termostato di grande capacità termica di cui si può regolare la temperatura T , per esempio girando una manopola. Si regola dapprima la temperatura del termostato ad un valore T_1 , e si pone a contatto col termostato il primo oggetto (più caldo) poi lentamente (reversibilmente) si abbassa la temperatura del termostato da T_1 a T_m , estraendo in tal modo calore dal corpo caldo. Durante questo processo l'entropia del corpo caldo diminuisce della quantità:

$$[30.36] \quad \Delta S_1 = -\frac{|Q|}{T_{1,m}}$$

dove $T_{1,m}$ è un'opportuna temperatura fra T_1 e T_m , e Q è il calore sottratto (Fig. 30.12).

Si regola poi il termostato alla temperatura T_2 , lo si pone a contatto col secondo oggetto (più freddo), e quindi lentamente (reversibilmente) si innalza la temperatura del

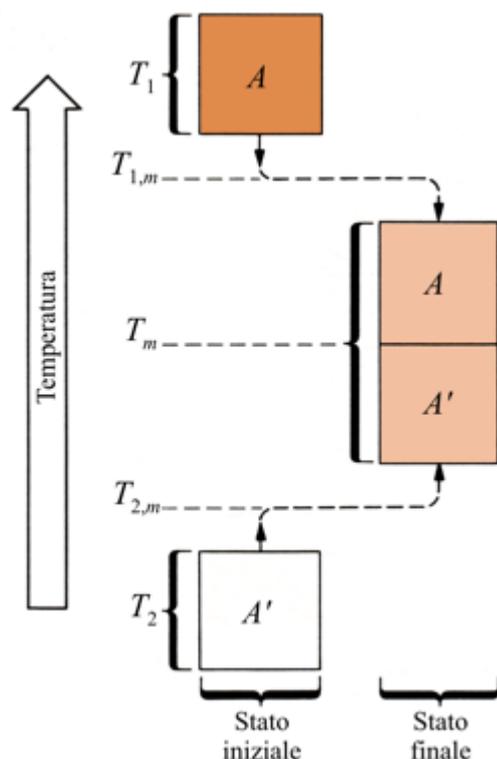


Fig. 30.12. Due corpi identici con diverse temperature iniziali sono posti a contatto termico e raggiungono uno stato di equilibrio ad una temperatura comune T_m , intermedia fra T_1 e T_2 . L'entropia del sistema aumenta durante questo processo irreversibile.

termostato da T_2 a T_m , fornendo, nel far ciò, calore al corpo freddo. Durante questo processo l'entropia del corpo freddo aumenta della quantità:

$$[30.37] \quad \Delta S_2 = + \frac{|Q|}{T_{2,m}}$$

dove $T_{2,m}$ è un'opportuna temperatura fra T_2 e T_m e Q è il calore fornito (Fig. 30.12). Il calore Q assorbito dal corpo freddo è uguale, a parte il segno, al calore Q ceduto dal corpo caldo.

I due corpi si trovano a questo punto alla stessa temperatura T_m e il sistema, che è costituito da questi due corpi si trova nel suo stato finale di equilibrio. La variazione di entropia per tutto il sistema è:

$$[30.38] \quad \Delta S = S_f - S_i = \Delta S_1 + \Delta S_2 = - \frac{|Q|}{T_{1,m}} + \frac{|Q|}{T_{2,m}}$$

Poiché $T_{1,m} > T_{2,m}$ (Fig. 30.12) risulta $S_f > S_i$. Come nel caso dell'espansione libera, anche in questa trasformazione adiabatica irreversibile l'entropia del sistema è aumentata.

Notiamo che, analogamente all'espansione libera, la conduzione di calore sopra descritta, è un processo spontaneo. È realisticamente impossibile immaginare il processo opposto nel quale, ad esempio, in una sbarra metallica in equilibrio con l'ambiente spontaneamente un'estremità si raffreddi e l'altra si riscaldi. Ancora una volta la natura sceglie inequivocabilmente una ben determinata direzione e non l'opposta per i processi spontanei.

In tutti questi esempi dobbiamo stare attenti a mantenere distinte la trasformazione reale irreversibile (espansione libera e conduzione di calore) e la trasformazione reversibile che abbiamo introdotto solo per poter calcolare la variazione di entropia nella trasformazione reale. Si può scegliere una qualunque trasformazione reversibile, purché colleghi gli stessi stati estremi della trasformazione reale; ogni trasformazione reversibile darà sempre la stessa variazione di entropia, dato che questa dipende solo dagli stati iniziale e finale, e non dalla trasformazione che li collega, sia questa reversibile oppure irreversibile.

30.9. L'entropia e il secondo principio

Siamo ora in grado di formulare il secondo principio della termodinamica in termini dell'entropia. Poiché questo principio rappresenta una generalizzazione dell'evidenza sperimentale, non possiamo dimostrarlo, ma possiamo solamente enunciarlo e dimostrare che tale enunciato è in accordo con l'esperienza ed è equivalente alle altre formulazioni del secondo principio che sono già state date precedentemente. Ciò premesso, formuliamo dunque il secondo principio della termodinamica: *Una trasformazione che inizia e termina in stati di equilibrio si svolge sempre in una direzione tale da causare un aumento dell'entropia dell'insieme sistema più ambiente esterno.*

Le due esperienze del paragrafo precedente (espansione libera e conduzione del calore) sono conformi al secondo principio: in ciascuna di tali trasformazioni irreversibili l'entropia del sistema è aumentata. Si noti che in entrambi i casi l'entropia dell'ambiente rimane invariata perché, essendosi svolte le due trasformazioni in contenitori adiabatici, non vi è stato scambio di calore con l'ambiente esterno. Quindi, in accordo col presente enunciato del secondo principio, l'entropia dell'insieme sistema più ambiente è aumentata per ciascuna di tali trasformazioni (naturali).

Il secondo principio, come è espresso nella presente formulazione, si applica solo alle trasformazioni irreversibili, perché solo queste hanno una «direzione naturale». In effetti il maggior interesse del secondo principio sta nel comprendere la direzione naturale di tali trasformazioni. Le trasformazioni reversibili possono procedere nell'una o nell'altra direzione, e *per le trasformazioni reversibili l'entropia dell'insieme sistema più ambiente rimane invariata*. Ciò avviene perché, se il calore dQ è trasferito dall'ambiente al sistema l'entropia dell'ambiente diminuisce di dQ/T , mentre quella del sistema aumenta di dQ/T e quindi la variazione complessiva per l'insieme sistema più ambiente è nulla. Il fatto che la trasformazione sia reversibile significa che, quando avviene il trasferimento di calore, la temperatura dell'ambiente e quella del sistema possono differire solo di una quantità infinitesima dT . Ciò è in netto contrasto con la situazione del problema della conduzione del calore (irreversibile) del precedente paragrafo, dove la differenza di temperatura fra i due corpi messi a contatto è grande.

Un altro tipo di processi di particolare interesse sono le trasformazioni adiabatiche (reversibili o irreversibili); esse non implicano scambi di calore con l'ambiente, così che l'unica variazione di entropia

possibile è quella del sistema. Dalla nostra formulazione del secondo principio e da quanto abbiamo detto nel paragrafo precedente riguardo le trasformazioni reversibili, concludiamo che:

$$[30.39] \quad \Delta S = 0 \quad \text{o} \quad S_f = S_i \quad (\text{trasformazione adiabatica reversibile})$$

e

$$[30.40] \quad \Delta S > 0 \quad \text{o} \quad S_f > S_i \quad (\text{trasformazione adiabatica irreversibile})$$

dove S_f e S_i rappresentano l'entropia finale e iniziale del sistema.

La nostra formulazione del secondo principio è conforme alla formulazione di Clausius (pag. 399) che afferma che non esiste un refrigeratore «perfetto» (Fig. 30.9). Se esso esistesse, l'entropia del contenitore a temperatura inferiore diminuirebbe di Q/T_2 ; quella del contenitore a temperatura superiore aumenterebbe di Q/T_1 ; quella del sistema rimarrebbe invariata perché il sistema percorre un ciclo, ritornando al punto di partenza. Quindi la variazione totale di entropia del sistema e dell'ambiente sarebbe negativa. Ciò è in disaccordo con l'enunciato che abbiamo qui dato del secondo principio e, se vogliamo ritenere valido tale enunciato; dobbiamo concludere (con Kelvin) che non esiste una macchina termica «perfetta».

Quesiti

-
- 30.9.** (a) Una palla di stucco di 0.50 kg colpisce un muro alla velocità di 3.0 m/s rimanendovi attaccata. La temperatura della palla e del muro è 20°C. Qual è la variazione di entropia? [Il calore specifico dello stucco è circa 1×10^3 J/(kg·°C).]
 (b) Sono necessari 340 J per trasformare 1 g di ghiaccio in acqua a 0°C. Qual è la variazione dell'entropia del ghiaccio in questa trasformazione?
 (c) Confrontate la risposta al punto (b) con la risposta al punto (a).
- 30.10.** Quando un corpo si raffredda, la sua entropia diminuisce. Questo fatto viola il secondo principio della termodinamica?
- 30.11.** (a) Quanto calore si libererebbe se la temperatura di uno strato di acqua di mare delle dimensioni di 10^3 km \times 10^3 km \times 10 m diminuisse di 1°C?
 (b) Supponete che questa energia sia prodotta da una centrale elettrica di 10^9 J/s (una potenza enorme). Per quanto tempo la centrale sarebbe in grado di erogare questa potenza?
 (c) Perché sarebbe conveniente che ciò fosse possibile?
- 30.12.** Calcolare la variazione di entropia di un sistema costituito da 1.00 kg di ghiaccio a 0°C che fonde (reversibilmente) dando luogo ad acqua alla stessa temperatura. Il calore latente di fusione del ghiaccio è 79.6 cal/g.
- 30.13.** Calcolare la variazione di entropia subita da un gas perfetto in un'espansione isoterma reversibile da un volume V_i a un volume V_f .
- 30.14.** Rappresentare in un diagramma S - T il ciclo reversibile di Carnot.
-

30.10. Entropia e disordine

Nei paragrafi precedenti abbiamo visto che nei processi reali la somma di tutte le variazioni di entropia di un sistema isolato, cioè non interagente con altri sistemi, è positiva; soltanto in condizioni ideali (processi reversibili) tale variazione può essere nulla. L'entropia di un sistema isolato dunque non diminuisce mai, al massimo può restare invariata. Se, come sistema isolato si considera l'Universo, si può dire che una trasformazione naturale si svolge in una direzione tale da provocare un aumento di entropia.

Se esaminiamo le trasformazioni che avvengono in natura da un altro punto di vista, si può notare che in questi processi si ha un passaggio dall'ordine al disordine.

Trasformazioni naturali in cui si ha il passaggio da una situazione più ordinata a una più disordinata possono essere la rottura di un bicchiere, lo sgretolamento di una roccia, l'ossidazione di un pezzo di ferro.

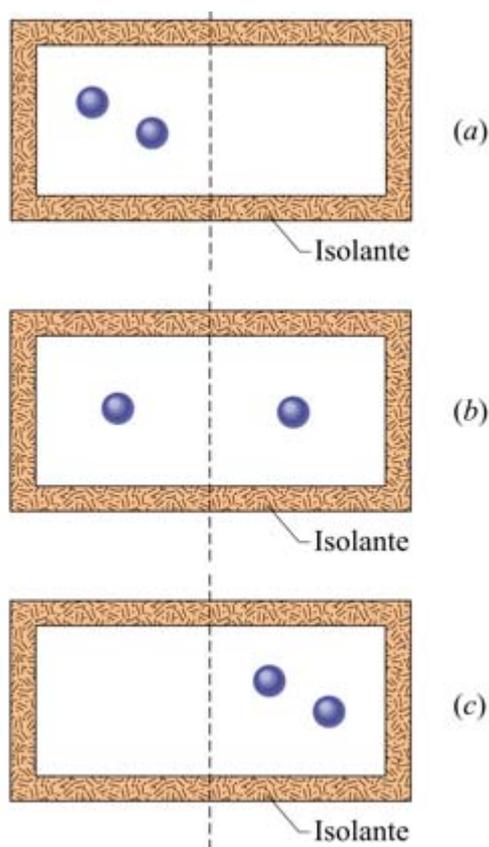


Fig. 30.13. Schema delle possibili configurazioni di due molecole tra le due metà di un recipiente isolato. Le molecole sono indistinguibili.

Iniziamo da una ipotesi molto semplice e supponiamo che il gas sia formato da una sola molecola; in quanti modi questa singola molecola può distribuirsi nel recipiente, cioè in quante *configurazioni* si può trovare? La molecola può trovarsi nella parte di sinistra o in quella di destra, quindi può disporsi secondo due possibili configurazioni.

Poiché le due metà del contenitore sono uguali, la probabilità P o frequenza relativa, che la molecola si trovi nella parte sinistra oppure in quella destra è data dal rapporto tra il numero di casi favorevoli, 1, e il numero dei casi possibili, 2; dunque si ha:

$$[30.41] \quad P = \frac{1}{2} = \frac{1}{2^1}.$$

Se le molecole sono 2, si hanno $2 \times 2 = 2^2 = 4$ casi possibili e, visto che le molecole sono indistinguibili, 3 configurazioni, come è illustrato nella Fig. 30.13, con diversa probabilità. La probabilità di trovare entrambe le molecole in una delle due metà è:

$$[30.42] \quad P = \frac{1}{4} = \frac{1}{2^2},$$

mentre la probabilità di trovare una molecola a destra e una a sinistra è pari a:

$$[30.43] \quad P = \frac{2}{4} = \frac{2}{2^2} = \frac{1}{2}.$$

Si noti che in ciascuno nei due esempi precedenti:

1. la somma delle probabilità delle configurazioni (due per il primo esempio e tre per il secondo esempio) è pari a 1;
2. il numero dei casi possibili è pari a 2 (il numero delle parti in cui è diviso il contenitore) elevato al numero N delle molecole contenute nella scatola;
3. il numero delle configurazioni possibili è pari a $N+1$.

Ogni sistema isolato complesso, come sono quelli che abbiamo esaminato, tende spontaneamente, cioè in assenza di interventi esterni, a andare verso il disordine, mentre non accade mai di osservare il contrario: non si vede il bicchiere rotto ricomporsi oppure la roccia e il ferro assumere il loro aspetto originario.

Per fornire maggiore fondamento a queste osservazioni, conviene esaminare, anche se in modo prevalentemente qualitativo, il concetto di disordine di un sistema isolato; ciò si può realizzare analizzando l'evoluzione dello stato di un sistema da un punto di vista probabilistico.

Consideriamo un gas ideale, costituito da N molecole e racchiuso in un recipiente; supponiamo inoltre che tale sistema sia isolato e che si trovi in questa condizione già da lungo tempo. Esaminiamo in quale modo le molecole, tutte uguali tra loro (indistinguibili), possono disporsi nel recipiente, cioè la loro distribuzione spaziale. È facile intuire, e si può verificare nella realtà, che, in mancanza di interventi esterni, il gas tende a occupare tutto il recipiente e che le molecole si distribuiscono in modo pressoché uniforme nel suo interno. Immaginiamo ora che il contenitore sia diviso in due parti uguali da una parete immaginaria e indichiamo con N_S il numero di molecole che si trovano nella parte di sinistra e con N_D il numero di molecole nella parte destra; ovviamente la somma di N_S e N_D è uguale a N . Se il gas occupa tutto il recipiente in modo uniforme, si ha, con una certa approssimazione, che $N_S = N_D$. Tuttavia, in linea di principio, nulla vieta alle molecole di raccogliersi tutte in una delle due metà del contenitore. Quale probabilità c'è che ciò avvenga realmente?

Nel caso di N molecole, la probabilità di trovarle tutte nella parte sinistra o, tutte nella parte destra del contenitore, è pari a:

$$[30.44] \quad P = \frac{1}{2^N}$$

e questa è quindi una configurazione poco probabile, mentre risultano più probabili quelle configurazioni in cui il numero delle molecole a sinistra è circa uguale al numero di molecole a destra. La configurazione con $N_s = N_D = N/2$ risulterà quella con la massima probabilità.

Dunque si può concludere che uno stato del sistema in cui $N_s \gg N/2$ corrisponde a un numero abbastanza piccolo di configurazioni; tale stato è uno stato abbastanza particolare e viene detto *non casuale* o *ordinato*; tale stato si presenta abbastanza di rado, è poco probabile.

Uno stato invece in cui si ha $N_s = N_D = N/2$ corrisponde a molte possibili distribuzioni molecolari, cioè può ottenersi in un gran numero di modi, e viene considerato *casuale* o *disordinato*; questo stato ha un'alta probabilità di verificarsi.

Quanto detto è verificabile anche con N piccolo come ad esempio $N = 4$, infatti: se $N_s = N = 4$ e $N_D = 0$, cioè tutte le molecole si trovano nella parte sinistra del recipiente, la probabilità corrispondente è uguale a $1/16$, cioè al 6.25%; mentre se $N_s = N_D = N/2 = 2$, la probabilità è uguale a $3/8$, cioè $37.5\% > 6.25\%$.

Se, ad esempio, consideriamo una mole di gas, N è dell'ordine di 10^{23} e la probabilità che tutte le molecole si concentrino in una delle metà del recipiente è talmente piccola, da rendere praticamente impossibile tale evento.

Dunque si può dire che nel caso di un gas ideale, contenuto in un recipiente e isolato dall'esterno, sono più probabili, cioè si presentano con maggiore frequenza, le distribuzioni più casuali, cioè meno ordinate.

Si può avvalorare questa affermazione anche da un punto di vista fisico; infatti, se la distribuzione iniziale di un gas in un recipiente è uniforme, le molecole devono muoversi in modo molto particolare per potersi concentrare tutte, o quasi, in una delle due metà; e analogamente, se le molecole si trovano tutte o quasi in una delle due parti, devono assumere moti molto particolari per rimanere in quello spazio. Il moto delle molecole è invece normalmente casuale e quindi tende a distribuirle in modo uniforme nel contenitore.

Come abbiamo visto, la distribuzione più probabile delle molecole di un gas che è contenuto da lungo tempo in un recipiente isolato è una distribuzione uniforme e quindi il numero di molecole che si trovano nelle due metà del recipiente fluttuerà intorno al valore $N/2$, senza apprezzabili modificazioni nel tempo.

Supponiamo ora che il recipiente sia effettivamente diviso in due parti uguali da una parete mobile e che tutto il gas si trovi nella metà di sinistra. Se si toglie rapidamente la parete, nell'istante immediatamente successivo il gas sarà ancora concentrato nella parte sinistra e la distribuzione delle molecole sarà non uniforme. Negli istanti successivi il moto incessante delle molecole le porterà ad assumere una distribuzione più casuale e quindi più uniforme e disordinata.

Ciò accade in generale: se un sistema isolato si trova in una situazione di non uniformità e quindi di ordine, evolve nel tempo in modo da raggiungere uno stato di uniformità e quindi meno ordinato. In pratica si può dire che un qualsiasi sistema isolato evolve nel tempo secondo una direzione definita, e precisamente da uno stato di minore probabilità a uno di probabilità maggiore, cioè sempre *da stati più ordinati a stati più disordinati*.

Se esaminiamo nuovamente un bicchiere che cade e si rompe in mille pezzi, vediamo che sarebbe in teoria possibile che i singoli pezzi si riunissero nuovamente a formare il bicchiere, ma la probabilità che ciò accada è talmente bassa, da rendere tale evento praticamente impossibile.

Dunque in ogni trasformazione il disordine di un sistema isolato aumenta, ma, come abbiamo visto, aumenta anche l'entropia. Nel 1877 il fisico austriaco Ludwig Boltzmann (1844-1906) mostrò che tra l'entropia e la probabilità, relative a un determinato stato di un sistema isolato, esiste una precisa relazione matematica: Egli ricavò infatti che l'entropia è proporzionale al logaritmo della probabilità

$$[30.45] \quad S = k \ln W \quad (\text{equazione dell'entropia di Boltzmann})^{(*)}$$

(*) La [30.45] è incisa sulla lapide della tomba di Boltzmann.

dove S rappresenta l'entropia di una configurazione, k è la costante di Boltzmann, e W è la molteplicità della configurazione data da:

$$[30.46] \quad W = \frac{N!}{N_S! N_D!}$$

in cui N rappresenta il numero di molecole, N_S il numero di quelle che si trovano a sinistra, N_D il numero di quelle che si trovano a destra, il simbolo «!» è il simbolo di *fattoriale*.

Nell'applicare la [30.46] per calcolare W , la calcolatrice potrebbe rifiutarsi di fornire il fattoriale di numeri superiori a poche centinaia. esiste per fortuna un'ottima relazione approssimata, nota come *approssimazione di Stirling*, non per $N!$ bensì, proprio per $\ln N!$:

$$[30.47] \quad \ln N! \approx N \cdot \ln N - N$$

Nell'esempio 1 del paragrafo 30.8 abbiamo dimostrato che, quando n moli di un gas perfetto raddoppiano il loro volume in una espansione libera, l'aumento di entropia dallo stato iniziale a quello finale è $\Delta S = S_f - S_i = nR \ln 2$, vogliamo ritrovare questo risultato utilizzando la [30.45].

Dimostrazione: Sia N il numero di molecole del gas. Mediante la [30.46], ricaviamo la molteplicità dello stato iniziale in cui le molecole sono confinate nella metà sinistra del recipiente:

$$[30.48] \quad W_i = \frac{N!}{N! 0!} = 1.$$

Utilizzando la [30.45] si ricava per l'entropia iniziale:

$$[30.49] \quad S_i = k \cdot \ln W_i = k \cdot \ln 1 = 0.$$

La molteplicità dello stato finale, in cui $N/2$ molecole si trovano in ciascuna metà del recipiente è:

$$[30.50] \quad W_f = \frac{N!}{(N/2)! (N/2)!} = \frac{N!}{((N/2)!)^2}$$

ottenendo per l'entropia finale:

$$[30.51] \quad S_f = k \cdot \ln W_f = k \cdot \ln(N!) - 2k \ln((N/2)!).$$

Sfruttando la [30.47] si ottiene per la [30.51]:

$$[30.52] \quad \begin{aligned} S_f &= k \ln W_f = k \ln(N!) - 2k \ln((N/2)!) = k(N \ln N - N) - 2k \left(\frac{N}{2} \ln \frac{N}{2} - \frac{N}{2} \right) = \\ &= k \left(N \ln N - N - N \ln \frac{N}{2} + N \right) = k(N \ln N - N(\ln N - \ln 2)) = \\ &= k(N \ln N - N \ln N + N \ln 2) = kN \ln 2 \end{aligned}$$

ma, kN può essere sostituito da nR (si veda il paragrafo 29.8 a pag. 368) per cui la [30.52] diventa:

$$[30.53] \quad S_f = nR \ln 2.$$

La variazione complessiva di entropia tra lo stato iniziale e quello finale è dunque

$$[30.54] \quad \Delta S = S_f - S_i = nR \ln 2 - 0 = nR \ln 2$$

e cioè quanto si voleva dimostrare.

Nell'esempio 1 del paragrafo 30.8 abbiamo calcolato per via termodinamica questo salto entropico di una espansione libera, cercando un processo reversibile equivalente e calcolando la variazione di entropia per questo processo in funzione della temperatura e del calore trasferito. Qui siamo giunti alla stessa conclusione per via statistica, trattando il gas come un insieme di molecole.

In conclusione si può affermare che in tutte le trasformazioni di un sistema isolato, e in particolare dell'Universo, il disordine va di conserva con l'entropia: entrambi aumentano continuamente.

Problemi di fine capitolo

- 30.15.** (a) La macchina X ha un rendimento di 0.8 e la macchina Y ha un rendimento di 0.5. L'energia uscente dalla macchina X viene usata come energia entrante nella macchina Y. Qual è il rendimento della combinazione delle due macchine?
 (b) Fate un esempio pratico di due macchine collegate in serie come nel punto (a). (I valori numerici dei rendimenti non sono importanti.)
- 30.16.** Un liquido volatile a temperatura ambiente si raffredda a una temperatura inferiore a quella ambiente mentre evapora. Applicando il secondo principio della termodinamica, che cosa siete in grado di dire riguardo alla variazione di entropia associata all'evaporazione di un liquido?
- 30.17.** Calcola il rendimento della macchina termodinamica il cui ciclo è rappresentato nella Fig. B a pag. 387 del capitolo 29.
- 30.18.** Una macchina termica a combustione interna di benzina può essere approssimata dal ciclo mostrato nella Fig. F a pag. 391 del capitolo 29. Calcolare il rendimento di tale macchina.
- 30.19.** Un ciclo di Stirling ideale (non è lo stesso Stirling dell'approssimazione [30.47]) è costituito due isoterme reversibili ($T_1 = 500\text{ K}$ e $T_2 = 310\text{ K}$) e due isocore reversibili ($V_A = 2\text{ L}$ e $V_B = 4\text{ L}$) come mostrato in Fig. C. Sapendo che il ciclo viene compiuto da una macchina che utilizza 0.035 moli di un gas monoatomico, calcolare il rendimento di tale macchina ideale e confrontarlo con il rendimento della macchina ideale di Carnot che lavora tra le due stesse temperature.
- 30.20.** Sei molecole di uno stesso gas biatomico sono contenute in un recipiente isolato come quello di Fig. 30.13, determinare (a) la molteplicità, (b) la probabilità, (c) l'entropia delle varie configurazioni possibili.

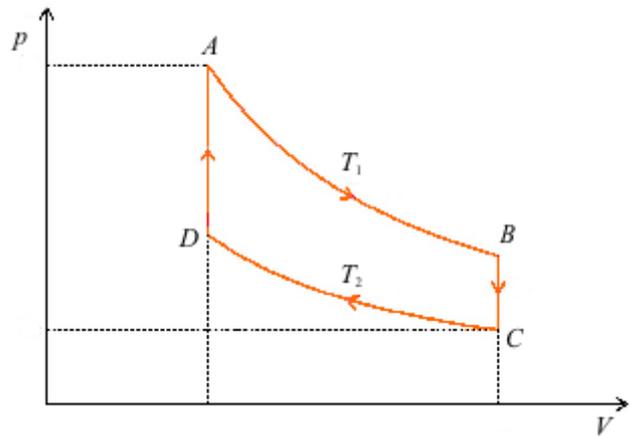


Fig. C