

La Termodinamica ed I principi della Termodinamica

La **termodinamica** è quella branca della fisica che descrive le trasformazioni subite da un sistema (sia esso naturale o costruito dall'uomo), in seguito ad un processo di scambio di **energia** con altri sistemi o con l'ambiente esterno.

Fu Carnot nel 1824 a dimostrare che si può ottenere lavoro dallo scambio di calore tra due sorgenti a temperature diverse. Attraverso questo teorema detto: "Teorema di Carnot", e tramite la macchina ideale da lui stesso inventata, egli quantificò questo lavoro e introdusse il concetto di rendimento termodinamico. Nel 1848 Lord Kelvin utilizzando la macchina di Carnot, introdusse il concetto di **temperatura termodinamica assoluta** e a lui si deve la pubblicazione del secondo principio della termodinamica. Nel 1850 Joule dimostra l'uguaglianza delle due forme di energia e si risolve la domanda che affermava: "se era possibile ottenere calore dal lavoro in modo totale, non era possibile ottenere l'inverso".

Un sistema termodinamico è una porzione di spazio, separata dal resto dell'universo (cioè dall'ambiente esterno), mediante una superficie di controllo (questa superficie può essere reale o immaginaria, rigida o deformabile), in cui avvengono processi che permettono trasformazioni interne e scambi di materia o energia con l'ambiente esterno.

Si possono distinguere vari tipi di sistemi, ognuno identificabile tramite il modo di scambiare energia con l'esterno che utilizza. Abbiamo infatti:

- sistemi *isolati*: non scambiano calore, materia, lavoro con l'esterno;
- sistemi *chiusi*: scambiano energia (calore, lavoro), ma non materia con l'esterno.

Quando un sistema scambia calore, lavoro o entrambi, lo si può classificare in base alle proprietà al bordo:

- bordo *adiabatico*: non permette scambio di calore;
- bordo *rigido*: non permette scambio di lavoro;

Abbiamo inoltre i cosiddetti: "sistemi *aperti*": permettono scambio di energia e materia con l'esterno. Un contorno che permette scambio di materia è detto *permeabile* (o *semipermeabile*, se lascia passare solo determinate specie chimiche).

I principi della Termodinamica

I principi della termodinamica, enunciati nel corso del XIX secolo, regolano le trasformazioni termodinamiche, il loro svolgersi, ed i loro limiti.

Si possono distinguere tre principi di base più un principio (**detto principio zero**), che definisce la temperatura, e che è implicito negli altri tre.

- Il **principio zero della termodinamica** (detto talvolta **zerosimo principio della termodinamica**) stabilisce che: "se un corpo A è in equilibrio termico con un corpo B, e il corpo B è a sua volta in equilibrio termico con un altro corpo C, allora A è senz'altro in equilibrio termico con il corpo C". Anche se sembra un'ovvietà, questo principio non può

essere dimostrato a partire dagli altri principi della termodinamica, e va quindi specificato a parte. Il principio zero infatti, viene utilizzato per effettuare la misura della temperatura, solo se quest'ultima viene intesa come proprietà che determina se un corpo è in equilibrio termico con altri corpi oppure no. “Due corpi in equilibrio termico fra loro sono alla stessa temperatura”. Se a livello concettuale questa affermazione è elementare e basilare, la sua funzione è stata riconosciuta soltanto dopo la formulazione e la diffusione del primo e secondo principio della termodinamica, ed è stato pertanto deciso di attribuirgli il nome di "principio zero".

Per comprendere meglio il significato di “contatto termico”, immaginiamo di avere due oggetti posti in un contenitore isolato in modo che essi possano interagire solo fra loro, senza contatti con il resto del mondo (o meglio ancora dell'Universo). Se gli oggetti si trovano a temperature diverse essi si scambiano energia. L'energia scambiata tra gli oggetti a causa della differenza di temperatura si chiama calore. A questo punto possiamo correttamente dire che: “i due oggetti sono in contatto termico, se tra essi può esserci scambio di calore”. L'equilibrio termico è la situazione nella quale due o più corpi, in contatto termico tra di loro, cessano di avere scambio di calore.

Più semplicemente possiamo affermare che: “Il **principio zero** rappresenta la tendenza (di due o più oggetti), a raggiungere un'energia cinetica media comune degli atomi e delle molecole che compongono i corpi stessi, e tra cui avviene scambio di calore: in media infatti avremo come conseguenza che: durante gli urti delle particelle del corpo più caldo (mediamente più veloci), con le particelle del corpo più freddo (mediamente più lente), si avrà passaggio di energia dalle prime alle seconde, sino ad uguagliare le due temperature. L'efficienza dello scambio di energia determina i calori specifici dei materiali (o elementi) coinvolti nello scambio.”

Veniamo ora a spiegare i Principi della Termodinamica

- Il **primo principio della termodinamica** (anche detto Legge di conservazione dell'energia) è il principio fondamentale da cui trae spunto gran parte della teoria della termodinamica.

Il cuore del primo principio, nonché dell'intera termodinamica è l'aver stabilito “l'equivalenza di calore e lavoro”. Tale equivalenza fu dimostrata da Joule attraverso il noto esperimento nel quale trasferiva energia meccanica ad un sistema da lui inventato, lasciando cadere un peso accoppiato meccanicamente ad un'elica, immersa quest'ultima in un liquido contenuto in un recipiente, attraverso una corda. Il risultato dell'esperimento fu il constatare l'aumento della temperatura del liquido.

Ma cos'è il Bilancio Energetico?

Per poter definire il primo principio, in termini di bilancio energetico, c'è bisogno di due affermazioni essenziali:

- **L'energia non si genera.** ($\Delta E_G = 0$)
- **L'energia non si distrugge.** ($\Delta E_D = 0$)

Questo determina che: **“In un sistema isolato (ovvero senza flussi di energia che vengono dall'esterno) l'energia in esso contenuta, è costante”**.

L'universo è considerato un sistema isolato.

È utile definire istante per istante, attraverso quali modalità è possibile scambiare energia con il sistema preso in considerazione; possiamo avere:

- **Scambio Flusso convettivo:** Se il tipo di scambio energetico è dovuto alla variazione della massa del sistema considerato a cui è associata un'energia (ad esempio se spingo 1 kg di acqua ad una certa velocità "w" in una caldaia, questa massa avrà un'energia cinetica, oppure se la lascio cadere del fluido da una certa altezza ci sarà un contributo di energia potenziale);
- **Scambio Calore:** Se la causa della variazione di energia del sistema dipenda da una variazione di temperatura. Tale scambio energetico si definisce "**Potenza Termica**" (energia termica fornita al sistema nell'unità di tempo) e la indichiamo con \dot{Q} . L'unità di misura nel SI (Sistema Internazionale) è, in questo caso, il Watt (**W**);
- **Scambio Lavoro:** Se la causa della variazione energetica è diversa da tutte quelle sopra menzionate. Chiameremo tale scambio energetico "**Potenza Meccanica**" e la indicheremo con \dot{L} . Anche in questo caso l'unità di misura è il Watt (**W**).

Premesso questo, possiamo affermare che: **per un volume influenzato da più fattori esterni di scambio energetico, osserviamo che:**

il bilancio di energia si può scrivere come:

$$\frac{\partial E_{VC}}{\partial \Theta} = \dot{Q} - \dot{L} + \sum_e \left(\frac{w^2}{2} + gz + u \right) \dot{m} + \sum_u \left(\frac{w^2}{2} + gz + u \right) \dot{m}$$

Dove $\frac{\partial E_{VC}}{\partial \Theta}$ rappresenta la variazione totale dell'energia all'interno del sistema, i termini \dot{Q} e \dot{L} rappresentano i flussi di calore e lavoro totali (entranti ed uscenti dal sistema) mentre gli altri due elementi, rappresentano le masse che entrano ed escono dal sistema, incrementando o diminuendo l'energia sotto forma di cinetica ($\frac{w^2}{2}$), potenziale (gz) ed interna specifica per ogni massa (u).

Ed in un Sistema Chiuso?

Per un sistema chiuso, ovvero che non può scambiare nessuna massa con l'esterno, gli ultimi due elementi sono ovviamente nulli, per cui la relazione sarà:

$$\frac{\partial E_{VC}}{\partial \Theta} = \dot{Q} - \dot{L}$$

Facendo riferimento alla sola energia per effettuare una trasformazione completa, e non alla potenza, e considerando E_{VC} come energia interna del volume considerato ($E_{VC} = U$) il bilancio energetico si può scrivere come:

$$\Delta U = Q - L$$

Cioè, “la variazione di **energia interna** U di un qualsiasi sistema termodinamico (un uomo, un reattore chimico, un pianeta) corrisponde alla somma delle quantità di **calore** Q e **lavoro** L forniti al sistema”. Q ed L sono considerati *referiti al sistema*, vale a dire: L positivo quando è ceduto dal sistema all'ambiente, Q positivo quando è ceduto dall'ambiente al sistema.

Il primo principio può essere dunque scritto anche in forma differenziale:

$$dU = \delta Q - \delta L$$

Dove d è un differenziale esatto mentre, dato che le variazioni infinitesime di calore e lavoro esprimono differenziali non esatti, le indicheremo con il simbolo δ .

La prima legge della termodinamica definisce inoltre l'energia interna come funzione di stato, ovvero una caratteristica termodinamica utile ad identificare lo stato energetico del sistema preso in esame. In maniera più semplicemente: “assegnate le coordinate termodinamiche di pressione, massa e temperatura per il sistema in esame, il valore di U è univocamente determinato a prescindere dal processo con cui si è raggiunto tale stato”: U rappresenta quindi una funzione di stato.

- Il **secondo principio della termodinamica**, è legato alla termodinamica classica ed è fondamentale in Fisica, poiché “stabilisce il verso delle interazioni termodinamiche”, o meglio ancora: “chiarisce il perché una trasformazione avviene spontaneamente in un modo piuttosto che in un altro”.

- **Esempio:** pensiamo al calore che fuoriesce naturalmente da una sorgente più calda e si dirige verso una più fredda: il processo inverso è impossibile. Impossibilità, questa, non deducibile dal 1° principio della termodinamica.

Il secondo principio della termodinamica si basa sull'introduzione di una nuova funzione di stato, detta **“entropia”**. Di seguito indico due modi diversi di intendere il 2° principio:

- Il primo si basa su una valutazione quantitativa del 2° principio.
- Il secondo è legato ai fenomeni fisici attraverso i quali si manifesta il 2° principio.

Formulazione attraverso il concetto antropico

Volendo fornire una definizione più concreta del *secondo principio della termodinamica* si ricorre al cosiddetto postulato entropico: si definisce ovvero l'esistenza di una coordinata termodinamica (funzione di stato) detta entropia definendone le proprietà. Il postulato entropico assume la seguente forma:

- **L'entropia** è una grandezza non conservativa, ovvero **può essere generata**
 $S_{gen} \geq 0$;
- **L'entropia non può essere distrutta** $S_{dis} = 0$;

È utile definire, istante per istante, attraverso quali modalità il sistema preso in riferimento (delimitato da un *volume di controllo* VC) vari la sua entropia. Possiamo avere:

- **Flusso entropico convettivo:** Se il tipo di variazione entropica è dovuto a masse entranti o uscenti dal sistema.

- **Flusso entropico termico:** Se esiste all'interno del sistema uno scambio di energia sottoforma di calore con una sorgente termica a temperatura T . In tal caso il flusso entropico associato sarà: $\phi(S) = \frac{Q}{T}$

Lo scorrere del lavoro attraverso la superficie, non implica flusso entropico.

Possiamo allora scrivere il bilancio entropico con la seguente relazione:

$$\dot{S}_{in} + \dot{S}_{gen} = \dot{S}_{out} + \frac{\partial S_{vc}}{\partial \Theta}$$

Esplicitando le forme di scambio entropico possiamo scrivere:

$$\sum_{in} \frac{|\dot{Q}|}{T} + \sum_{in} \dot{m}s + \dot{S}_{gen} = \sum_{out} \frac{|\dot{Q}|}{T} + \sum_{out} \dot{m}s + \frac{\partial S_{vc}}{\partial \Theta}$$

Dove il termine $\frac{\partial S_{vc}}{\partial \Theta}$ indica la variazione entropica, \dot{S}_{gen} l'entropia generata, $\sum \dot{m}s$ il

flusso convettivo e $\sum_{in} \frac{|\dot{Q}|}{T}$ l'entropia generata dagli scambi di calore con sorgenti a temperatura T .

- Per un **sistema chiuso** (ovvero che non scambia massa con il mondo esterno), scompaiono i termini convettivi, per cui la relazione diventa:

$$\frac{\partial S_{vc}}{\partial \Theta} = \dot{S}_{gen} + \sum_{in} \frac{|\dot{Q}|}{T} - \sum_{out} \frac{|\dot{Q}|}{T}$$

- Per un **sistema isolato**, ovvero che non scambia né energia né massa con l'esterno, scompariranno anche i termini entropici legati al flusso termico, per cui scriveremo:

$$\frac{\partial S_{vc}}{\partial \Theta} = \dot{S}_{gen}$$

Possiamo ricavare che: per il 1° concetto entropico, definito in un intervallo finito di tempo qualunque avremo:

$$\Delta S_{gen} \geq 0$$

Siccome l'universo si considera un sistema isolato, *l'entropia dell'universo è in continuo aumento.*

Formulazione attraverso gli enunciati di Clausius e Kelvin-Planck

Nel corso della storia, si sono avute molte formulazioni equivalenti che regolano il secondo principio della termodinamica. Quelle più importanti affermano che:

- Nella formulazione di Clausius: *è impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di trasferire calore da un corpo più freddo a uno più caldo*”.
- Nella formulazione di Kelvin-Planck: *“è impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato preveda che tutto il calore assorbito da una sorgente omogenea sia interamente trasformato in lavoro”*.
- *Non è possibile - nemmeno in linea di principio - realizzare una macchina termica il cui rendimento sia pari al 100%*.

Nella fisica moderna però, la formulazione più ampiamente usata è quella che si basa sulla funzione entropia:

- *In un sistema isolato l'entropia è una funzione non decrescente nel tempo.*

Questo principio ha avuto, da un punto di vista storico, un impatto notevole. Infatti: “se implicitamente sancisce l'impossibilità di realizzare il moto perpetuo, contemporaneamente tramite la non reversibilità dei processi termodinamici, definisce una freccia del tempo”.

Il secondo principio della termodinamica non è valido in ambito microscopico, come dimostra l'esistenza dei moti browniani.

I due principi della termodinamica macroscopica valgono anche nei sistemi aperti, e vengono generalizzati tramite l'exergia.

Equivalenza dei primi due trattati

L'equivalenza del trattato di Kelvin-Planck e quello di Clausius si può mostrare tramite il seguente ragionamento matematico. Andremo ad indicare con *Kelvin* la proposizione corrispondente al trattato di *Kelvin*, con *non Kelvin* la sua negazione, con *Clausius* la proposizione corrispondente al trattato di *Clausius* e con *non Clausius* la sua negazione.

Non Clausius implica *non Kelvin* (ovvero *Kelvin* implica *Clausius*)

Supponiamo che il trattato di Clausius sia falso, e che esista ad esempio una macchina frigorifera ciclica in grado di trasferire calore da una sorgente fredda ad una calda, senza l'apporto di lavoro esterno.

Sia Q la quantità trasferita ad ogni ciclo della macchina.

Possiamo allora far lavorare una macchina termica tra le due sorgenti, in modo tale che essa sottragga ad ogni ciclo una quantità di calore uguale Q dalla sorgente calda, trasferendo a quella fredda una quantità Q' e convertendo la differenza $Q - Q'$ in lavoro. La sorgente calda allora non subisce alcun trasferimento netto di calore e pertanto il nostro sistema di macchine termiche sta estraendo calore, globalmente, dalla sola sorgente fredda, in violazione della formulazione di Kelvin-Planck del secondo principio.

Non Kelvin implica non Clausius (ovvero Clausius implica Kelvin)

Supponiamo ora di poter convertire integralmente il calore in lavoro, estratto per mezzo di una macchina ciclica da una sola sorgente S a temperatura costante.

Sia L tale lavoro estratto in un ciclo.

Allora possiamo prendere una seconda sorgente S' a temperatura più alta e far funzionare una macchina frigorifera tra le due sorgenti, che assorba ad ogni ciclo il lavoro L prodotto dall'altra macchina.

Si ha così un trasferimento netto di calore dalla sorgente fredda S alla sorgente calda S', in violazione dell'enunciato di Clausius.

- Il **terzo principio della termodinamica**, detto anche **teorema di Nernst**, stabilisce l'impossibilità di una certa classe di fenomeni: la formulazione di questo principio afferma che: "non è possibile raggiungere lo zero assoluto tramite un numero finito di operazioni (ovvero di trasformazioni termodinamiche)".

- Il terzo principio come teorema

Il terzo principio della termodinamica è a tutti gli effetti un teorema. Per dimostrarlo immaginiamo di avere a che fare con una macchina che lavora tra le temperature θ e θ_0 . Supponiamo che la macchina in questione scambi le quantità di calore Q e Q_0 con sorgenti alle temperature θ e θ_0 . In questo modo possiamo calcolare la temperatura Kelvin utilizzando la relazione:

$$\theta = \theta_0 \left| \frac{Q}{Q_0} \right|,$$

da cui risulta chiaro che: "variare una temperatura non significa altro che moltiplicarla per una certa quantità". Così se si avesse a disposizione un frigorifero, reale questa volta, che

è in grado, ad ogni suo ciclo, di far diminuire la sua temperatura di un fattore $\left| \frac{Q}{Q_0} \right|$, esso non riuscirebbe mai a giungere allo zero assoluto con un numero finito di cicli: infatti, per il secondo principio della termodinamica, il rendimento di una macchina reale η_{reale} è pari a

$$\eta_{reale} = 1 - \frac{Q_{ceduto}}{Q_{assorbito}},$$

con

$$0 \leq \eta_{reale} < 1.$$

Grazie a queste due proprietà, possiamo facilmente comprendere che

$$0 < \frac{Q}{Q_0} \leq 1$$

ovvero: “il rapporto tra il calore ceduto e quello assorbito non può mai assumere un valore nullo”. Se ci riferiamo all'esempio precedente, possiamo affermare che: se un frigorifero riuscisse ad ogni ciclo a dimezzare la sua temperatura, non riuscirebbe in alcun caso, neanche attraverso un unico ciclo, a portarla a zero in un tempo finito.

Terzo principio della termodinamica visto della termodinamica statistica

Dal punto di vista microscopico, il terzo principio può essere enunciato in questo modo:

“l'entropia assoluta di un solido cristallino alla temperatura di 0 °K è 0”.

In questa affermazione, l'entropia diviene una grandezza assoluta.

Infatti nella termodinamica statistica, l'entropia è data dalla relazione:

$$S = K \log W$$

Dove S è l'entropia, K è la costante di Boltzman, data da $K = R/N$ (cioè la costante universale dei gas diviso il numero di Avogadro) e W è il numero di microstati del sistema compatibile col numero di macrostati.

Da questo verifichiamo facilmente che la variabile da cui dipende l'entropia è W , come si osserva nell'equazione, R ed N sono due costanti, e per questo anche K lo sarà, visto che risulta essere il rapporto di queste ultime. Possiamo ora definire:

- Il macrostato: come l'insieme delle condizioni macroscopiche di un sistema, quindi pressione, temperatura, numero di moli, volume.
- Il microstato: è invece un concetto legato al tempo.

Possiamo immaginare di scattare all'istante t una foto ad un sistema che si trova a determinate condizioni, cioè si trova in un ben preciso macrostato. Notiamo che le particelle del sistema avranno una determinata posizione. Se scattiamo la foto al sistema al tempo t_1 , notiamo che la posizione delle molecole cambia. E la rapidità e la possibilità che hanno queste particelle di cambiare la loro posizione, dipende dal macrostato. Come possiamo notare, il numero di macrostati varierà col tipo di macrostato. Infatti:

- Se il numero di macrostati è proporzionale al volume, più grande è la capacità del sistema, più possibilità hanno le molecole di muoversi;
- Se il numero di microstati sarà proporzionale alla temperatura, alle alte temperature l'energia cinetica delle particelle aumenta e quindi aumenta il numero di urti e quindi il numero di microstati.
- Per il numero di moli (o meglio ancora, particelle) il discorso diventa intuitivo, infatti maggiore è il numero di moli, maggiore sarà il numero di microstati.
- Per la pressione avremo che: a pressioni elevate, la distanza tra molecole diminuisce e quindi anche lo spazio in cui esse possono muoversi, di conseguenza il numero di microstati diminuirà con l'aumentare della pressione.

Possiamo dunque affermare che: "l'entropia di un solido è minore dell'entropia di un liquido e minore dell'entropia di un gas"

$S_{\text{solido}} < S_{\text{liquido}} < S_{\text{gas}}$

Risulta chiaro che: se la temperatura è di 0 °K, anche l'energia cinetica sarà 0 e quindi le molecole saranno ferme. Il numero di microstati possibili compatibili col macrostato è di conseguenza 1

$W=1$

E poiché il logaritmo di 1 è 0, S sarà uguale a zero.