

Serway, Jewett
Fisica per scienze ed
ingegneria
Capitolo 22

Il primo principio della termodinamica non è altro che una affermazione del principio di conservazione dell'energia. Ci dice che se un sistema scambia lavoro e/o calore con l'esterno vale la relazione:

$$\Delta E_{int} = Q + L$$

Tra tutte le trasformazioni termodinamiche però solo alcune procedono spontaneamente. L'argomento del secondo principio è proprio di stabilire quali trasformazioni possono avvenire e quali no.

Esempi di processi che non violano il primo principio ma che non avvengono in natura:

- 1) Calore si trasferisce sempre da un corpo a $T >$ a un corpo a $T <$.
- 2) Una palla di gomma rimbalza a terra e alla fine si ferma. Spontaneamente una palla ferma non si mette a rimbalzare.
- 3) Le oscillazioni di un pendolo piano piano si attenuano e alla fine si ferma cedendo energia alle molecole di aria. Non può accadere che l'energia termica delle molecole d'aria si trasformi in energia meccanica del pendolo.

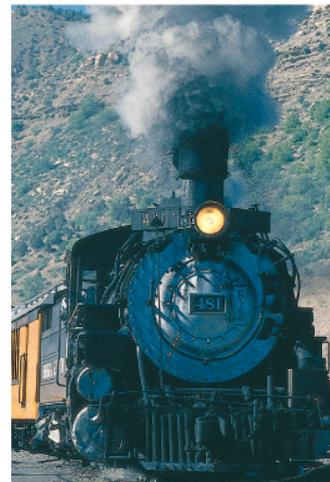


Figura 22.1 Questa locomotiva a vapore sta viaggiando fra Durango e Silverton in Colorado. Produce energia bruciando legna o carbone. L'energia prodotta trasforma l'acqua in vapore, che muove la locomotiva. (Questa locomotiva deve rifornirsi di acqua da serbatoi situati lungo la strada ferrata per riempire il fumaio.) Le moderne locomotive usano il gasolio come combustibile al posto della legna e del carbone. Sia le antiche che le moderne locomotive sono macchine termiche, che estraggono energia dalla combustione di un carburante e ne convertono una parte in energia meccanica.



Macchine termiche e secondo principio della termodinamica

Una macchina termica è un dispositivo che assorbe energia sotto forma di calore, compie una trasformazione ciclica e restituisce una parte dell'energia sotto forma di lavoro:

- 1) La sostanza assorbe energia sotto forma di calore da una sorgente ad alta temperatura.
- 2) La macchina compie lavoro.
- 3) Una certa quantità di energia viene ceduta ad una sorgente a temperatura più bassa.

Motore a vapore: l'acqua assorbe energia dal carburante, diventa vapore, si espande contro un cilindro producendo lavoro. Poi deve essere raffreddata (cede calore ad una sorgente fredda) condensando e può ripartire il ciclo.

Rappresentazione schematica di una macchina termica

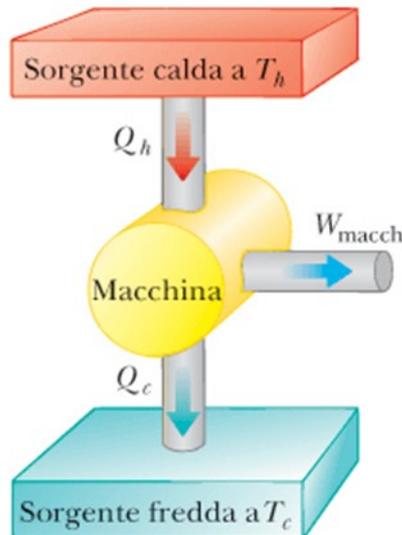


Figura 22.2 Rappresentazione schematica di una macchina termica. La macchina compie il lavoro W_{macch} . La freccia in alto rappresenta l'energia $Q_h > 0$ che entra nella macchina. In basso, $Q_c < 0$ rappresenta l'energia ceduta alla sorgente fredda.



Serway, Jewett
Fisica per scienze ed ingegneria
EdiSES

Assorbe energia Q_h dalla sorgente calda. La macchina compie il lavoro W_{macch}
Cede una quantità di energia Q_c alla sorgente fredda.

Consideriamo tutte le energie in modulo, in modo che possiamo esplicitare il verso in cui avvengono i passaggi di energia mettendo esplicitamente segno + o -. h e c stanno per hot e cold.

La sostanza utilizzata nella macchina compie un ciclo, per cui l'energia interna non varia.

$$\Delta E_{\text{int}} = Q + W = Q - W_{\text{macchina}} = 0$$

$$Q_{\text{tot}} = |Q_h| - |Q_c|$$

$$W_{\text{macchina}} = |Q_h| - |Q_c|$$

Si definisce rendimento termico, come il rapporto tra il lavoro compiuto e l'energia assorbita dalla sorgente calda.

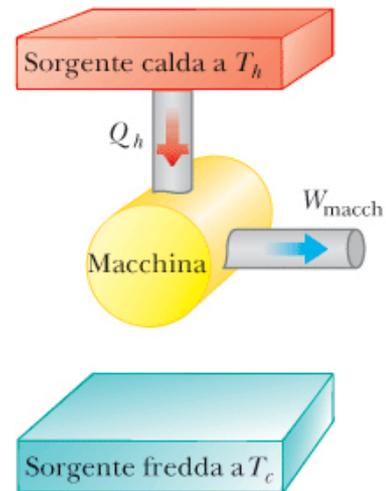
$$\eta = \frac{W_{\text{macchina}}}{|Q_h|} = \frac{|Q_h| - |Q_c|}{|Q_h|} = 1 - \frac{|Q_c|}{|Q_h|}$$

Il rendimento si può pensare come il rapporto tra ciò che si ottiene e ciò che si spende. Il rendimento è sempre ≤ 1 . Il valore di 1 si otterrebbe solo se $Q_c = 0$, cioè se la macchina non cede energia alla sorgente fredda. Una macchina termica con rendimento unitario dovrebbe convertire tutta l'energia assorbita dalla sorgente calda in lavoro meccanico. Ma le macchine termiche reali hanno un rendimento sempre ben al di sotto di 1.

Enunciato di Kelvin-Planck del secondo principio della termodinamica:

E' impossibile costruire una macchina termica ciclica che produca come unico effetto l'assorbimento di energia da una sorgente e la produzione di una uguale quantità di lavoro.

Q_h non può mai essere uguale a W_{macch} o alternatively una certa quantità di calore deve essere sempre restituito ad una sorgente fredda.



Macchina irrealizzabile

Figura 22.3 Rappresentazione schematica di una macchina termica che preleva energia da una sorgente calda e la trasforma in una uguale quantità di lavoro. Questa macchina perfetta è irrealizzabile.

Pompa di calore e frigoriferi

Nelle macchine termiche gli scambi di energia procedono dalla sorgente calda a quella fredda (direzione naturale). E se volessimo prelevare energia da una sorgente fredda e trasferirla a una sorgente calda? In tal caso dovremmo fornire energia sotto forma di lavoro meccanico.

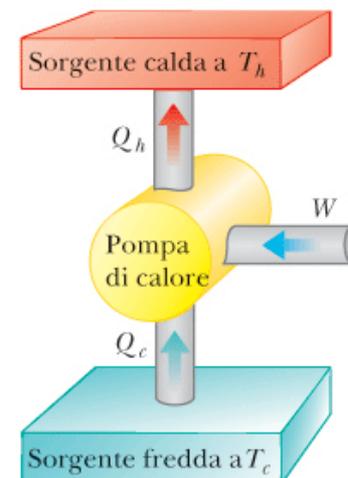


Figura 22.4 Rappresentazione schematica di una pompa di calore che preleva l'energia $Q_c > 0$ da una sorgente fredda e cede l'energia $Q_h < 0$ ad una sorgente calda. Il lavoro W è compiuto sulla pompa di calore. Un frigorifero funziona in questo modo.

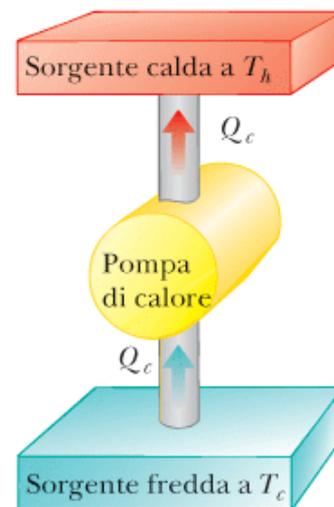
Se W potesse essere nullo, il frigorifero o la pompa di calore sarebbero «perfetti».

Il secondo principio della termodinamica nella formulazione di Clausius stabilisce:

« È impossibile costruire una macchina ciclica il cui unico effetto sia il trasferimento continuo di energia sotto forma di calore da un corpo ad un altro a T più alta senza fornire alla macchina energia sotto forma di lavoro».

Oppure: «L'energia non fluisce spontaneamente sotto forma di calore da un corpo freddo ad un corpo caldo»

Si può dimostrare che i due enunciati sono equivalenti. Cioè se è falso l'enunciato di Kelvin-Planck è falso anche l'enunciato di Clausius e viceversa.



Pompa di calore irrealizzabile

Figura 22.5 Rappresentazione schematica di una pompa di calore o un frigorifero irrealizzabile, che assorbe energia dalla sorgente fredda e trasferisce una uguale quantità di energia alla sorgente calda senza che sia compiuto del lavoro da parte dell'ambiente esterno.

In pratica come funziona una macchina frigorifera:

Un fluido passa attraverso due serpentine che possono scambiare calore con l'ambiente circostante. Quando passa nella zona fredda il fluido è freddo e a bassa pressione e qui assorbe calore. Il fluido così riscaldato viene compresso (lavoro dall'esterno) e entra nella zona calda a alta pressione e alta temperatura. Qui rilascia calore all'ambiente caldo.

Si definisce il coefficiente di prestazione come:

$$COP_{\text{raffreddamento}} = \frac{|Q_c|}{W}$$

Un buon frigorifero dovrebbe avere un COP 5-6.



Charles D. Winters

Figura 22.6 La serpentina sul retro del frigorifero trasferisce energia sotto forma di calore all'aria. Considerando che energia entra nel sistema come lavoro, tale quantità di energia deve essere maggiore della quantità di energia prelevata dagli oggetti contenuti nel frigorifero.

Trasformazioni reversibili e irreversibili

Una trasformazione è detta **reversibile** se il sistema può essere ricondotto allo stato iniziale lungo lo stesso cammino rappresentato sul piano PV e tutti i punti di questo cammino sono stati di equilibrio. Se la trasformazione non soddisfa questi requisiti è detta **irreversibile**.

Tutte le trasformazioni naturali seguono cammini irreversibili.

Esaminiamo l'espansione adiabatica libera. Viene rotta la membrana, il gas si espande liberamente nel vuoto (non compie lavoro sull'esterno $W=0$). Il gas non assorbe o cede energia sotto forma di calore perché è isolato. Quindi il sistema si è modificato (raddoppia il V) ma non si è modificato l'esterno. Come potremmo invertire la trasformazione?

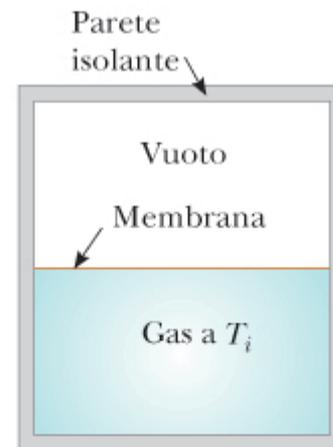


Figura 22.7 Espansione adiabatica libera di un gas.

Mettere un pistone collegato ad un motore e comprimerlo. L'esterno compie lavoro sul sistema. Durante la compressione cambia la temperatura del gas. Potremmo raffreddarlo mettendolo a contatto con una sorgente esterna. Allora potremmo pensare di aver ricondotto il gas allo stato iniziale. Però l'ambiente esterno è cambiato perché ha assorbito energia dal gas. Se usassimo tutta l'energia assorbita per far funzionare il motore allora il bilancio energetico dell'esterno sarebbe nullo. Allora sia il sistema che l'esterno sarebbero tornati alla situazione iniziale e avremmo invertito il processo.

Il secondo principio della termodinamica (formulazione di Kelvin-Planck) però ci dice che l'energia sottratta al gas non può essere completamente convertita in energia meccanica e quindi sotto forma di lavoro.

In conclusione la trasformazione è irreversibile.

E' irreversibile anche perché non avviene attraverso stati di equilibrio. Avviene caoticamente. Ci sono dei punti nel gas tra cui ci sono significative differenze di pressione. Non può essere rappresentata come una curva nel piano PV.

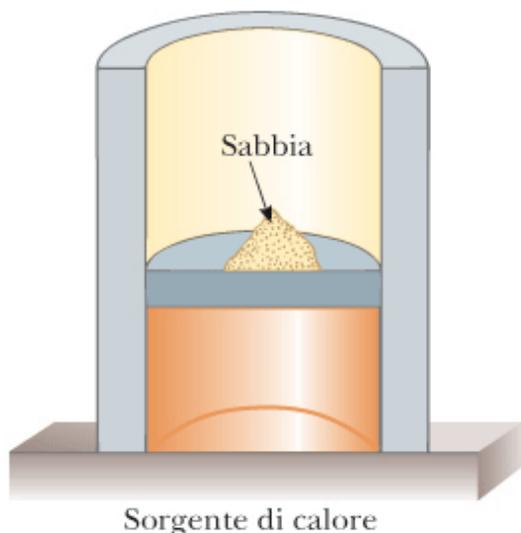


Figura 22.8 Un gas in contatto termico con una sorgente di calore è compresso lentamente dai granelli di sabbia che via via vengono fatti cadere sul pistone. La compressione è isoterma e reversibile.



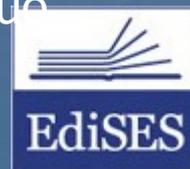
Serway, Jewett
Fisica per scienze ed ingegneria
EdiSES

Tutte le trasformazioni reali sono irreversibili, tuttavia alcune possono essere considerate reversibili.

Pensiamo alla compressione del gas ottenuta aggiungendo piano piano i granelli di sabbia su un pistone privo di attrito. Isoterma perché il gas viene tenuto in contatto con una sorgente di calore e che nel processo scambi con la sorgente la quantità di calore necessaria per mantenere T cost.

La trasformazione avviene per successivi stati di equilibrio e può essere invertita togliendo piano piano i granelli di sabbia.

Nei processi reversibili non ci può essere energia dissipata (moti turbolenti o attriti).



La macchina di Carnot

E' una macchina teorica che opera su un ciclo reversibile, chiamato Ciclo di Carnot.

Una macchina termica che opera su un ciclo ideale reversibile tra due sorgenti di calore è la macchina più efficiente possibile

Nessuna altra macchina può avere un rendimento maggiore.

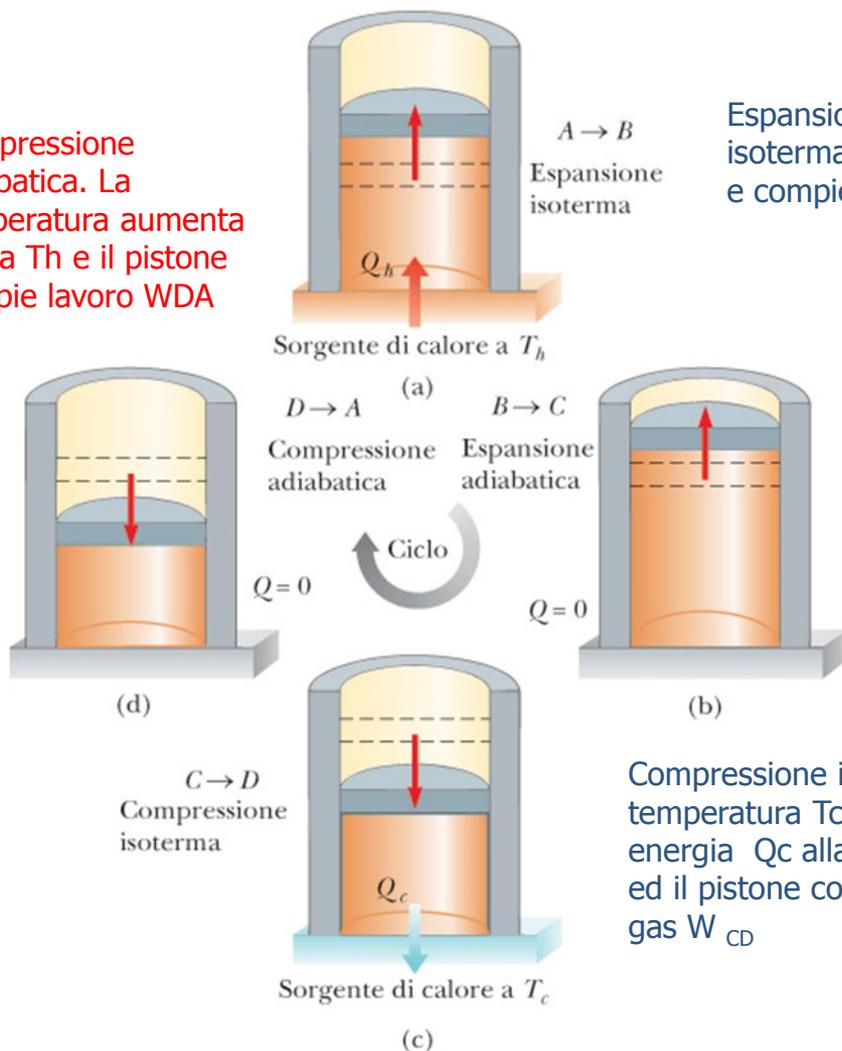
Teorema di Carnot: nessuna macchina termica reale operante tra due sorgenti di calore può essere più efficiente di una macchina di Carnot che opera tra le stesse due sorgenti.

Dimostrazione: supponiamo di avere due macchine una reale di rendimento E e una di Carnot di rendimento E_c che operino tra le due stesse sorgenti di calore. La macchina di Carnot è reversibile e quindi possiamo farla funzionare come frigorifero, l'altra macchina fornisce il lavoro alla macchina di Carnot. Se la macchina reale è più efficiente della macchina di Carnot, allora la macchina «complessiva» fa passare calore dalla sorgente fredda a quella calda senza lavoro dall'esterno (violazione del secondo principio).

Quindi tutte le macchine reali sono meno efficienti di una macchina di Carnot perché opera in maniera reversibile.

Ciclo di Carnot, basato su un gas ideale che opera tra due temperature T_h e T_c .

Compressione
adiabatica. La
temperatura aumenta
fino a T_h e il pistone
compie lavoro W_{DA}



Espansione
isoterma. Assorbe Q_h
e compie lavoro W_{AB}

Espansione adiabatica. La
temperatura decresce da T_h
a T_c compie lavoro W_{BC}

Compressione isoterma alla
temperatura T_c . Il gas cede
energia Q_c alla sorgente fredda
ed il pistone compie lavoro sul
gas W_{CD}

Figura 22.9 Il ciclo di Carnot. (a) Nella trasformazione $A \rightarrow B$, il gas si espande isotericamente essendo in contatto con una sorgente a T_h . (b) Nella trasformazione $B \rightarrow C$, il gas si espande adiabaticamente ($Q = 0$). (c) Nella trasformazione $C \rightarrow D$, il gas viene compresso isotericamente mantenendolo in contatto con una sorgente a $T_c < T_h$. (d) Nella trasformazione $D \rightarrow A$, il gas viene compresso adiabaticamente. Le frecce sul pistone indicano il verso in cui si muove durante ogni trasformazione.

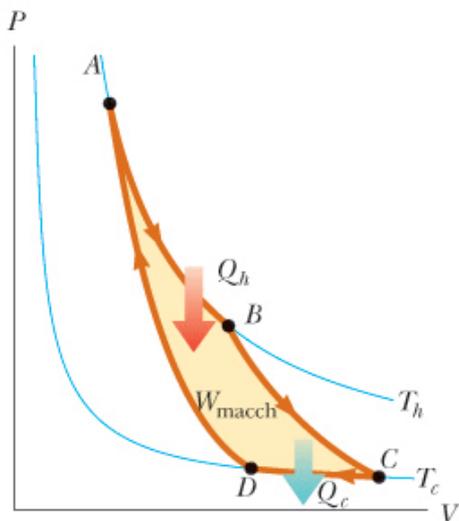


Figura 22.10 Il diagramma PV per il ciclo di Carnot. Il lavoro totale compiuto W_{macch} è uguale alla energia netta trasferita in un ciclo alla macchina di Carnot, $|Q_h| - |Q_c|$. Come in ogni ciclo, il lavoro compiuto è l'area racchiusa dalla curva che rappresenta la trasformazione ciclica nel piano PV . Si noti che, in un ciclo, $\Delta E_{\text{int}} = 0$.

$$e = \frac{W_{\text{macch}}}{|Q_h|} = \frac{|Q_h| - |Q_c|}{|Q_h|} = 1 - \frac{|Q_c|}{|Q_h|}$$

$$\frac{|Q_c|}{|Q_h|} = \frac{T_c}{T_h}$$

$$e_c = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

Tutte le macchine di Carnot che operano tra due sorgenti alle stesse temperature hanno lo stesso rendimento.

Se $T_c = T_h$ rendimento 0.

Se T_c viene abbassata il rendimento aumenta. Se T_c fosse 0K rendimento sarebbe 1.

Generalmete le macchine lavorano a T_c circa 300 K (temperatura ambiente), per cui per aumentare rendimento si aumenta T_h .



George Stample

(a)



George Stample

(b)

Figura 22.13 (a) Una scala reale in una mano di poker estremamente "ordinata", con bassa probabilità di capitare. (b) Una mano di poker "disordinata" e senza alcun valore. La probabilità che capiti l'una o l'altra di queste mani è la stessa. Tuttavia, ci sono talmente tante combinazioni senza valore che la probabilità di ottenere cinque carte senza valore è molto maggiore di quella di ottenere una scala reale di picche.

Entropia

Energia interna e temperatura sono funzioni di stato: il loro valore dipende dallo stato del sistema e non dal processo che ha condotto il sistema in quello stato. Un'altra funzione di stato è l'entropia. Vediamo prima la definizione introdotta da Clausius nel 1865. Poi vedremo un'altra interpretazione.

Supponiamo di avere una trasformazione reversibile. Consideriamo una trasformazione infinitesima in cui il sistema passa da uno stato di equilibrio ad un altro stato di equilibrio infinitamente vicino. Se in questa trasformazione viene scambiata una certa quantità di calore dQ_r , allora la variazione di entropia vale:

$$dS = \frac{dQ_r}{T}$$

Si può mostrare che S è una funzione di stato, quindi la variazione di entropia dipende solo dagli stati iniziali e finali del sistema (indipendente dal cammino). Allora la variazione di entropia in una trasformazione irreversibile può essere determinata calcolando la variazione di entropia in una trasformazione reversibile che colleghi stessi stati iniziali e finali.

Nella meccanica statistica il comportamento di una sostanza è descritto in termini del comportamento statistico degli atomi o delle molecole che la compongono. In questa trattazione si dimostra che i sistemi isolati tendono al disordine e l'entropia è una misura di questo disordine.

Consideriamo un gas in una scatola: se la metà delle particelle avessero velocità verso sinistra e l'altra metà velocità verso destra, questo sarebbe un microstato molto ordinato, ma un tale microstato sarebbe molto improbabile. In realtà le molecole del gas si muovono casualmente in tutte le direzioni cambiando v dopo ogni urto. Situazione altamente disordinata.

Microstati e macrostati:

un microstato è una particolare configurazione dei singoli costituenti del sistema. Un macrostato è una descrizione delle condizioni del sistema da un punto di vista macroscopico e fa uso di variabili macroscopiche.

Es lancio di due dadi. Uno dei possibili risultati è 4 (macrostato); a questo corrispondono 3 possibilità: 1-3; 2-2; 3-1 (microstati).

Macrostato: scala reale di picche dal 10 all'asso. C'è un solo microstato (cioè quelle particolari 5 carte) associato a questo macrostato. Elevato grado di ordine. Mentre una mano di poker di nessun valore di 5 carte corrispondono un gran numero di microstati. La probabilità è molto più elevata.

Anche i processi fisici possono essere visti come macrostati ordinati e disordinati. La probabilità che nel tempo un processo fisico evolva da un macrostato ordinato a uno disordinato è molto maggiore rispetto al contrario perché è molto maggiore il numero di microstati in un macrostato disordinato.



(a)



Riprendiamo la definizione di entropia data in precedenza

$$dS = \frac{dQ_r}{T}$$

Quando l'energia viene assorbita dal sistema $dQ_r > 0 \rightarrow S$ aumenta

Quando l'energia viene ceduta dal sistema $dQ_r < 0 \rightarrow S$ diminuisce

In una trasformazione finita

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ_r}{T} = \int_i^f ds$$

Anche in questo caso possiamo scegliere un cammino qualunque tra gli stati i e f .

Esempio 22.6 Un solido ha un calore latente di fusione L_f e fonde alla temperatura T_m . Si calcoli la variazione di entropia di questa sostanza quando ne viene fusa una massa m .

$$\Delta S = \int \frac{dQ_r}{T}$$

$$= \frac{1}{T_m} \int dQ_r$$

$$= \frac{Q_r}{T_m} = \frac{mL_f}{T_m}$$

$\Delta S > 0$ infatti per far avvenire la fusione dobbiamo cedere calore al corpo.

Che l'entropia aumenti nella fusione si capisce anche da considerazioni statistiche.

Entropia nella macchina termica di Carnot.

Consideriamo una macchina termica che opera tra le temperature T_h e T_c .

Assorbe e/o cede calore durante le isoterme: assorbe Q_h dalla sorgente calda e cede Q_c alla sorgente fredda.

$$\Delta S = \frac{|Q_h|}{T_h} - \frac{|Q_c|}{T_c}$$

Avevamo visto:

$$\frac{|Q_h|}{|Q_c|} = \frac{T_h}{T_c}$$

$$\Delta S = 0$$

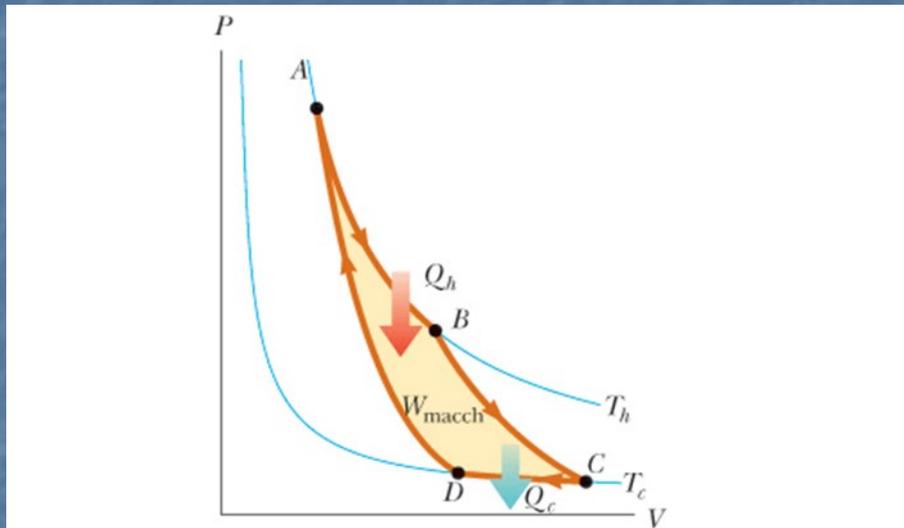


Figura 22.10 Il diagramma PV per il ciclo di Carnot. Il lavoro totale compiuto W_{macch} è uguale alla energia netta trasferita in un ciclo alla macchina di Carnot, $|Q_h| - |Q_c|$. Come in ogni ciclo, il lavoro compiuto è l'area racchiusa dalla curva che rappresenta la trasformazione ciclica nel piano PV . Si noti che, in un ciclo, $\Delta E_{\text{int}} = 0$.

La variazione di entropia per la macchina di Carnot che lavora in un ciclo è nulla. Dato che l'entropia è una funzione di stato, la variazione di entropia è nulla per qualunque ciclo.

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

Variazioni di entropia nelle trasformazioni irreversibili.

Ricordando che l'entropia è una funzione di stato, per calcolare la variazione di entropia in una trasformazione irreversibile, dobbiamo riferirci ad un cammino reversibile che connetta gli stessi stati iniziali e finali e calcolare l'integrale sul cammino reversibile.

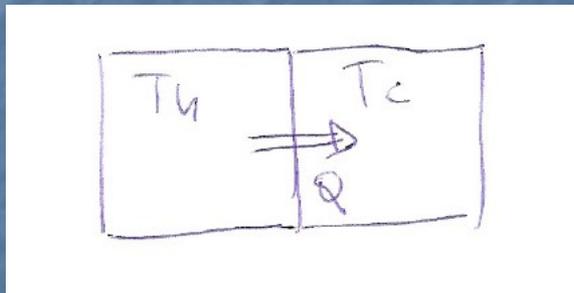
$$\Delta S = \int_i^F \frac{dQ_r}{T} = \int_i^F ds$$

Nei sistemi reali (trasformazioni irreversibili) l'entropia aumenta sempre. Si può enunciare il 2° principio della termodinamica in termini di entropia:

L'entropia totale in un sistema isolato che evolve non può mai diminuire. Se la trasformazione è irreversibile l'entropia totale di un sistema isolato può solo aumentare. In una trasformazione reversibile, l'entropia di un sistema isolato rimane costante.

L'entropia dell'universo tende ad aumentare (l'universo è un sistema isolato).

Variazione di entropia nella conduzione del calore: consideriamo due sorgenti a temperatura T_h e T_c , messe a contatto e isolate dal resto dell'universo. Il processo è irreversibile. Dobbiamo trovare un processo reversibile equivalente che dia passaggio netto di calore da T_h a T_c . Poiché questa potrebbe essere un'isoterma in cui viene scambiato calore a T costante abbiamo:



$$\Delta S_u = \frac{Q}{T_c} + \frac{-Q}{T_h} > 0$$

Essendo $T_h > T_c$ $\Delta S > 0$, l'aumento di entropia della sorgente fredda supera la diminuzione di entropia della sorgente calda.

Questo corrisponde al passaggio ad uno stato + disordinato, in quanto la differenza tra le energie cinetiche medie delle molecole diminuisce.

Variation of entropy in free expansion.

The gas goes from V_i to V_f .

We need

to find a reversible path and find dQ_r . We take an isothermal expansion as a reversible equivalent in which the gas expands slowly against a piston.

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ_r}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f dQ_r$$

$$\int_i^f dQ_r = -W$$

$$\int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Entropy increases, in fact the gas finds itself in a more disordered state.

$$\Delta S = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

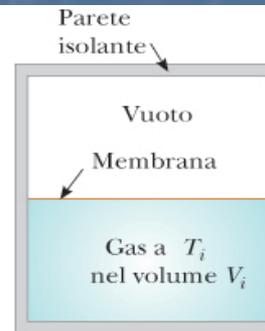


Figura 22.14 Espansione adiabatica libera di un gas. Quando si rompe la membrana che separa il gas dalla regione in cui è stato fatto il vuoto, il gas si espande liberamente ed irreversibilmente e, di conseguenza, alla fine del processo occupa un volume maggiore. Il contenitore è termicamente isolato dall'esterno, per cui $Q = 0$.

ed ingegneria