

PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA

Bellucci, Bravetti, Pappalardo

A series of several parallel white lines of varying lengths, slanted diagonally from the bottom-left towards the top-right, located in the lower right quadrant of the slide.

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Un qualunque sistema di particelle può interagire con l'esterno in quattro modi differenti: assorbendo o cedendo calore, compiendo o subendo un lavoro. Ognuna di queste azioni equivale a uno scambio di energia interna del sistema con l'ambiente. Gli scambi tra sistema e ambiente sono regolati dal primo principio della termodinamica: $\Delta U = Q - L$. Dove ΔU (J) è la variazione di energia interna Q (J) è il calore scambiato e L (J) è il lavoro scambiato

Sulla formula valgono le seguenti convenzioni dei segni:

- L è positivo se il lavoro fatto dal sistema
- L è negativo se il lavoro fatto sul sistema
- Q è positivo se il calore è assorbito dal sistema
- Q è negativo se il calore è ceduto dal sistema

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Il primo principio non ci dice, però, in che verso può manifestarsi spontaneamente il fenomeno infatti le trasformazioni lavoro-calore e calore-lavoro non sono uguali.

Nella prima trasformazione (lavoro-calore) non ha alcun limite, mentre la seconda (calore-lavoro) non può verificarsi del tutto perché non tutto il calore somministrato può trasformarsi in calore.

E questo costituisce il secondo principio della termodinamica.

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA (KELVIN-PLANK)

Una macchina termica ha sempre un rendimento minore del 100% questo fatto è l'enunciato di kelvin.

E' impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia **solo** quello di convertire in lavoro o il calore prelevato da una sola sorgente

E' importante la parola solo perché il calore può essere trasformato tutto in calore se intervengono altri fenomeni. In altre parole la perdita di calore è inevitabile.

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA(CLAUSIUS)

Clausius diede un altro enunciato al secondo principio della termodinamica e disse che:

E' impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia il passaggio di calore da un corpo a una data temperatura a uno a temperatura maggiore del primo.

Le parole unico risultato sono importanti perché il calore può passare da un corpo freddo a uno più caldo solo se intervengono altre forze(ad esempio un frigorifero che è un sistema termodinamico che tramite trasformazioni cicliche trasferisce calore da un serbatoio freddo a uno caldo utilizzando lavoro fornito dall' esterno). In altre parole i processi naturali avvengono in un senso che non può essere invertito.

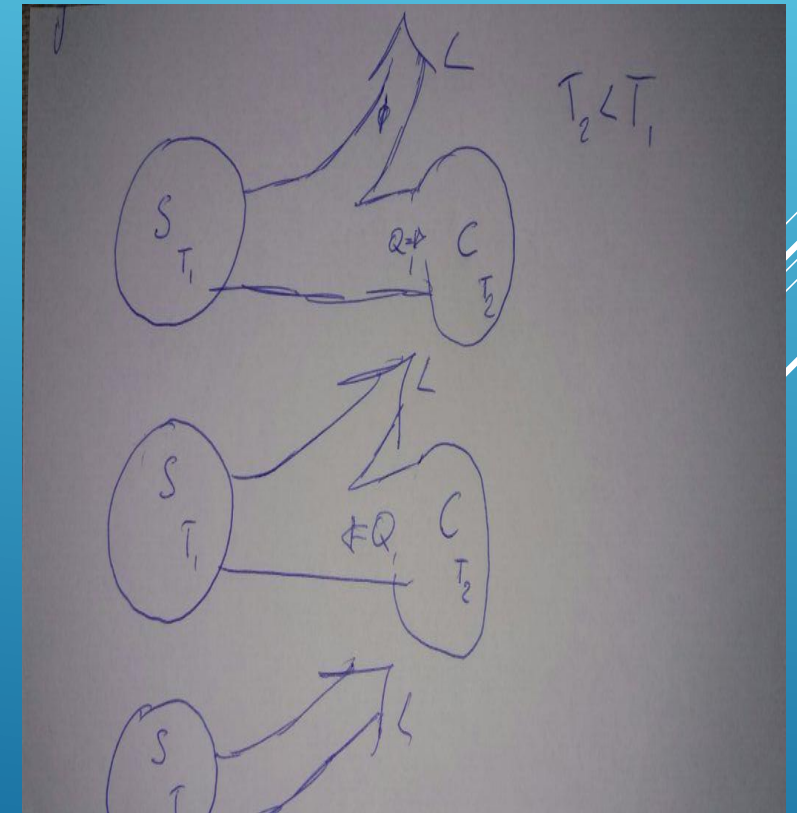
DIMOSTRAZIONE UGUAGLIANZA TRA GLI ENUNCIATI DEL SECONDO PRINCIPIO

Per dimostrare l'uguaglianza tra le due formulazioni (di Clausius e di Kelvin) del secondo principio bisogna procedere per assurdo, ipotizzando cioè che una delle due sia falsa e dimostrare che risulta falsa anche la seconda. Se, per esempio, si assume che il postulato di Kelvin sia falso, sarebbe possibile, utilizzando il calore fornito da una sorgente, ottenere come unico risultato lavoro. Se, per esempio, la sorgente si trovasse a temperatura T_1 e il lavoro prodotto su un corpo, a temperatura iniziale $T_2 > T_1$, venisse trasformato in calore, questo andrebbe ad aumentare la temperatura del corpo e come risultato si avrebbe il passaggio di calore da un corpo a temperatura minore a uno a temperatura maggiore, in contraddizione con quanto afferma l'enunciato di Clausius del secondo principio. (sorgente S a temperatura T_1 produce lavoro su un corpo C a temperatura $T_2 > T_1$ producendo calore e aumentando T_2).

DIMOSTRAZIONE UGUAGLIANZA TRA GLI ENUNCIATI DEL SECONDO PRINCIPIO

Viceversa, se si suppone falso l'enunciato di Clausius, si teorizza la possibilità di operare una trasformazione che abbia come risultato il passaggio di calore da un corpo a temperatura minore T_1 a uno a temperatura maggiore T_2 : quindi sarebbe possibile realizzare una macchina termica che utilizzasse il calore della sorgente a temperatura T_2 e ne cedesse una parte alla sorgente a temperatura minore, producendo lavoro: l'unico risultato sarebbe la trasformazione di calore in lavoro, a spese della sorgente a temperatura minore, in contraddizione con l'enunciato di Kelvin.

(sorgente S a temperatura T_1 crea lavoro e il calore Q_1 restante a un corpo C a temperatura T_2 con $T_2 < T_1$ dopodiché si dovrebbe ritrasferire Q_1 alla sorgente S 'annullando' così il corpo C)



DIMOSTRAZIONE STATISTICA SECONDO PRINCIPIO

- ▶ Le varie formulazioni del secondo principio della termodinamica esprimono ciò che accade ma non perché accade. Alle domande sul perché il calore si trasferisce dal corpo più caldo a quello più freddo o perché l'universo diventa sempre più disordinato o sulla motivazione per la quale diventi sempre meno disponibile a compiere lavoro la risposta è che il disordine è molto più probabile dell'ordine. L'interpretazione statistica costituisce quindi un metodo per comprendere al meglio molti fenomeni. Un macrostato è una proprietà complessiva di un sistema. Ogni sequenza è detta microstato che costituisce una descrizione dettagliata di ogni elemento del sistema. I macrostati del gas corrispondono alle sue proprietà macroscopiche come pressione, volume e temperatura; i suoi microstati corrispondono alla descrizione della velocità e della posizione di ogni atomo: 1.0 cm^3 di gas a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ e alla pressione di 1 atm contengono 2.7×10^{19} atomi. Così ogni macrostato ha un numero altissimo di microstati ovvero un numero altissimo di modi con i quali un atomo può trovarsi pur trovandosi nelle stesse condizioni di temperatura e pressione. Gli atomi si troveranno nello spazio secondo la distribuzione di Maxwell-Boltzmann e si muoveranno in modo casuale in una condizione di massimo disordine.

DIMOSTRAZIONE STATISTICA SECONDO PRINCIPIO

La possibilità che tutti gli atomi si trovino confinati in un angolo e con velocità uguali è minima: al punto da poter essere considerata impossibile. La condizione di disordine corrisponde ad un'alta entropia mentre una condizione ordinata a una bassa entropia. Se gli atomi, inizialmente confinati in un angolo vengono lasciati liberi di muoversi essi ben presto andranno a occupare lo spazio disponibile senza mai riornare allo stato originario. Boltzmann provò che l'entropia di un sistema in un dato stato può essere scritta come:

$$S = k \ln W$$

Dove $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K ed è detta **costante di Boltzmann** e $\ln W$ è il logaritmo naturale dei numeri di microstati che corrispondono a un determinato macrostato. W è proporzionale alla probabilità che si manifesti quel determinato macrostato. L'entropia risulta così relazionata alla probabilità di uno stato; il secondo principio della termodinamica può quindi essere espresso come un aumento spontaneo di entropia in ogni processo.