

# Termodinamica

La termodinamica è quella branca della fisica che studia e descrive le trasformazioni, dette trasformazioni termodinamiche, subite da un sistema fisico, detto sistema termodinamico, in seguito a processi che coinvolgono la trasformazione di massa ed energia.

La termodinamica si basa sul concetto di *sistema macroscopico*, ovvero una porzione di massa fisicamente o concettualmente separata dall'ambiente esterno, che spesso si presenta non perturbato dallo scambio di energia con il sistema. Lo stato di un sistema macroscopico che si trova in condizione di equilibrio è specificato da grandezze dette *variabili termodinamiche* o *funzioni di stato* come temperatura, pressione, volume e composizione chimica.

# 1° Principio della Termodinamica

Il **primo principio della termodinamica**, anche detto, legge di conservazione dell'energia, è una legge fondamentale della teoria della termodinamica e afferma che:

**« L'energia di un sistema termodinamico chiuso non si crea né si distrugge, ma si trasforma, passando da una forma a un'altra. »**

Nella forma più generale e semplice, esso si enuncia dicendo che esiste una funzione delle coordinate termodinamiche di un sistema, chiamata energia interna  $U$ , le cui variazioni danno gli scambi energetici del sistema con l'ambiente che lo circonda.

Durante una trasformazione, si fornisce energia al sistema sia tramite un lavoro meccanico che con uno scambio di calore. Questa energia resta immagazzinata sotto forma di energia interna e può essere successivamente riutilizzata.

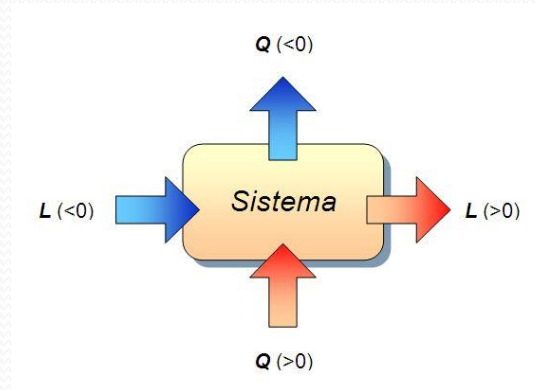
Dati due stati  $A$  e  $B$ , la variazione di energia interna  $\Delta U = U(B) - U(A)$  è pari alla differenza del calore assorbito/trasmesso  $Q$  e del lavoro compiuto/subito  $W$  dal sistema durante la trasformazione:

$$\Delta U = Q - W$$

Il primo principio mette in evidenza l'esistenza di un meccanismo di scambio di energia, che non è esprimibile come lavoro meccanico macroscopico: a questo si dà il nome di calore. L'equivalenza tra lavoro e calore fu dimostrata da Joule attraverso una serie di esperimenti verso la metà del 1800.

Un sistema generico può scambiare energia  $\Delta E$  con l'ambiente in diversi modi:

- **Lavoro conservativo**  $-\Delta(T+V)$  se avviene tramite una forza conservativa sul sistema
- **Lavoro deformante**  $W$ , positivo se *svolto* dal sistema, negativo se *ricevuto* dal sistema.
- **Calore**  $Q$ , se dipende da una variazione di temperatura, positivo se *assorbito* dal sistema, negativo se *ceduto* dal sistema
- **Massa**  $\Delta M \langle e \rangle$ : se le è associata un'energia media  $\langle e \rangle$
- **Metabolismo**  $\mu \Delta N$ , che trasforma massa in energia o viceversa in base a potenziale chimico e quantità di sostanza: quest'ultima è positiva se generata nel sistema e negativa se scomparsa.



# 2° Principio della Termodinamica

Il **secondo principio della termodinamica** enuncia l'irreversibilità di molti eventi termodinamici, quali ad esempio il passaggio di calore da un corpo caldo ad un corpo freddo. A differenza di altre leggi fisiche, il secondo principio è fondamentalmente legato alla freccia del tempo.

Il **secondo principio della termodinamica** possiede diverse formulazioni equivalenti, delle quali una si fonda sull'introduzione di una funzione di stato, l'entropia: in questo caso il secondo principio afferma che *l'entropia di un sistema isolato lontano dall'equilibrio termico tende ad aumentare nel tempo, finché l'equilibrio non è raggiunto*. In meccanica statistica, classica e quantistica, si definisce l'entropia a partire dal volume nello spazio delle fasi occupato dal sistema in maniera da soddisfare automaticamente il secondo principio.

- Esistono molte formulazioni equivalenti di questo principio. Quelle che storicamente si sono rivelate più importanti sono:
- «È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di trasferire calore da un corpo più freddo a uno più caldo senza l'apporto di lavoro esterno» (formulazione di Clausius).
- «È impossibile realizzare una trasformazione ciclica il cui unico risultato sia la trasformazione in lavoro di tutto il calore assorbito da una sorgente omogenea» (formulazione di Kelvin-Planck).
- «È impossibile 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»

$$(dS/dT) \geq 0$$

Questo principio ha avuto, da un punto di vista storico, un impatto notevole. Infatti indirettamente sancisce l'impossibilità di realizzare il moto perpetuo cosiddetto di seconda specie e tramite la non reversibilità dei processi termodinamici definisce una freccia del tempo.

# Equivalenza dei primi due enunciati

L'equivalenza dell'enunciato di Kelvin-Planck e di quello di Clausius si può mostrare tramite il seguente ragionamento.

## ***Kelvin implica Clausius***

Supponiamo per assurdo che l'enunciato di Clausius sia falso, ossia che esista una macchina frigorifera ciclica in grado di trasferire calore da una sorgente fredda ad una calda, senza apporto di lavoro esterno.

Possiamo allora far lavorare una macchina termica tra le due sorgenti, in modo tale che essa sottragga ad ogni ciclo una quantità di calore  $Q'$  dalla sorgente calda, trasferendo a quella fredda una quantità  $Q$  e convertendo la differenza  $Q' - Q$  in lavoro.

La sorgente fredda allora non subisce alcun trasferimento netto di calore e pertanto il nostro sistema di macchine termiche sta estraendo calore, globalmente, dalla sola sorgente calda, producendo esclusivamente lavoro, in violazione della formulazione di Kelvin-Planck del secondo principio.

## ***Clausius implica Kelvin***

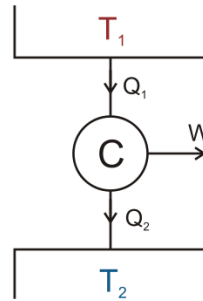
Supponiamo ora di poter convertire integralmente il calore in lavoro, estratto per mezzo di una macchina ciclica da una sola sorgente  $S$  a temperatura costante.

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.

I primi due enunciati, sopra esposti, hanno una formalizzazione matematica rigorosa. Il teorema di Carnot fornisce il tramite attraverso il quale formalizzare matematicamente i primi due enunciati. Consideriamo una macchina di Carnot che operi tra due sorgenti a temperatura differente. Il rendimento di una macchina termica "motrice" (cioè che produca lavoro) è definito come:

$$\eta = W/Q_1 = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = 1 - |Q_2|/|Q_1|$$



Mentre per la macchina di Carnot si dimostra che:

$$\eta_c = 1 - |Q_2|/|Q_1| = 1 - (T_2/T_1)$$

Per una macchina di Carnot che lavora tra due sorgenti vale il teorema di Carnot, per il quale il rendimento di una macchina qualsiasi che opera fra le due sorgenti a temperatura  $T_1$  e  $T_2 < T_1$  è minore o uguale al rendimento di una macchina termica reversibile che operi fra le stesse temperature.



# Derivazione dalla meccanica statistica

## Due sistemi a contatto - Termodinamica

Supponiamo di avere due sistemi termodinamici isolati, i cui stati sono caratterizzati dall'energia interna  $U$ , volume  $V$  e numero di particelle  $N$ . Lo stato del primo sistema sarà quindi caratterizzato dalla terna  $U_1, V_1, N_1$  e dotato di un'entropia  $S_1$  ed analogamente il secondo da  $U_2, V_2, N_2$  con un'entropia  $S_2$ .

Mettendoli a contatto, permettendo cioè uno scambio di energia, i due sistemi raggiungeranno gli stati d'equilibrio.

Il secondo principio della termodinamica dice che l'entropia finale, cioè la somma delle entropie all'equilibrio, è maggiore della somma delle entropie iniziali. In realtà, dato che qualunque coppia di stati con energie iniziali tali che  $U_1+U_2=\underline{U}_1+\underline{U}_2$  porterà allo stesso stato d'equilibrio, si può affermare che:

$$S(U, V, N) = S(\underline{U}_1, \underline{V}_1, \underline{N}_1) + S(\underline{U}_2, \underline{V}_2, \underline{N}_2) \geq S(U_1, V_1, N_1) + S(U_2, V_2, N_2)$$

Questo è semplicemente un altro modo di porre il secondo principio della termodinamica.