- Seconda legge della termodinamica
- Irreversibilità
- Teorema di Carnot
- Teorema di Clausius
- Entropia

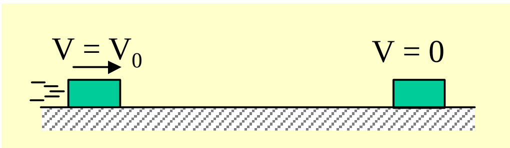
Conversione Lavoro-Calore, Calore-Lavoro

Prima legge della termodinamica:
non pone alcun limite alla conversione del lavoro in calore e viceversa In un qualsiasi processo termodinamico è possibile avere come unico risultato la conversione del lavoro in calore come anche del calore il lavoro.

$$\boxed{L \rightleftarrows Q}$$

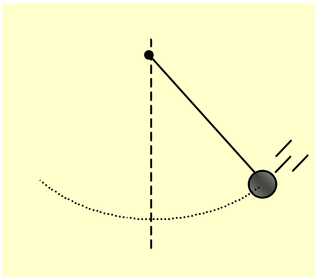
Conversione di lavoro in calore $L \longrightarrow Q$

È possibile convertire lavoro in calore senza alterare lo stato del sistema.
Esempi:
1) Sistema = blocco che scivola su un piano con attrito; serbatoio = aria



$$Q = L + \Delta U$$

Lavoro forza di attrito $\rightarrow$ ΔU del blocco e, localmente, del piano di scorrimento $\rightarrow$ aumento della T del blocco e del piano $\rightarrow$ flusso di calore dal blocco e dal piano verso l'aria dell'ambiente. La temperatura dell'aria non cambia apprezzabilmente.
Il sistema blocco piano di scorrimento ritornano nello stato termodinamico iniziale.

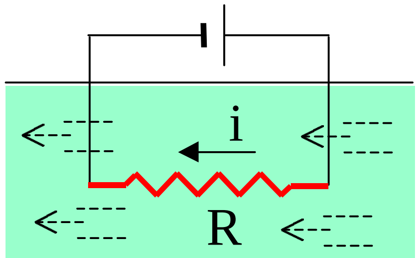


2) Sistema = pendolo che oscilla nell'aria e si ferma a causa dell'attrito; serbatoio = aria

Lavoro della forza peso → ΔU del pendolo → aumento della T del pendolo → flusso di calore dal pendolo verso l'aria dell'ambiente. La temperatura dell'aria non cambia apprezzabilmente.

Il lavoro è convertito integralmente in calore.

Il sistema pendolo ritorna nello stato termodinamico iniziale.



3) Sistema = resistenza elettrica; serbatoio = acqua di un fiume

Lavoro di origine elettrica → ΔU della resistenza elettrica → aumento della T della resistenza → flusso di calore dalla resistenza all'acqua del fiume. La temperatura del fiume non cambia apprezzabilmente.

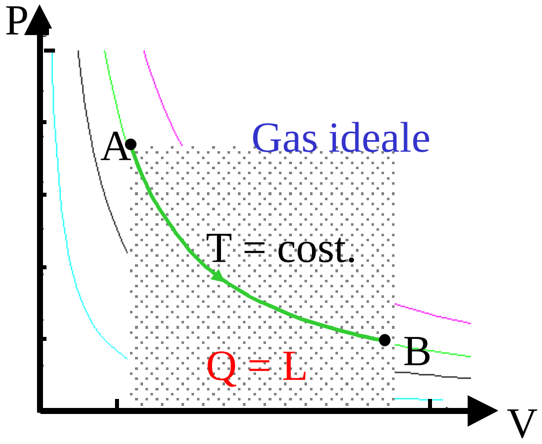
Il lavoro è convertito integralmente in calore. Le coordinate termodinamiche del sistema non subiscono alcuna variazione. La trasformazione del lavoro in calore può proseguire all'infinito.

Se si compie un qualsiasi tipo di lavoro a contatto con una riserva di calore, esso viene integralmente convertito in calore senza che lo stato termodinamico del sistema cambi.

La conversione di lavoro in calore ha un rendimento del 100% e può durare un tempo infinitamente lungo.

Conversione di calore in lavoro $Q \longrightarrow L$

È impossibile convertire integralmente calore in lavoro senza alterare lo stato del sistema.



Sistema = gas ideale in contatto termico con un serbatoio a T = cost.

Processo: espansione isoterma reversibile, $\Delta U = 0$,

$\rightarrow Q = L + \Delta U = L$ conversione integrale di calore in lavoro.

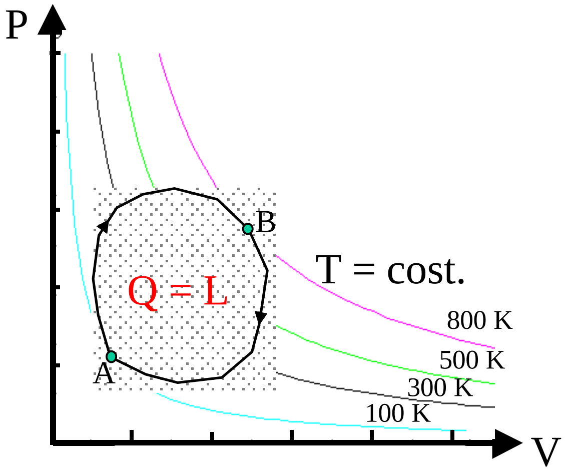
Lo stato del sistema cambia:

stato iniziale : (P_A, V_A),

stato finale: (P_B, V_B).

La trasformazione del lavoro in calore non può proseguire all'infinito.

Trasformazioni cicliche: A →B →A,



Al termine di un ciclo A →B →A, $\Delta U = 0$, $\Rightarrow Q = L$

Q rappresenta il lavoro totale scambiato dalla sostanza termodinamica con le sorgenti di calore: $Q = Q_{AB} + Q_{BA}$

A →B la sostanza si scalda: $Q_{AB}>0$

B →A la sostanza si raffredda: $Q_{BA}<0$

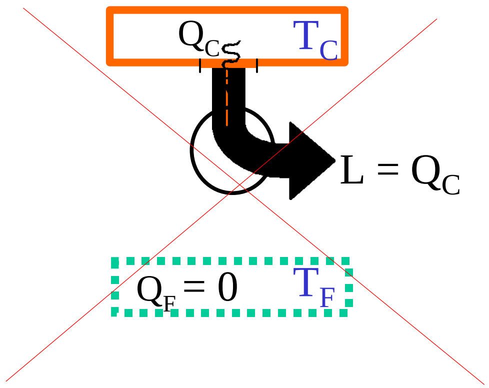
$L = Q_{AB} - |Q_{BA}| > 0$; non tutto il calore assorbito dalla sostanza termodinamica viene convertito in lavoro, una parte viene ceduto alle sorgenti fredde.

La conversione calore - lavoro non è integrale.

Seconda legge della termodinamica

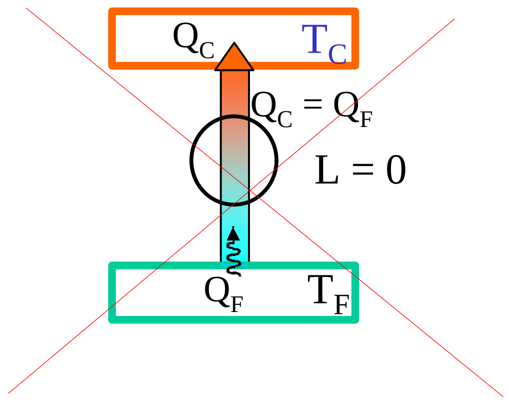
In un processo termodinamico è impossibile avere come unico risultato la trasformazione integrale del calore in lavoro.

Enunciato di Kelvin-Plank



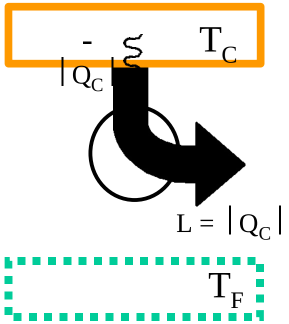
Enunciato di Clausius

È impossibile realizzare un frigorifero che non utilizzi lavoro dall'esterno



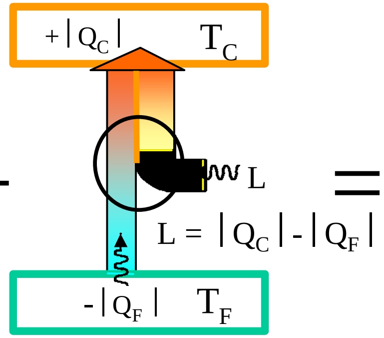
Equivalenza degli enunciati di Kelvin-Plank e Clausius

Se è falso l'enunciato di Kelvin-Plank è falso l'enunciato di Clausius



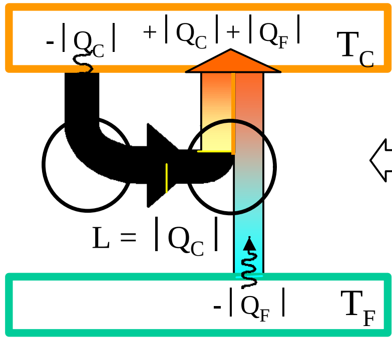
Macchina che viola l'enunciato di Kelvin-Plank

+



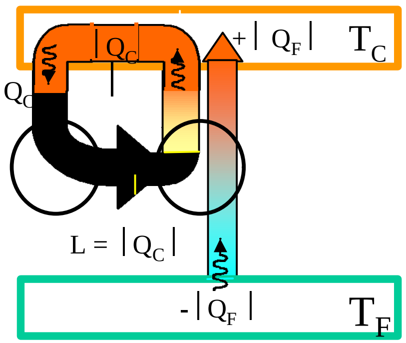
Frigorifero reale

=

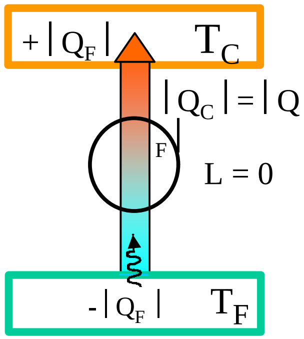


Combinazione della macchina che viola l'enunciato di Kelvin-Plank e del frigorifero reale

⟺

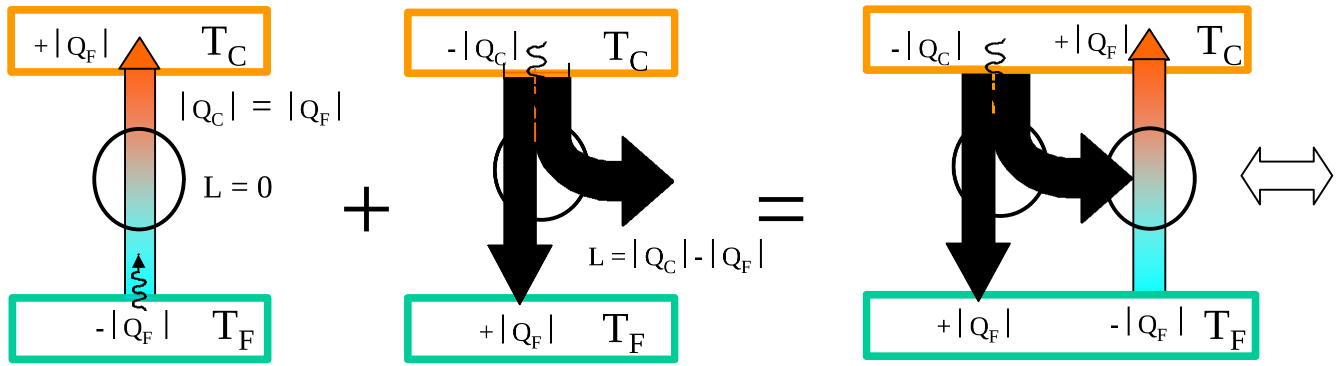


⟺



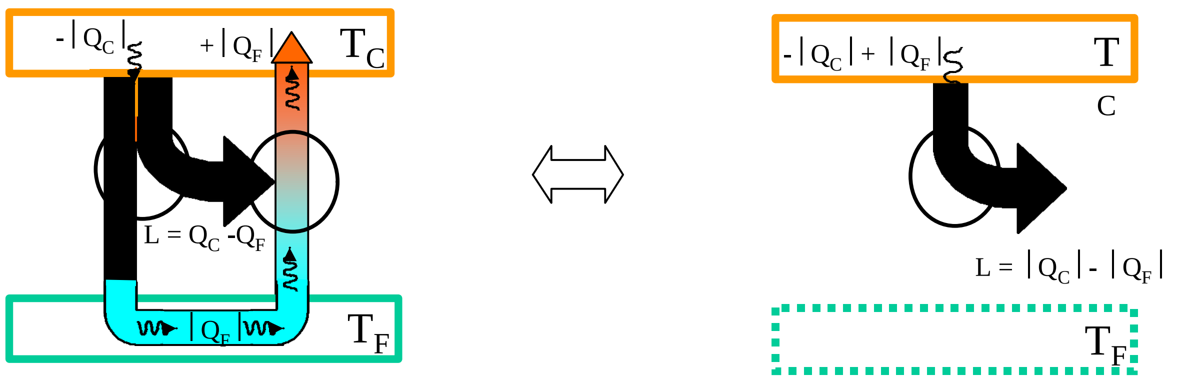
Frigorifero che viola l'enunciato di Kelvin-Plank

Se è falso l’enunciato di Clausius è falso anche l’enunciato di Kelvin-Plank



Frigorifero che viola l’enunciato di Kelvin-Plank

Combinazione del frigorifero che viola l’enunciato di Kelvin-Plank e della macchina reale



Macchina che viola l’enunciato di Kelvin-Plank

Impossibilità del moto perpetuo di prima e seconda specie

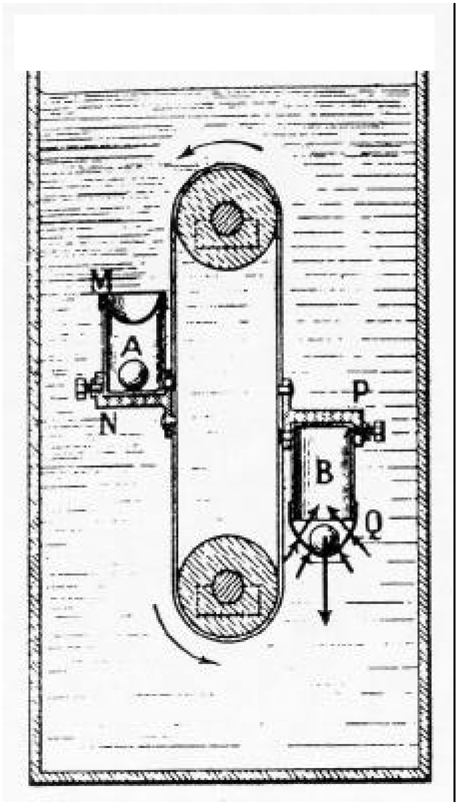
Cos'è il "perpetuum mobile" chiede l'interlocutore a Bertoldo. *È il moto perpetuo* risponde Bertoldo. *Se lo troverò non vedo più confini all'attività creativa dell'uomo. Creare l'oro è certo un problema attraente, una scoperta senza dubbio curiosa, ma trovare una soluzione al moto perpetuo,…* "Puskin Scene di vita cavalleresca"

Impossibilità del moto perpetuo di prima specie

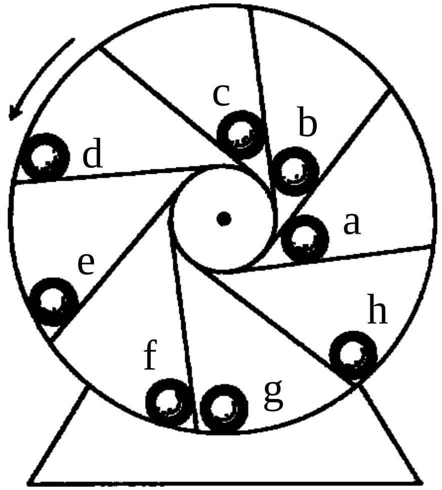
è impossibile realizzare macchine che violino la prima legge della termodinamica,

macchine , cioè, che producano lavoro senza consumare energia. Ancor prima della formulazione della legge di conservazione dell'energia, nel 1775, l'Accademia Francese delle Scienze si pronunciò sull'impossibilità del moto perpetuo di prima specie. I progetti di macchine che avevano la pretesa di produrre indefinitamente lavoro convertendo energia potenziale in energia di movimento venivano immediatamente rigettati. Questo genere di macchine non teneva conto degli attriti.

Macchine che produrrebbero moto perpetuo di prima specie



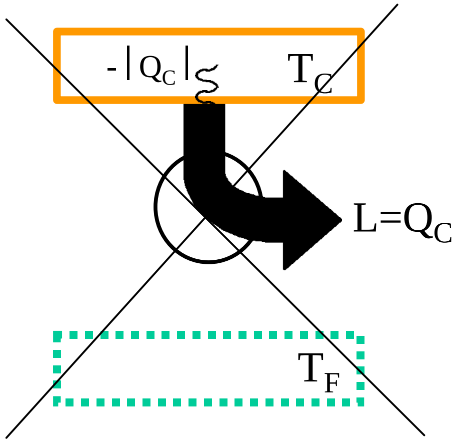
La spinta di Archimede sul vano B appare sovrastare quella sul vano A. L'apparente momento causerebbe la rotazione antioraria del dispositivo.



Le sfere contenute nel grosso tamburo rotolando verso il centro (a-c) e verso il bordo (d-h) producono un apparente momento ed una rotazione antioraria.
Alcuni documenti riportano che nel 17 secolo un simile tamburo, del diametro di circa 4 m, fu costruito nella torre di Londra per il re d'Inghilterra. Non si sa nulla però di ciò che accadde al costruttore. (Chambers Encyclopedia 1858).

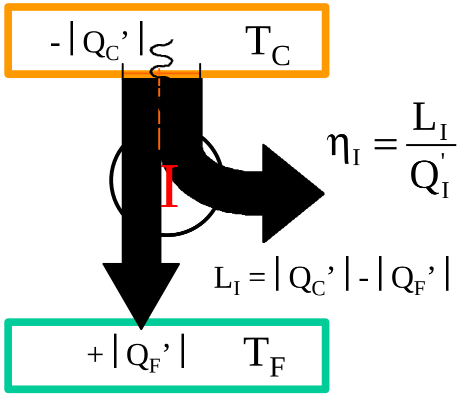
Impossibilità del moto perpetuo di seconda specie specie
è impossibile realizzare macchine che violino la seconda legge della termodinamica,

macchine, cioè, che assorbono calore da una sola sorgente a singola temperatura e lo trasformano in lavoro. Tali macchine potrebbero contare su riserve di calore immense quali il sole, l'atmosfera, gli oceani, la terra,…Il loro uso permetterebbe così agli aerei di volare, alle navi di muoversi, agli elettrodomestici di funzionare senza utilizzare carburante o energia elettrica….tutto a spese del raffreddamento delle sorgenti da cui esse assorbono calore, l'aria, il mare, la terra.

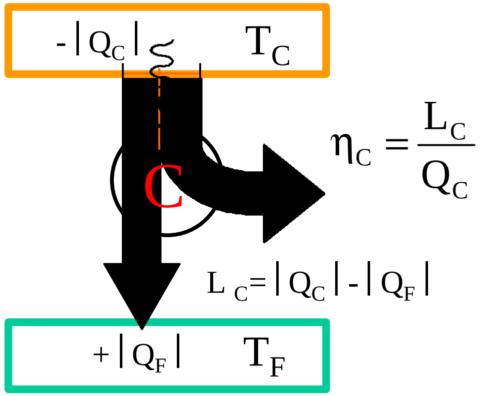


Teorema di Carnot

Tra tutte le macchine termiche che utilizzano due sole sorgenti di calore a due determinate temperature la macchina di Carnot che opera fra la stessa coppia di sorgenti è quella che ha il massimo rendimento.



Macchina reale I (Irreversibile)



Macchina di Carnot C (Reversibile)

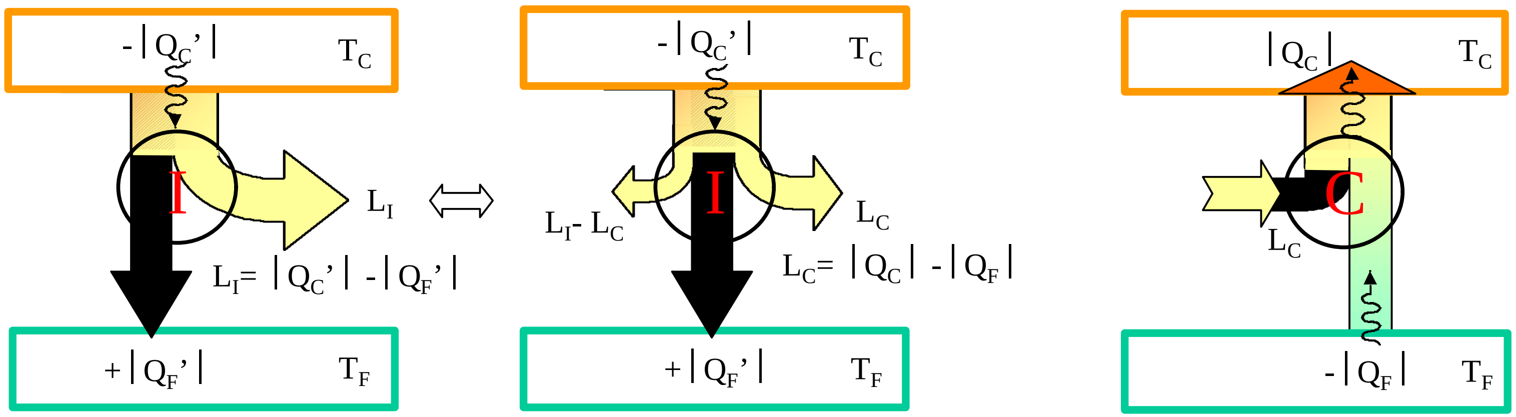
$$\boxed{\eta_I < \eta_C}$$

Dimostrazione

La dimostrazione del teorema di Carnot si effettua ragionando *per assurdo*, assumendo cioè che il rendimento della macchina reale è maggiore di quello della macchina di Carnot. La conseguenza di questa ipotesi è la violazione della seconda legge della termodinamica.

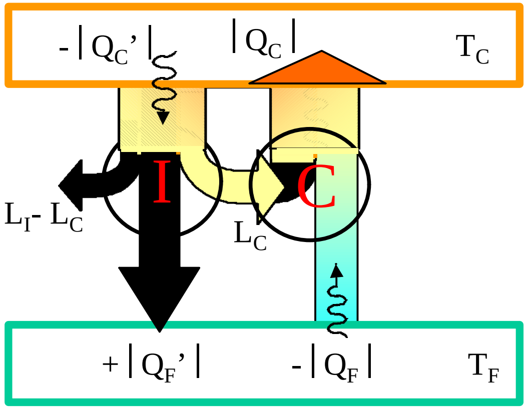
Sia, *per assurdo* $\eta_C < \eta_I \iff \dfrac{L_C}{Q_C} < \dfrac{L_I}{Q_C'}$; nell'ipotesi che, $Q_C = Q_C'$ (*), si avrebbe $L_C < L_I$,

cioè la macchina reale produrrebbe un lavoro superiore a quello della macchina di Carnot. Di questo la voro una parte, L_C, potrebbe essere utilizzata per far funzionare in senso inverso la macchina di Carnot, che per sua natura è reversibile, come un frigorifero di Carnot; il resto, $L_I - L_C > 0$, sarebbe disponibile come lavoro utile. Il sistema combinato della macchina reale e del frigorifero di Carnot corrisponde, però, ad una macchina che viola l'enunciato di Kelvin-Plank della II legge della termodinamica. L'ipotesi iniziale, assunta *per assurdo*, porta ad un assurdo, e, come tale, va rigettata. Si ha quindi che $\eta_C > \eta_I$.



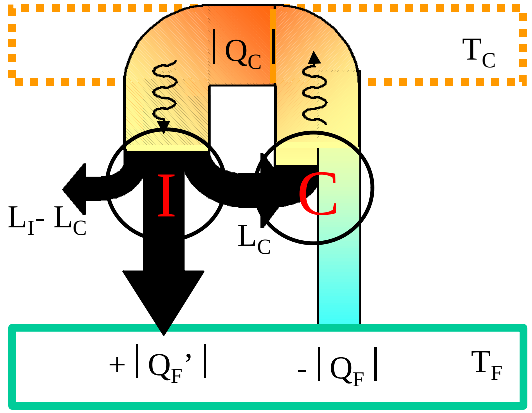
Macchina reale Macchina reale Frigorifero di Carnot

(*) Il confronto dei rendimenti si potrebbe eseguire anche imponendo che $L_C = L_I$ e, di conseguenza , che $Q_C > Q_I$. In tal caso la dimostrazione segue lo stesso svolgimento e porta alla conclusione che il sistema combinato viola l'enunciato di Clausius del la seconda legge della termodinamica.



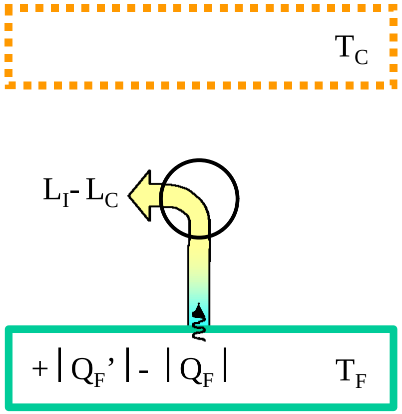
Sistema composto dalla macchina reale e dal frigorifero di Carnot

$\Longleftrightarrow$



Alla sorgente calda affluisce tanto calore quanto ne defluisce: $|Q_C| - |Q_C'| = 0$

$\Longleftrightarrow$



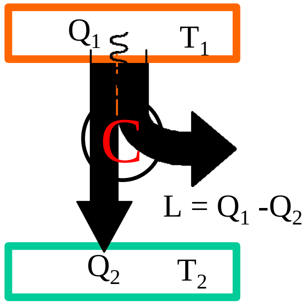
Verifichiamo che il calore che affluisce al fluido operatore del sistema composto dalla macchina reale e dal frigorifero di Carnot, $-|Q_F'| + |Q_F|$, coincide con il lavoro utile $L_I - L_C$:

$$-|Q_F'| + |Q_F| = (L_I - |Q_C'|) + |Q_F| = (L_I - |Q_C|) + |Q_F| =$$

$$L_I - (|Q_C| - |Q_F|) = L_I - L_C.$$

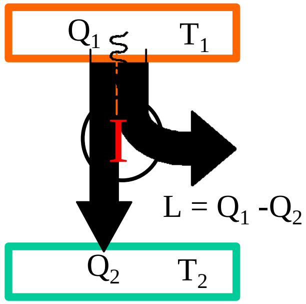
Il lavoro $L_I - L_C$ viene prodotto da una macchina che lavora con una sola sorgente. Questo è in contrasto con la II legge della termodinamica. Non è dunque vero che $\eta_C < \eta_I$ ma si ha che $\eta_C > \eta_I$.

Teorema di Clausius



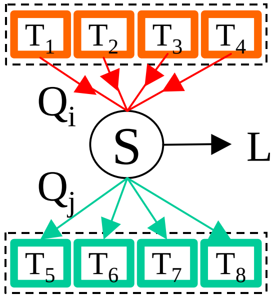
In una macchina di Carnot, indicando con Q_i il calore che fluisce tra sorgenti e fluido di lavoro in un numero intero di cicli, alla temperatura Ti delle sorgenti, si ha che:

$$\sum_{i=1}^{2} \frac{Q_i}{T_i} = 0$$



In una macchina reale che utilizza due sorgenti, indicando con Q_i il calore che fluisce tra sorgenti e fluido di lavoro in un numero intero di cicli, alla temperatura Ti delle sorgenti, si ha che:

$$\sum_{i=1}^{2} \frac{Q_i}{T_i} < 0$$

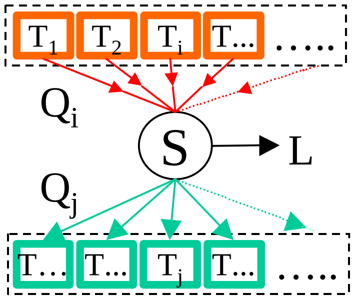


In una macchina che utilizza N sorgenti, indicando con Q_i il calore che fluisce tra sorgenti e fluido di lavoro in un numero intero di cicli, alla temperatura T_i delle sorgenti, si ha che

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

dove, l'uguaglianza è valida se la macchina è reversibile.

In generale

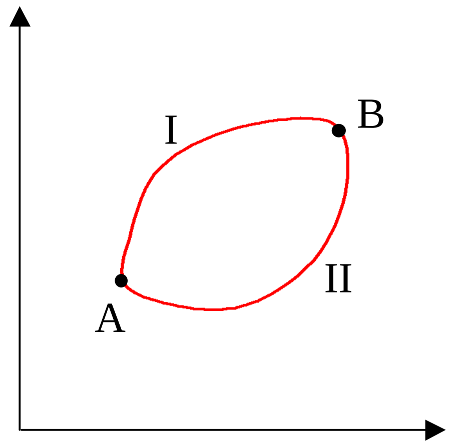


In una macchina che utilizza infinite sorgenti di calore, indicando con δQ il calore che fluisce tra sorgenti e fluido di lavoro, alla temperatura T delle sorgenti in un numero intero di cicli, si ha che

$$\boxed{\oint \frac{\partial Q}{T} \leq 0}$$

dove, l'uguaglianza è valida se la macchina è reversibile.

Entropia



Applicazione del teorema di Clausius ad un qualsiasi ciclo reversibile. Indicando con I e II i cammini che portano da A a B e da B ad A, si ha che:

$$0 = \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{A\,I}^{B} \frac{\delta Q}{T} + \int_{B\,II}^{A} \frac{\delta Q}{T} = \int_{A\,I}^{B} \frac{\delta Q}{T} - \int_{A\,II}^{B} \frac{\delta Q}{T} \quad \Longrightarrow$$

$$\boxed{\int_{A\,I}^{B} \frac{\delta Q}{T} = \int_{A\,II}^{B} \frac{\delta Q}{T}}$$

L'integrale da A a B di $\delta Q/T$ lungo il cammino I è uguale all'integrale da A a B lungo il cammino II. Poiché I e II sono due generici cammini che congiungono A a B, si conclude che:

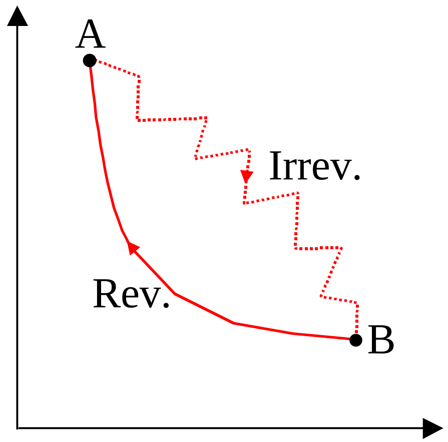
$\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$ assume lo stesso valore per qualsiasi trasformazione reversibile che congiunga A con B.

$$\frac{\delta Q}{T} = dS \quad \Longrightarrow \quad \boxed{\int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B dS = S_B - S_A}$$

La grandezza S, denominata entropia, è una funzione di stato.

dS è la variazione infinitesima di entropia che si verifica nella trasformazione reversibile infinitesima che scambia il calore δQ alla temperatura T.

Applicazione del teorema di Clausius ad un ciclo non reversibile costituito da una trasformazione irreversibile ed una reversibile.



$$0 > \oint \frac{\delta Q}{T} = \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{Irrev.} + \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{Rev.} =$$

$$= \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{Irrev.} + S_A - S_B$$

$$\Longrightarrow \quad \boxed{S_B - S_A > \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{Irrev.}}$$

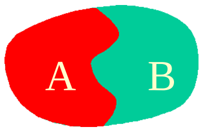
$$\int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{Irrev.}$$ Integrale di Clausius

In una trasformazione irreversibile tra due stati A e B la variazione di entropia è maggiore dell'integrale di Clausius calcolato fra gli stessi stati.

Proprietà additiva dell'entropia

L'entropia di un sistema composto da più parti è uguale alla somma delle entropie delle singole parti.

Per esempio, la variazione di entropia dS di un sistema composto dalle due parti A e B è uguale alla somma delle variazioni dell'entropia delle due parti, dS_A e dS_B: $dS = dS_A + dS_B$.



$$dS = dS_A + dS_B$$

Dimostrazione

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \qquad \delta L = \delta L_A + \delta L_B \qquad dU = dU_A + dU_B$$

$$\delta Q = dU + \delta L = (dU_A + dU_B) + (\delta L_A + \delta L_B) =$$

$$= (dU_A + \delta L_A) + (dU_B + \delta L_B) = \delta Q_A + \delta Q_B$$

$$\delta Q = \delta Q_A + \delta Q_B$$

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{\delta Q_A}{T} + \frac{\delta Q_B}{T}$$

$$dS = dS_A + dS_B$$

Trasformazioni reversibili

$$S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{Rev.}$$

Trasformazioni irreversibili

$$S_B - S_A > \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{Irrev.}$$

Per un sistema isolato: $\delta Q = 0$

$$\boxed{S_B - S_A \geq 0}$$

L'entropia di un sistema isolato aumenta o , tutt'al più resta costante

ENTROPIA DELL'UNIVERSO

$$\Delta S_{univeso} = \Delta S_{ambiente} + \Delta S_{sistema}$$

Trasformazioni reversibili

$$\Delta S_{univeso} = 0$$

$$\Delta S_{univeso} = - \Delta S_{ambiente}$$

Trasformazioni irreversibili

$$\Delta S_{univeso} > 0$$

$$\Delta S_{ambiente} + \Delta S_{sistema} > 0$$

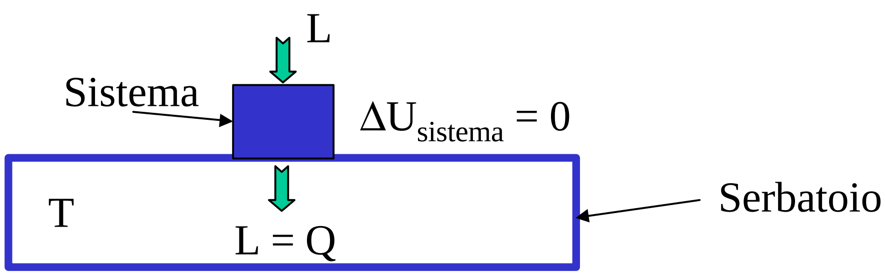
Reversibilità e irreversibilità

Si dice reversibile un processo ciclico in cui sia il sistema che l'ambiente ritornano nello stato di equilibrio preesistente all'inizio del processo.
In un processo ciclico reversibile non si ha alcun cambiamento nell'universo.
Un processo che non soddisfi questa condizione si dice irreversibile.

Tipi di irreversibilità:
Irreversibilità meccanica esterna
Irreversibilità meccanica interna
Irreversibilità termica
irreversibilità chimica

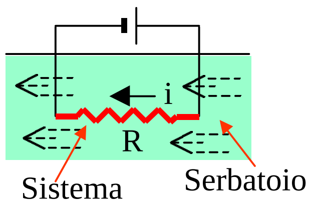
Irreversibilità meccanica esterna

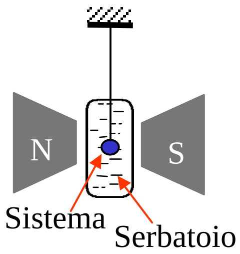
I processi isotermi per i quali del lavoro esterno eseguito su di un sistema, il cui stato resta immutato, si trasforma in energia interna di un serbatoio a contatto con il sistema sono irreversibili. Questo tipo di irreversibilità è denominata irreversibilità meccanica esterna.

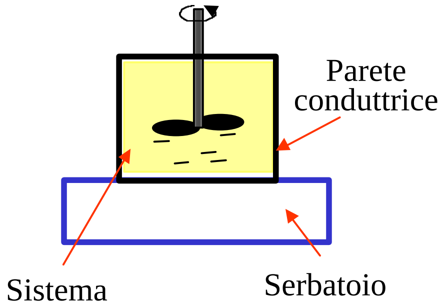


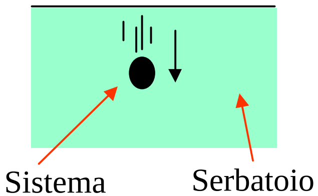
Esempi di processi con irreversibilità meccanica esterna

- Passaggio di corrente in una resistenza a contatto con un serbatoio
- Ciclo d'isteresi in un materiale magnetico a contatto con un serbatoio
- Agitazione di un liquido a contatto con un serbatoio
- Caduta di una massa in una serbatoio di calore
- Deformazione di un solido a contatto con un serbatoio

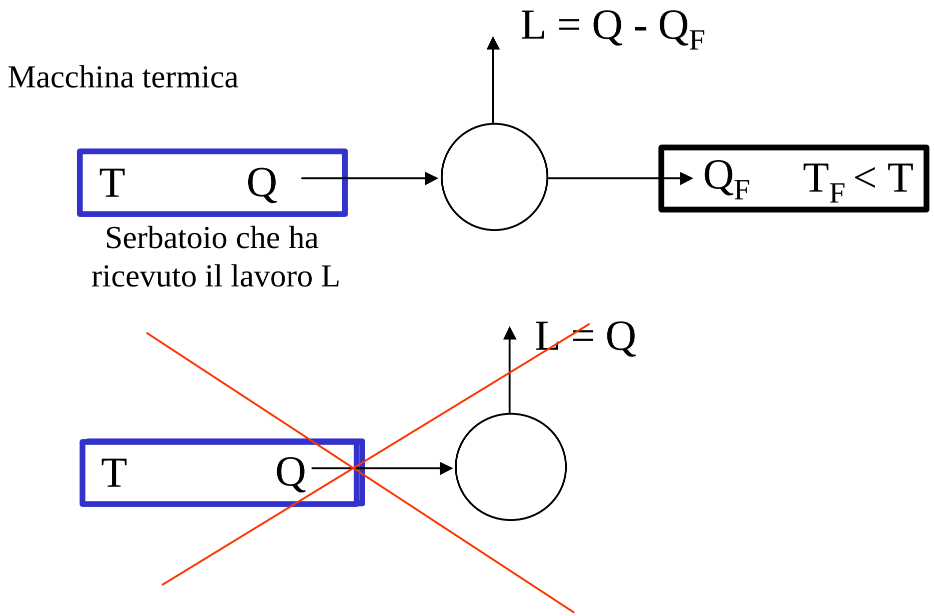




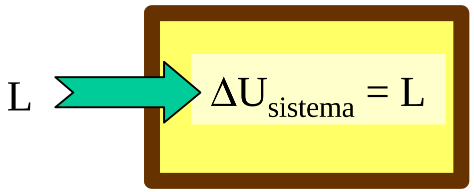




Come ripristinare lo stato iniziale dell'universo

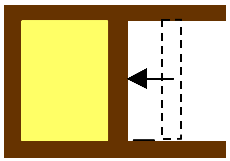


Processi in cui si ha trasformazione di L in energia interna di un sistema isolato

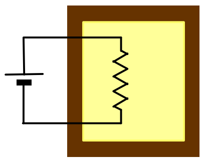


Esempi di processi con irreversibilità meccanica esterna

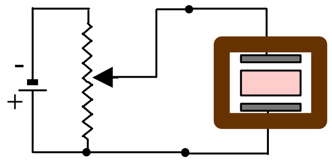
- Compressione adiabatica di un gas (a)
- Passaggio di corrente in una resistenza elettrica immersa in un mezzo termicamente isolato (b)
- Isteresi in un materiale dielettrico termicamente isolato (c).
- Trasformazione di energia potenziale in energia interna di un sistema termicamente isolato (d).
- deformazione anelastica di un solido termicamente isolato
- …….



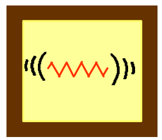
(a)



(b)



(c)



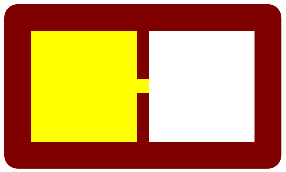
(d)

Irreversibilità meccanica interna

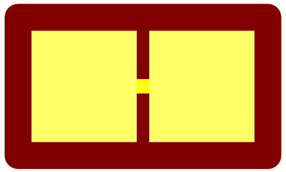
Si parla di irreversibilità meccanica interna tutte le volte che l'energia interna di un sistema si trasforma a causa di una instabilità meccanica e per effetti dissipativi.

Esempi di irreversibilità meccanica interna:

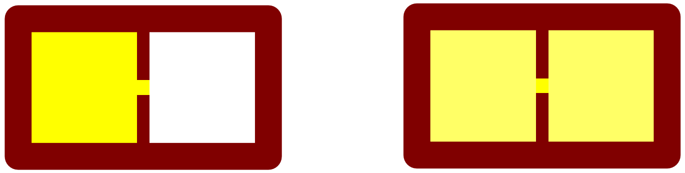
- Espansione libera di un gas
- Espansione di un gas attraverso una strozzatura o un setto poroso
- Rottura di una membrana
- Rottura di un filo sotto tensione



Stato *i*



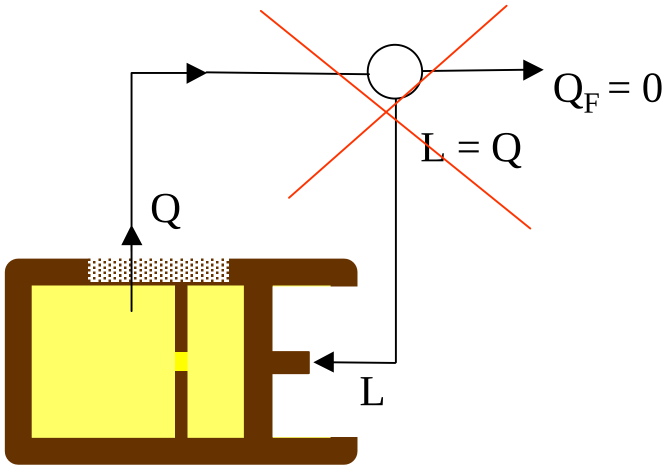
Stato *f*



Stato *i* Stato *f*

L'espansione libera di un gas è una trasformazione irreversibile. Lo si dimostra ricorrendo alla II legge della termodinamica.

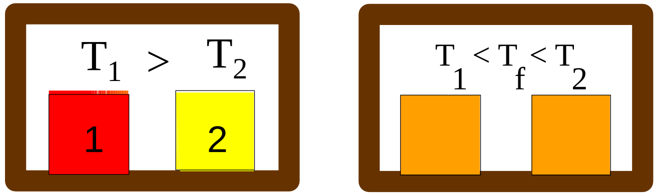
Tentativo di ripristino spontaneo dello stato *i* a partire dallo stato *f*.



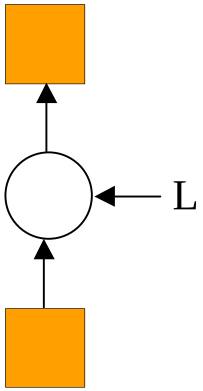
Ad espansione avvenuta, per riportare il sistema allo stato iniziale occorre comprimere tutto il gas nel vano a sinistra eseguendo del lavoro esterno; come conseguenza però il gas si riscalda. Si potrebbe immaginare di trasformare l'aumento di energia interna del sistema in calore Q da utilizzare tutto come lavoro L. In tal caso sistema e ambiente ritornerebbero nelle condizioni iniziali e la trasformazione sarebbe reversibile. Una conversione integrale del calore in lavoro utilizzando una sola sorgente a temperatura uniforme violerebbe però la II legge della termodinamica. Parte del calore Q deve essere necessariamente ceduta all'ambiente esterno.
Il ripristino dello stato iniziale del sistema comporta perciò una modifica dell'ambiente esterno.

Irreversibilità termica esterna

Tutte i processi in cui si ha trasferimento di calore fra due corpi a causa di una differenza finita di temperatura, sono caratterizzati da una irreversibilità termica esterna.

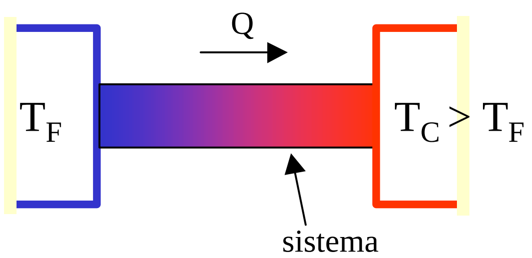


Stato *i* Stato *f*



Per riportare il sistema dei sue corpi allo stato iniziale occorre estrarre calore da uno di essi e farlo fluire nell'altro. Per far questo rispettando il II principio è necessario utilizzare un frigorifero reale, il cui uso però implica una modifica nell'ambiente circostante i due corpi a causa del lavoro L che bisogna fornire dall'esterno.

Irreversibilità termica interna



Nel sbarra metallica a contatto con due serbatoi a temperature diverse scorre calore a causa della distribuzione di temperatura lungo di essa. Il processo è irreversibile. Si parla di irreversibilità interna poiché vengono coinvolte parti dello stesso sistema.

Cause dell’irreversibilità

- Instabilità meccaniche, termiche, chimiche; assenza cioè di equilibrio termodinamico.
- Effetti dissipativi: attriti, viscosità, isteresi dielettrica, isteresi magnetica, anelasticità resistenza elettrica...

Condizioni necessarie e sufficienti affinché una trasformazione sia reversibile:

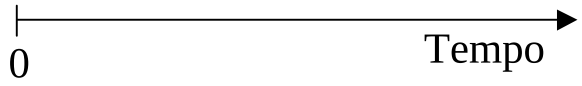
$$\boxed{\text{Reversibilità} \quad \Longleftrightarrow \quad \text{Quasistaticità + Assenza di effetti dissipativi}}$$

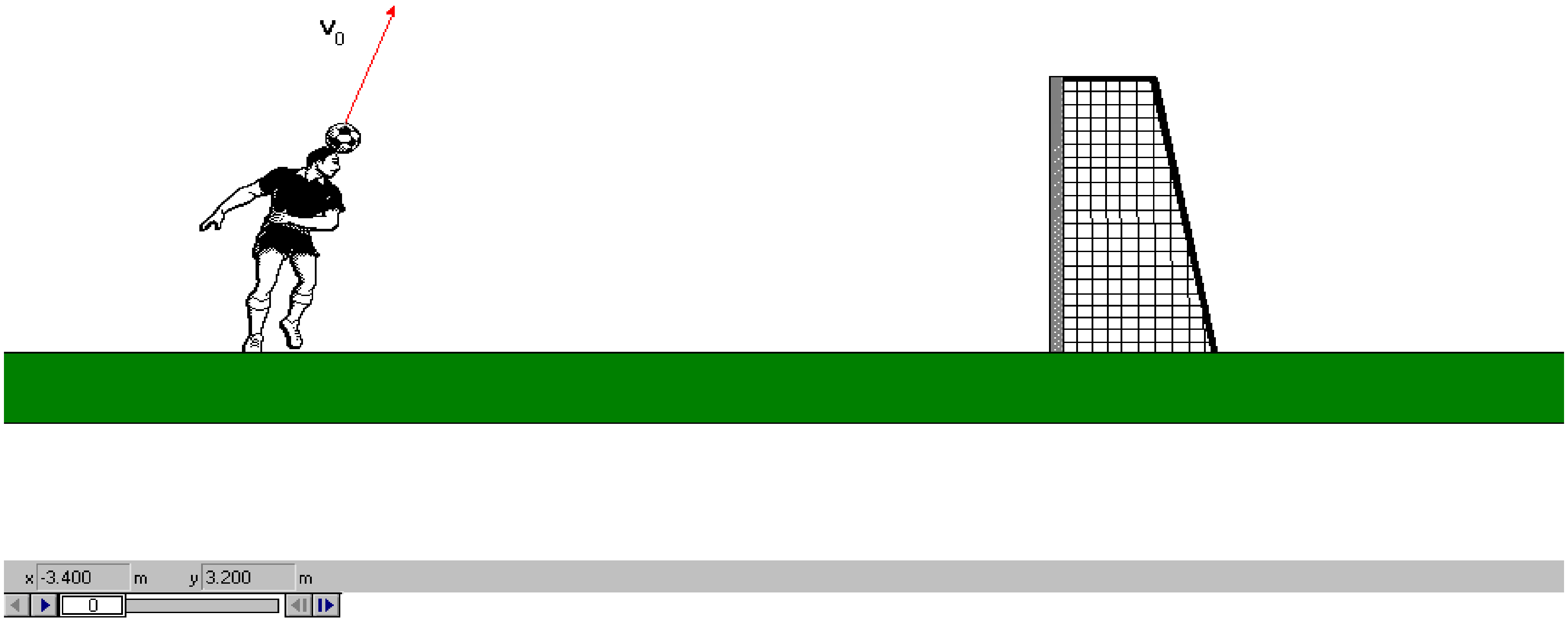
Il concetto di Reversibilità è una pura astrazione di notevole valore teorico. Ammesso che sia possibile realizzare una trasformazione quasistatica operando con notevole lentezza in modo da apportare modifiche infinitesime ai parametri termodinamici , l’eliminazione degli effetti dissipativi è impossibile.

Esempi di possibili trasformazioni quasistatiche non reversibili:

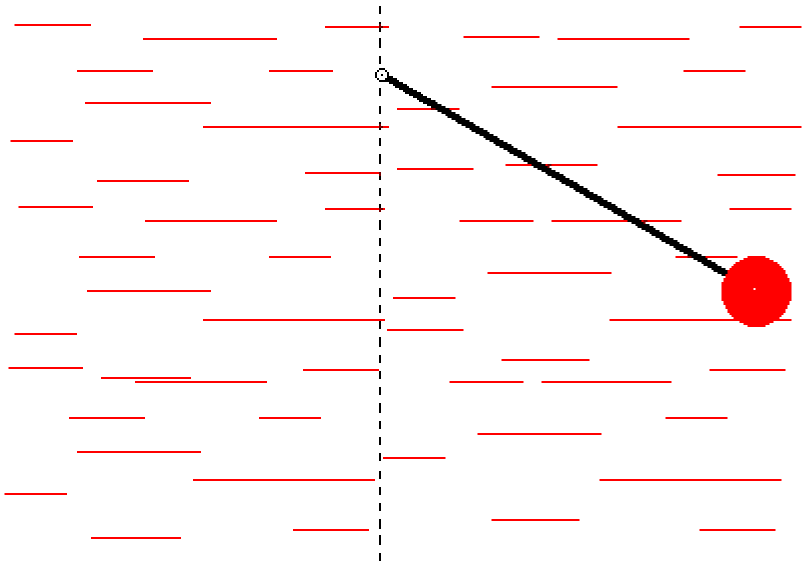
- Moto di un pistone in un cilindro: l’attrito dinamico tra le superfici sussiste anche a basse velocità; al limite quando il pistone parte da fermo esso incontra l’attrito statico.
- Isteresi magnetica: per quanto lenta possa essere la magnetizzazione di un metallo, sussiste sempre l’attrito tra i domini magnetici.

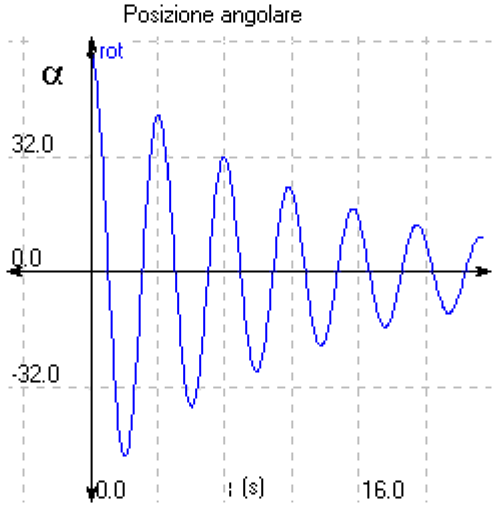
L’evoluzione degli eventi e lo scorrere del tempo

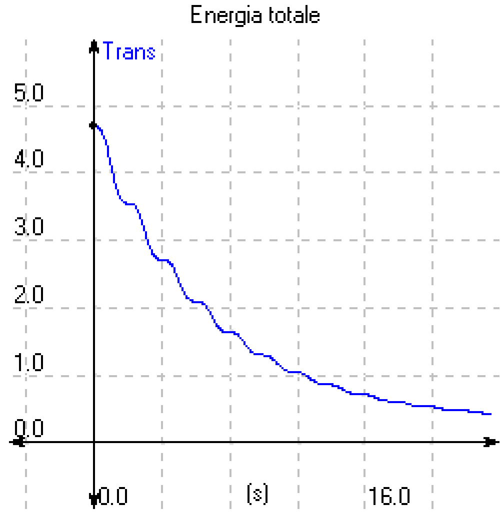




MOTO ARMONICO SMORZATO



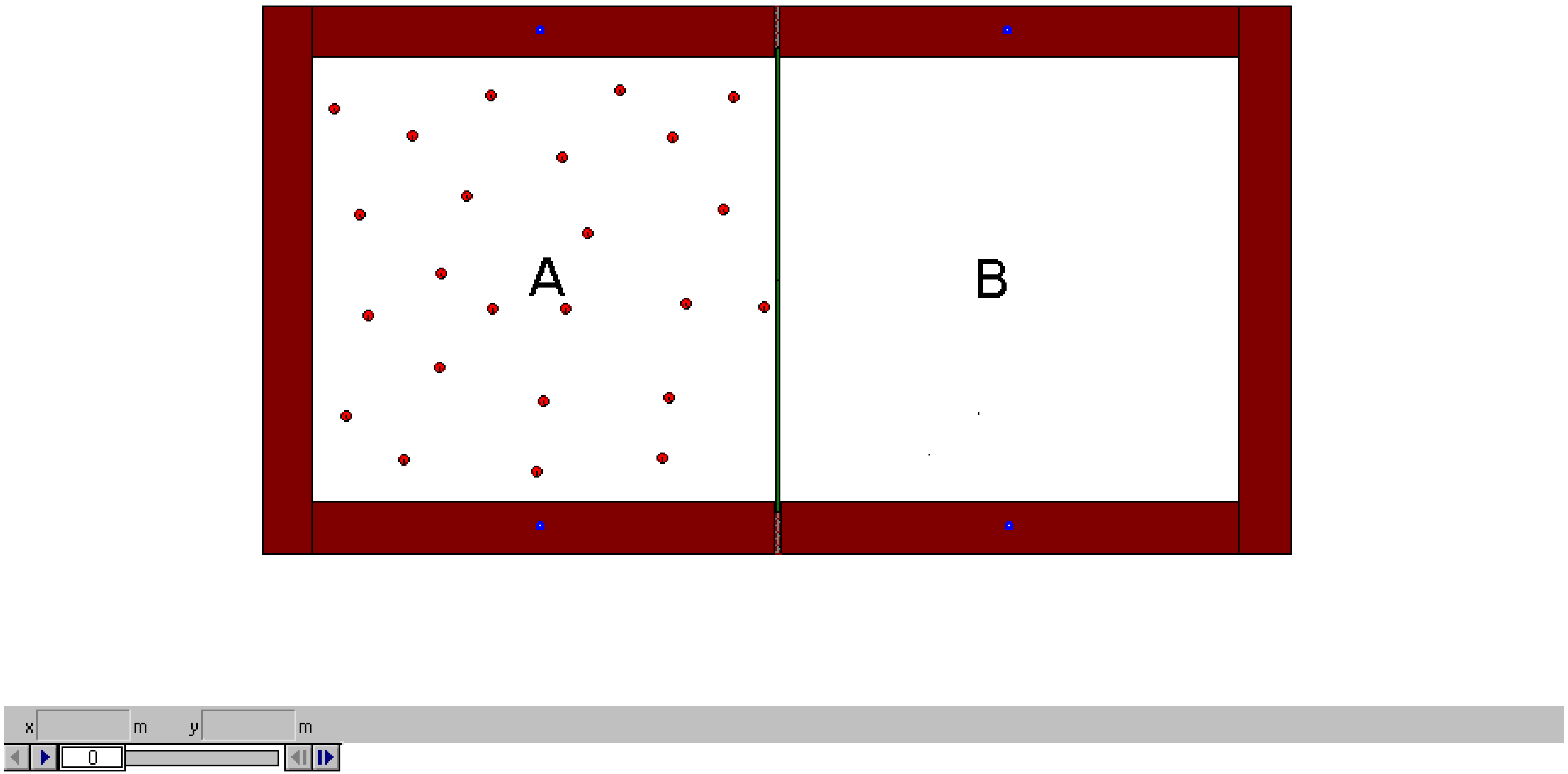




x 572.0 m y 28.0 m

0

ESPANSIONE LIBERA DI UN GAS



I sistemi semplici appaiono invarianti per inversione temporale. La palla bianca, urta la palla rossa ed entrambi rimbalzano contro le sponde del biliardo. In assenza di attriti, il moto a ritroso delle palle (inversione delle velocità) si ripeterebbe esattamente come prima dell'urto. In questo caso si dice che il sistema subisce una trasformazione reversibile. Formalmente ciò si esprime nei seguenti termini: indicando con f una funzione delle grandezze cinematiche che caratterizzano il sistema $x_1, y_1, x_2, y_2\ v_{x1}, v_{y1}, \ldots, \mathbf{t}$, (posizioni, velocità e tempo) si ha che

$$f\,(x_1, y_1, x_2, y_2\ v_{x1}, v_{y1}, \ldots, \mathbf{t}) = f\,(x_1, y_1, x_2, y_2\ , -v_{x1}, -v_{y1}, \ldots, \mathbf{-t})$$

I sistemi comlessi non sono invarianti per inversione temporale;
se f è una funzione che descrive il sistema
$f\,(x, y, v_x, v_y, \dots, \mathbf{t}) \neq f\,(x, y, -v_x, -v_y, \dots, \mathbf{-t})$
La trasformazione subita dal sistema è irreversibile

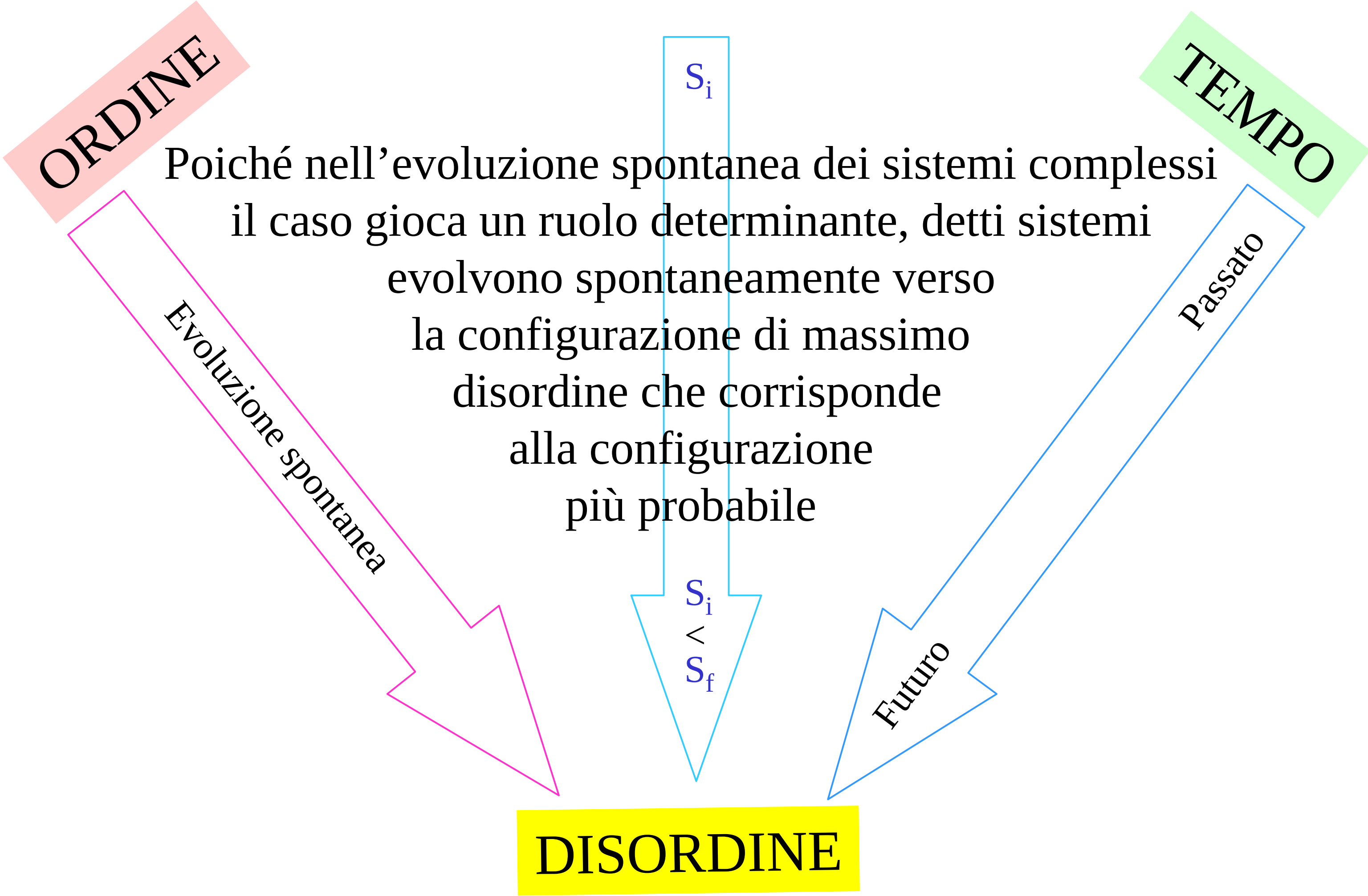
Impossibilità che un sistema a molte particelle percorra a ritroso la sua evoluzione

È sufficiente invertire ad un dato istante le velocità di tutte le particelle perché un sistema a molte particelle ripercorra a ritroso la sua evoluzione?

È impossibile eseguire questa operazione in un tempo che resti finito all'aumentare della precisione con cui si desidera riprodurre l'evoluzione.
Per riprodurre esattamente il moto a ritroso delle particelle occorre fissare con grandissima precisione le condizioni iniziali (posizioni e velocità opposte) di ciascuna particella.

Boltzman, sulla base dell'ipotesi ergodica, stimò che il tempo che occorre attendere affinché un sistema costituito da qualche decina di particelle ripercorra spontaneamente a ritroso la sua precedente evoluzione è di gran lunga più grande dell'età dell'Universo.

Evoluzione e caso



Poiché nell'evoluzione spontanea dei sistemi complessi il caso gioca un ruolo determinante, detti sistemi evolvono spontaneamente verso la configurazione di massimo disordine che corrisponde alla configurazione più probabile

Il disordine è incommensurabilmente più probabile dell'ordine.