

IL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

0. INTRODUZIONE

1. LA RIVOLUZIONE DELLA ASIMMETRIA

2. SCIVOLANDO VERSO IL CAOS

3. LA QUANTIFICAZIONE DEL CAOS

4. CONCLUSIONI

Liceo Ginnasio "*Luigi Galvani*" maggio 2001

0. INTRODUZIONE

“Nessun altro prodotto scientifico ha contribuito così tanto alla liberazione dello spirito umano come il II principio della termodinamica. Al tempo stesso, poche discipline contengono principi considerati così oscuri” (P. W. Atkins)

• Uno dei concetti più delicati di tutti i tempi è figlio della guerra e della **macchina a vapore**

- **Sadi Carnot** (1796-1836)
- **Èmile Clapeyron** (1799-1864)
- **Julius Robert von Mayer** (1814-1878)
- **James Prescott Joule** (1818-1889)
- **Rudolf Gottlieb - Clausius** (1822-1888)
- **William Thomson - Lord Kelvin** (1824-1907)
- **Ludwig Boltzmann** (1844-1906)

etc.....

- **Sadi Carnot** si mosse verso la termodinamica partendo dalla **macchina**, simbolo di una società industrializzata, con lo scopo di migliorarne il **rendimento** .
- **Ludwig Boltzmann** si mosse verso la termodinamica partendo dall' **atomo**, simbolo dell'emergente fondamentalismo scientifico, con lo scopo di migliorare la nostra comprensione del mondo a livelli profondi.
- **La termodinamica possiede entrambi gli aspetti e riflette entrambi gli obiettivi.** Essa si è sviluppata da “*rozzi*” macchinari e, tuttavia, è stata trasformata in un raffinato strumento di alta qualità; abbraccia l'intera gamma delle attività umane, comprendendo in particolare lo sviluppo e l'organizzazione delle idee relative ai **cambiamenti** che si verificano nel mondo attorno a noi.
- Pochi contributi alla conoscenza umana sono più ricchi di questa figlia dell' **atomo** e della **macchina a vapore**.

★ I Principi Della Termodinamica ★

- Principio Zero (1931)

Definizione della Temperatura di un sistema

- Primo Principio (1850)

Principio di conservazione dell' energia

$$dU + \delta L = \delta Q$$

- Secondo Principio

1824 Carnot: *“Reflecsions sur la puissance motrice du feu”*

1834 Clapeyron ripropone i lavori di Carnot

1851 postulati di Clausius e Kelvin

Riconosce una asimmetria della natura, introduce il concetto

di “ **qualità** ” dell' energia, cioè quello di entropia S

- Terzo Principio - Teorema di Nerst - (1906)

Studia le proprietà della materia vicino allo zero assoluto

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$$

1. LA RIVOLUZIONE DELLA ASIMMETRIA

- Il Primo Principio della termodinamica è una conseguenza diretta dell' **equivalenza** tra **LAVORO** e **CALORE**
- Gli studi di *J. R. von Mayer* e l' esperienza di *J. P. Joule* hanno mostrato che è possibile trasformare il
lavoro meccanico in **calore**
energia ordinata in **energia disordinata**
- La storia del nostro “progresso” riflette una **asimmetria** intrinseca tra **LAVORO** e **CALORE** .

È POSSIBILE TRASFORMARE IL **CALORE**
IN **LAVORO** IN MODO CICLICO ?

energia disordinata in **energia ordinata** ?

OSS. Il cannone che spara trasforma **calore** in **lavoro** ma **non** in modo **ciclico**: dopo lo sparo il sistema non si troverà più nelle sue condizioni iniziali !

★ Definizioni ★

- *sistema termodinamico*: qualsiasi sistema macroscopico
- *sorgente calda*: sorgente di calore a temperatura T che può scambiare **calore**, ma non lavoro, con i corpi circostanti senza modificare la sua temperatura (la classica stufa)
- *trasformazione termodinamica*: cambiamento dello stato di un sistema termodinamico dovuto alla variazione di una delle sue variabili di stato quali la pressione, temperatura etc.
- *trasformazione isoterma*: $\Delta T = 0$
- *trasformazione adiabatica*: $\Delta Q = 0$
- *stati di equilibrio t.d.*: stati che hanno la proprietà di rimanere inalterati se non cambiano le condizioni esterne
- *ciclo*: insieme di trasformazioni termodinamiche al termine delle quali il sistema torna nelle sue condizioni iniziali
- *quasi-statico*: un ciclo è percorso in modo quasi-statico quando passa attraverso stati di equilibrio termodinamico

CICLO DI ATKINS

CICLO DI ATKINS

- **AB:** espansione isoterma di un gas perfetto ($PV = NKT$ aumenta il volume, diminuisce la pressione), il gas compie un **lavoro positivo**, produce lavoro a spese dell' energia - **calore** - che assorbe dal serbatoio a temperatura T
- **BA:** compressione isoterma, il gas compie un **lavoro negativo**, cioè **assorbe** lavoro: l'ambiente esterno compie un lavoro positivo sul gas, il gas assorbe esattamente lo stesso lavoro che aveva prodotto durante la trasformazione **AB**.

! il ciclo è inutile !

! non fornisce alcun lavoro netto !

- Perchè il ciclo sia **utile** deve produrre **lavoro positivo**, il lavoro compiuto sul gas per riportarlo alle sue condizioni iniziali deve essere minore di quello che il gas cede all' ambiente circostante.

CHE FARE ?

- *S. Carnot* ha inventato il ciclo che **fornirebbe il migliore risultato possibile per l'umanità**

MACCHINA DI CARNOT

- Prima di riportare il gas nel suo stato iniziale si deve ridurre la pressione così da rendere minimo il lavoro di compressione.....

CICLO DI CARNOT

ciclo reversibile

- **AB: espansione isoterma**

La macchina **fornisce lavoro** ed **assorbe** Q_{ass}
dalla sorgente calda a temperatura T_1

- **BC: espansione adiabatica**

La macchina **fornisce lavoro** a spese della sua energia
interna: T diminuisce, V aumenta, P diminuisce

★ Ora si deve riportare il gas nella sua condizione iniziale ★

★ Si deve compiere un lavoro sul gas ★

★ si deve **spendere** energia ★

- **CD: compressione isoterma**

La macchina **assorbe lavoro** e **cede** Q_{ced} alla sorgente
fredda a temperatura T_2

- **DA: compressione adiabatica**

La macchina **assorbe lavoro** ed aumenta la sua
temperatura fino a T_1

il ciclo produce lavoro utile! MA

- Durante **AB** e **BC** la macchina **fornisce lavoro**
- Durante **CD** e **DA** la macchina **assorbe lavoro**
- È stato **prodotto lavoro utile**
- Si è trasformato **calore in lavoro**

energia disordinata in energia ordinata

MA

DOBBIAMO PAGARE UN PREZZO !

- Per generare lavoro dal calore assorbito dalla sorgente calda si deve **GETTARE VIA** una parte di tale calore cedendolo alla sorgente fredda. La macchina non può lavorare senza sorgente fredda ! Durante il processo l'energia totale si conserva (come deve) ma non tutto il calore assorbito si trasforma in lavoro !
- La presenza della sorgente fredda è fondamentale: senza di essa la macchina non può produrre lavoro!

II PRINCIPIO

- **Enunciato di Kelvin:** non è possibile realizzare una trasformazione il cui **UNICO** risultato sia una trasformazione in lavoro di calore tratto da una sorgente a temperatura uniforme.

Impossibilità del *perpetuum mobile* di seconda specie.

- **Enunciato di Clausius:** non è possibile realizzare una trasformazione il cui **UNICO** risultato sia un passaggio di calore da un corpo a una data temperatura ad un altro a temperatura più alta

N.B.: non nega l'esistenza del frigorifero !

I due enunciati sono equivalenti

negare *Klein* \implies negare *Clausius*

negare *Clausius* \implies negare *Kelvin*

- La natura accetta l' **equivalenza** tra **calore** e **lavoro** ma **CHIEDE UNA TASSA** ogni volta che vogliamo trasformare **calore** in **lavoro**.
- La natura non impone, invece **nessuna** **tassa** quando vogliamo trasformare **lavoro** in **calore**: **possiamo SPRECARE** in “**attrito**” tutto il lavoro che ci è costato tanta fatica !
- È solo il **calore** che viene tassato **NON** il **lavoro**

★ **L'ENERGIA SI CONSERVA** ★

★ **MA IN OGNI TRASFORMAZIONE SI DETERIORA** ★



★ **PROFONDA ASIMMETRIA** ★

★ **della natura** ★

K1. Esiste una **asimmetria** tra **calore** e **lavoro** !



C2. Esiste **un solo verso** in cui avviene una
trasformazione spontanea = reale
= irreversibile

- L'energia può fluire giù per un pendio di temperatura ma non risalire spontaneamente
- Noi siamo sistemi **reali, irreversibili**, la nostra vita è a senso unico: **possiamo solo invecchiare senza MAI poter tornare indietro.**

Ogni nostro gesto, ogni nostra azione sono incancellabili !!!
pensiamo prima di agire

- *Tempo* e *Temperatura* sembrano avere molte più cose in comune che non soltanto le prime 4 lettere !

- **Analizziamo più profondamente le implicazioni del postulato di Kelvin**

Dal I principio segue che in un ciclo il **lavoro** ΔL fornito eguaglia il **calore** $\Delta Q = Q_{ass} - Q_{ced}$ scambiato

$$\Delta L = \Delta Q$$

Si definisce **rendimento** η di un ciclo la quantità

$$\eta = \frac{\Delta L}{Q_{ass}} = \frac{Q_{ass} - Q_{ced}}{Q_{ass}} = 1 - \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

$$T_2 < T_1, \quad T_2 \neq 0$$

- **il rendimento di una macchina ideale, reversibile è sempre più piccolo di 1 !!!**
- **Inoltre**

$$\eta_{reale} \ll \eta_{reversibile} < 1$$

- **Il rendimento di una automobile di “bassi consumi” è dell’ordine del 25 % !**

- Quindi il II principio afferma che ogni volta che si effettua una **trasformazione** , sia pure reversibile, **si perde “qualcosa”** , non si perde energia, ma **l’energia si degrada**
si perde ordine nell’energia!

- Definiamo una grandezza fisica che misuri il **degrado dell’energia** , l’ **ENTROPIA S**



- **II principio:** Qualunque trasformazione spontanea, *i.e.* reale, *i.e.* irreversibile è accompagnata da un aumento di entropia dell’ universo

universo: qualsiasi insieme isolato di sistemi

- $\Delta S = S_{finale} - S_{iniziale} \equiv \frac{Q_{ass}}{T} \Big|_{\text{reversibile}}$
- Un sistema che assorbe calore aumenta la sua entropia ($Q_{ass} > 0$)
- Un sistema che cede calore diminuisce la sua entropia ($Q_{ass} < 0$)

★ COMMENTI ★

1. Per far lavorare una **macchina** dobbiamo **sempre cedere calore alla sorgente fredda**

2. Il calore ceduto è inutilizzabile a meno che non troviamo una sorgente ancora più fredda

3. MA per il II principio è impossibile che $T = 0$!!!

4. L'energia immagazzinata ad alte temperature è di migliore qualità

5. Ogni volta che si compie una trasformazione si ha un degrado di energia.

6. L' **entropia** identifica il modo in cui l'energia è immagazzinata in un sistema.

- Se l'energia è a T **alta** allora è a S **bassa**
- Se l'energia è a T **bassa** allora è a S **alta**

7. L' aumento dell'entropia dell' universo misura la qualità e la quantità delle trasformazioni reali che in esso avvengono e corrisponde al fatto che l' **energia** viene progressivamente immagazzinata a temperature più basse: **si degrada**

8. Quindi, quando bruciamo carbone, petrolio.... non diminuiamo le riserve di energia, ma ne peggioriamo la qualità in modo IRREPARABILE! aumentiamo l'entropia del nostro universo !!



**non siamo in una crisi energetica
siamo in una crisi entropica**



**non dobbiamo conservare l'energia
!la natura lo fa già!**

**DOBBIAMO AMMINISTRARLA CON PARSIMONIA
! ridurre i consumi allo stretto indispensabile !**

La termodinamica può essere

“beffardamente”

sintetizzata come

I Principio: *il calore può essere convertito in lavoro*

II Principio: *ma può esserlo completamente solo a $T = 0$*

III Principio: *Lo zero assoluto non è mai raggiungibile !!*

2. SCIVOLANDO VERSO IL CAOS

- La materia è costituita di **atomi** ...
- Il calore brucia, ma si comporta in maniera gentile con gli atomi = *costituenti elementari* = *particelle*
- Un sistema macroscopico ha un numero **enorme** di *particelle*: in 12gr di *C* ci sono 6×10^{23} atomi di *C*!
- La scienza ha imparato a trattare prima con la “folla” di particelle poi con i singoli atomi... (*L. Boltzmann*)
- Le proprietà termodinamiche di un sistema sono determinate dalla **media statistica** eseguita su di un numero enorme di particelle **statisticamente significativo**
- Risulta completamente diverso e spesso **molto più significativo**, trattare con le proprietà medie di una popolazione umana che con i suoi singoli, le “ **idiosincrasie** ” (*i.e.* **fluttuazioni**) vengono smorzate e divengono relativamente insignificanti.....

cosa è l' ENERGIA

da un punto di vista MICROSCOPICO?

esempio

Supponiamo di voler modificare l' energia di un blocco di Fe di $1Kg$ di massa. Abbiamo 3 modi diversi

I modo : Sollevo il blocco di $1m$ da terra, la sua energia è aumentata di $\sim 10J$. Tutti i suoi atomi vengono spostati **coerentemente** per $1m$. L' energia è immagazzinata sotto forma di energia potenziale gravitazionale : il sistema ha assorbito lavoro ed ora è in grado di restituirlo tutto?

II modo: Il blocco viene scagliato in orizzontale con $v = 4.5m/s$. La sua energia è aumentata di $\sim 10J$. Tutti i suoi atomi sono dotati di moto **coerente**
L' energia è immagazzinata sotto forma di energia cinetica : il sistema ha assorbito lavoro

III modo : Il blocco viene posto sopra una fonte di calore. Quando la sua temperatura si è innalzata di $0.03^{\circ}C$ il blocco ha assorbito $\sim 10J$ di energia (calore). L' energia è immagazzinata nel moto termico disordinato, **incoerente** dei suoi atomi.

Il blocco NON si muove !

quindi

- Quando si compie lavoro su di un sistema si imprime alle sue particelle un moto coerente (**I e II modo**)
- Quando si scalda un sistema si imprime alle sue particelle un moto incoerente (**III modo**)

↓

quantifichiamo l'incoerenza

Per fissare le idee consideriamo lo stato iniziale di un universo costituito da due blocchi di metallo a contatto rappresentato dalla seguente

● \equiv ON ● \equiv OFF

Quale sarà lo stato finale dell' universo ?

Un osservatore “**attento**”, “**molto vicino**” sa che non c’è un solo stato finale. La condizione ON migra da un atomo all’altro.....

- **MA** un osservatore **abbastanza lontano** (**osservatore termodinamico**) vedrà un evidente stato finale che corrisponde ad una **distribuzione uniforme** dello stato ON tra i due blocchi di metallo (sistemi)
- I due sistemi hanno raggiunto l' **equilibrio termico**
- In **media** la percentuale degli stati ON nei due sistemi è la stessa
- **N.B.** Anche nella condizione di **equilibrio termico** gli atomi dei due sistemi continuano a passare dallo stato OFF allo stato ON ma un **osservatore termodinamico** non vede le differenze.
- Lo stato ON , inizialmente concentrato in un solo sistema, si **diffonde** spontaneamente anche nell' altro.
- La **mancaza di regole** (**casualità**) con cui il processo di **diffusione** avviene lo rende essenzialmente **irreversibile** e **spontaneo**

- Segue una possibile definizione di **Temperatura** di un sistema come rapporto tra il numero di stati OFF (N_{OFF}) e il numero di stati ON (N_{ON})

$$T = \frac{\epsilon}{K} \ln \left(\frac{N_{\text{OFF}}}{N_{\text{ON}}} \right)$$

- Le temperature dei due sistemi convergono verso un valore $T_{\text{equilibrio}}$ intermedio, compreso tra le temperature iniziali dei due sistemi
- $T_{\text{equilibrio}}$ rappresenta la temperatura dell'universo una volta che i suoi sistemi hanno raggiunto l'equilibrio termico.
- In questo stato finale di **equilibrio termico** l'energia è più **dispersa** che nello stato iniziale

- L' energia tende spontaneamente a disperdersi



II Principio

(enunciato di Clausius)

“Può casualmente accadere che l' energia si sposti in modo da finire dove c'è una proporzione più alta di stati ON , ma la probabilità che ciò avvenga (fluttuazione) è così remota da poter essere praticamente scartata; in ogni caso, questo non sarebbe uno stato di equilibrio termodinamico: il sistema non manterrebbe tale stato nel tempo”

- Vediamo ora come si può riformulare l' **enunciato di Kelvin** da un punto di vista microscopico
- Quale è il legame tra dispersione di energia e conversione di calore in lavoro ?

tale processo è IMPOSSIBILE !

Accade l'esatto contrario !

- L' energia cinetica di una palla che rimbalza al suolo è dissipata nel moto termico delle particelle dei sistemi che formano il suo universo (aria, tavolo, palla..) così che dopo un tempo sufficiente la palla raggiungerà la quiete e l' universo l' equilibrio termico.



**la coerenza si è trasformata in
incoerenza**

DISPERSIONE dell' ENERGIA



**DISPERSIONE SPAZIALE
PERDITA DI COERENZA**

- La tendenza che ha l'energia di disperdersi stabilisce il verso di una trasformazione spontanea, reale.
- Il I Principio permetterebbe il verificarsi di fenomeni **estremamente improbabili**, "*impossibili*". Come, ad esempio, una palla posta su un piano caldo che inizia spontaneamente a rimbalzare !
- Perchè un fenomeno possa accadere non basta che vi sia una sufficiente quantità di energia, è **necessario** che questa energia sia di **qualità sufficientemente buona**
- Abbiamo visto che ogni trasformazione spontanea, reale è accompagnata da un aumento di entropia dell' universo



l' ENTROPIA misura il CAOS dell' universo

3. LA QUANTIFICAZIONE DEL CAOS

$$S = k \ln W$$

- L'equazione di *L. Boltzmann* lega **entropia** e **caos**
- *S* occupa un posto fondamentale nella **termodinamica classica**, *W* lo occupa nel **mondo atomico**
- La tomba di *L. Boltzmann* è il ponte fra il mondo che ci circonda e la sua base atomica.

SIGNIFICATO di *W*



**? In quanti modi si può ordinare
l'interno di un sistema senza che un
osservatore termodinamico se ne accorga ?**

- Per fissare le idee consideriamo

fig. 4.2 qualità perfetta

$$W = 1 \quad S = 0$$

fig. 4.3

$$W_1 = 100 \quad S_1 = k \ln 100 = K \times 4.61$$

$$W_2 = 1500 \quad S_2 = k \ln 1500 = \dots\dots$$

fig. 4.4

$$W_1 = 100 \times 99/2 \quad S_1 = k \ln(100 \times 99/2)$$

$$W_2 = 1500 \times 1499/2 \quad S_2 = k \ln(1500 \times 1499/2)$$

fig. 4.5 - 4.8 L' universo raggiunge S_{max} quando la porzione di stati OFF e di ON nei due sistemi è la stessa

$$N_{OFF}/N_{ON} \sim 94/1500 \sim 6/100 \sim 0.062$$

- La legge di *L. Boltzmann* coglie questi due aspetti

l' energia tende spontaneamente a disperdersi



l' entropia tende spontaneamente ad aumentare !

- Ad ogni trasformazione reale che avviene nell'universo corrisponde un aumento della sua entropia, i sistemi che lo compongono si evolvono verso l' equilibrio termico raggiunto il quale

NULLA PIÙ ACCADE!

- L' entropia ha raggiunto il suo valore massimo e

L' UNIVERSO LA MORTE TERMICA !

- **MA....**possono esserci le **fluttuazioni ...**

c'è posto per i “miracoli” !

4. CONCLUSIONI

Se vogliamo che il nostro universo **VIVA A LUNGO**

DOBBIAMO

amministrare le sue risorse energetiche con

GRANDE PARSIMONIA!!



OGNI NOSTRA AZIONE LASCIA UN SEGNO INDELEBILE

SOLO IL PENSIERO NON PRUDUCE

UN AUMENTO MISURABILE DI ENTROPIA



! PENSATE MOLTO !

! CONSUMATE POCO!

Insomma..... STUDIATE E ANDATE A PIEDI !!!!!