

# Sintesi - Capitolo 12

## Secondo principio della termodinamica

### Enunciato di Clausius ed enunciato di Kelvin

Il significato pratico del secondo principio della termodinamica fu subito compreso studiando il **rendimento termodinamico** delle macchine termiche.

Questi i suoi più classici enunciati:

- È impossibile realizzare un processo il cui unico effetto sia il trasferimento di calore da un corpo più freddo a uno più caldo (*enunciato di Clausius*)
- È impossibile realizzare un processo il cui unico effetto sia l'assorbimento di calore da una riserva termica e la sua completa conversione in lavoro (*enunciato di Kelvin*).

Le due formulazioni sono equivalenti, in quanto si può dimostrare che la verità dell'una implica la verità dell'altra, e viceversa.

### Teorema di Carnot

Il massimo rendimento termodinamico ( $\eta$ ) di una macchina termica si ottiene se essa esegue un **ciclo di Carnot**, costituito da due isoterme e due adiabatiche reversibili.

Tutte le macchine cicliche reversibili che operino nel medesimo intervallo di temperatura hanno lo stesso rendimento (*teorema di Carnot*), il quale si può dimostrare essere:

$$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

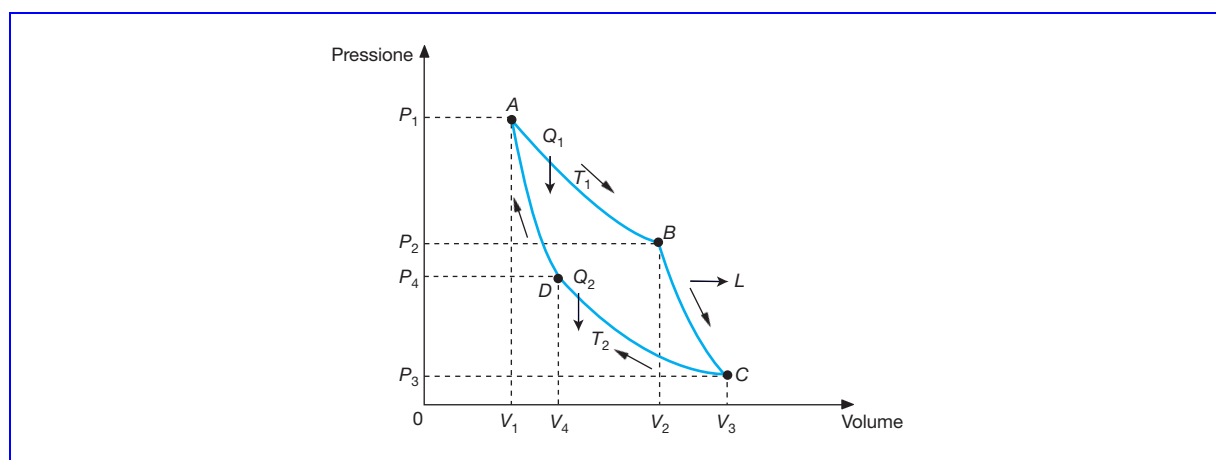


Figura 12.6 Ciclo di Carnot.

### Uguaglianza di Clausius ed entropia

Da ciò consegue anche  $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$  (*uguaglianza di Clausius*).

Poiché ogni macchina ciclica reversibile si può considerare composta da un gran numero di cicli di Carnot infinitesimi, sommando tutti i contributi  $dQ_{\text{rev}}/T$  (integrazione ciclica) otteniamo:

$$\oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad (\text{integrale di Clausius})$$

Tale equazione è vera solo se  $dQ_{\text{rev}}/T$  rappresenta la variazione di una funzione di stato chiamata da Rudolph Clausius *entropia* ( $S$ ); quindi:

$$\frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = dS \quad \text{e} \quad \oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \oint dS = \Delta S = 0$$

o, più in generale, per una trasformazione aperta:

$$\int_1^2 \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \Delta S$$

**Tabella 11.1** Relazioni riassuntive tra le grandezze  $Q$ ,  $L$ ,  $U$ ,  $H$ ,  $S$ , nelle trasformazioni reversibili fondamentali dei gas perfetti.

Trasformazione	$Q$	$L$	$\Delta U$	$\Delta H$	$\Delta S$
isoterma ( $T$ costante)	$= L$	$= nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ $= nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$	$= 0$	$= 0$	$= nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ $= nR \ln \frac{P_1}{P_2}$
isocora ( $V$ costante)	$= \Delta U$	$= 0$	$= nC_V \Delta T$	$= nC_P \Delta T$	$= nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}$
isobara ( $P$ costante)	$= \Delta H$	$= P \Delta V$	$= nC_V \Delta T$	$= nC_P \Delta T$	$= nC_P \ln \frac{T_2}{T_1}$
adiabatica ( $Q = 0$ )	$= 0$	$= -\Delta U$	$= nC_V \Delta T$	$= nC_P \Delta T$	$= 0$

Se applichiamo tale equazione alle solite trasformazioni di una mole di gas perfetto, otteniamo i risultati riassunti in tabella

## Disuguaglianza di Clausius

Se il processo è irreversibile, il rendimento risulta minore. Quindi si ha:

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} > \frac{dQ_{\text{irr}}}{T}$$

da cui:

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (\text{disuguaglianza di Clausius})$$

per un qualunque processo. In particolare, se questo avviene in un sistema isolato, si ha

$$\Delta S \geq 0$$

da cui si deduce, secondo l'enunciato Kelvin, che l'entropia dell'Universo è in continuo aumento. Questo ci offre per la prima volta un criterio in base al quale valutare la spontaneità di un processo (anche se scomodo, perché richiede di calcolare sia  $\Delta S_{\text{amb}}$  sia  $\Delta S_{\text{sis}}$ ).

## Degradazione dell'energia

Tale tendenza dell'entropia va correlata al fatto che l'energia, pur conservandosi complessivamente, tende a distribuirsi uniformemente, ossia a *degradarsi*, in quanto i modi con cui ciò può avere luogo sono enormemente più numerosi di quelli con i quali essa risulta concentrata (per fare un esempio pratico, i modi con cui una stanza appare disordinata sono di sicuro molto più numerosi di quelli con cui la stessa appare in ordine).

## Interpretazione statistica del secondo principio

Il secondo principio della termodinamica assume così una connotazione statistica, affermando che l'entropia aumenta sempre non perché una sua diminuzione sia impossibile, ma solo perché essa è estremamente improbabile:

$$S = K \ln W$$

in cui  $K$  è la costante di Boltzmann e  $N_A$  il numero di Avogadro.

Il risultato di questa tendenza spontanea al *disordine* è che le differenze di temperatura tendono progressivamente ad annullarsi, fino a quando tutto l'Universo si troverà in equilibrio termico e ogni processo si arresterà... Morte termica? In realtà la teoria quantistica dà una visione un po' meno deprimente del futuro che attende l'Universo.

Ed ecco anche spiegata la regola di Trouton (capitolo 7): l'aumento di disordine che accompagna l'evaporazione di un liquido risulta più o meno lo stesso per tutte le sostanze. Quindi:

$$\Delta S_{\text{ev}} = \frac{\lambda_{\text{ev}}}{T_{\text{eb}}} \cong \text{costante}$$

Nello stesso senso, la degradazione dell'energia corrisponde a una perdita di informazione ( $\Delta I = -\Delta S$ ) sullo stato del sistema, che all'inizio veniva definito con maggior precisione di quanto sia possibile dopo una trasformazione, che lo rende inevitabilmente più confuso.