Appunti Principi della Termodinamica

La storia della termodinamica non è legata a scoperte scientifiche, individuazione di leggi fisiche e principi, ma a tutta una serie di innovazioni tecnologiche che sfruttavano conoscenze empiriche sul calore. L'invenzione della macchina a vapore ed i successivi tentativi per migliorarne le prestazioni impongono alla fisica lo studio del calore con tutto quello che ne consegue. Le prime osservazioni furono:

- esiste un legame diretto tra CALORE, TEMPERATURA e ENERGIA
- Calore e Temperatura sono direttamente proporzionali, ma esistono situazioni in cui anche fornendo calore la temperatura non aumenta (es. ai passaggi di stato: acqua che bolle o ghiaccio che fonde), inoltre calore e temperatura sono proporzionali attraverso la massa (es. uno spillo scaldato sulla fiamma raggiunge elevate temperature, ma immerso in una grossa pentola d'acqua fredda non causa un grande aumento di temperatura)
- con l'energia si può produrre calore (facilmente e senza limitazioni, ad es. per attrito) e con il calore si può produrre energia (difficilmente, con le macchine termiche, ma solo in parte a causa dei limiti imposti dal 2° principio).
- Anche il calore, come l'energia, non si crea e non si distrugge, al più si "dissipa";
- Il calore è una forma di trasferimento dell'energia, si misura in J (altro modo di trasferire energia è il lavoro)

1° principio Termodinamica: formulazione matematica $\Delta E = Q + L$ "La variazione di energia di un sistema non isolato è uguale alla somma del lavoro totale compiuto sul sistema e del calore ceduto al sistema"



- Il 1° principio è una formulazione del **principio di conservazione dell'energia** $\Delta E_{sistema isolato} = 0$
- il calore e il lavoro sono i due modi di trasferire l'energia;
- per sistema si intende un "campione di materia", al limite tutto l'universo è un sistema... isolato
- L'energia interna è una funzione di stato la sua variazione dipende solo dalla temperatura iniziale e finale

2° principio Termodinamica:

enunciato di **CLAUSIUS** (Rudolf, DE, 1822-1888): "non è possibile una trasformazione il cui unico risultato sia il passaggio di calore da un corpo più freddo a uno più caldo senza l'apporto di lavoro esterno"

enunciato di Lord **KELVIN** (William Thomson, UK, 1824-1907): "non è possibile una trasformazione il cui unico risultato sia quello di convertire in lavoro del calore sottratto a un'unica sorgente a temperatura uniforme" (ad es. dal mare)

ossia: per trasformare calore in lavoro occorrono almeno due corpi a temperatura differente.

Clausius osservò che questo comportamento asimmetrico del calore rappresentava due diversi tipi di cambiamento: uno era un *cambiamento di temperatura* (energia termica che passava dal caldo al freddo), l'altro era un *cambiamento di energia* (energia meccanica che si trasformava in energia termica per attrito) e concluse che queste variazioni erano due aspetti dello stesso fenomeno: *variazioni di ENTROPIA*. (scrive Clausius: "ho voluto intenzionalmente adottare il termine *entropia* per rimanere il più vicino possibile alla parola *energia*, in quanto le due grandezze ... sono così affini in senso fisico che anche nella definizione questo accostamento pare opportuno")

Dunque per le applicazioni è necessario calcolare le *variazioni di entropia* di un sistema, (l'entropia non è misurabile direttamente) così definite:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$
, [si misura in J/K].

Da questa definizione l'Entropia dipende non solo dagli scambi di energia, ma anche dalla Temperatura. Clausius sosteneva che tutte le variazioni di carattere naturale (variazioni di energia e temperatura che si verificano spontaneamente in natura come ad esempio il fluire di calore dal corpo più caldo al più freddo o la trasformazione di energia in calore per attrito) sarebbero state considerate variazioni positive (=entropia in aumento); mentre tutte le variazioni innaturali (tutte le variazioni di energia e temperatura che si verificano quando la natura è sollecitata da una macchina) sarebbero state considerate variazioni entropiche negative. Egli giunse alla conclusione che tutti gli scambi di entropia positiva e negativa che si verificano nella totalità delle macchine esistenti nell'universo avevano sempre l'effetto si aumentare l'entropia. Il nostro universo è popolato da macchine imperfette, fossero queste animate e minuscole come le cellule del corpo umano o inanimate e gigantesche come le galassie. Nel nostro universo l'energia totale è conservata, ma non

sfruttata al meglio: l'energia si conserva, ma l'entropia aumenta, dunque tutto l'universo invecchierà e morirà una volta che tutti i suoi fenomeni naturali irreversibili si saranno completamente esauriti, quando cioè non ci saranno più due sorgenti di calore a temperature differenti, ma tutto l'universo si troverà alla stessa temperatura e le trasformazioni spontanee non saranno più possibili (cfr.enunciato di KELVIN)

- Il 2° principio è una formulazione del **principio di NON conservazione dell'entropia** $\Delta S_{sistema~isolato} > 0$
- L'ENTROPIA è una funzione di stato;
- L'entropia può essere considerata una **forma di energia degradata** che non può essere utilizzata per compiere lavoro. Essa, in altre parole, è energia con la quale non è possibile produrre alcunché: potremmo anche considerarla una specie di energia di rifiuto.

- - -

Boltzmann (Ludwig, AU, 1844-1906) suggerì che l'entropia può anche essere letta come misura del **disordine** di un sistema e stabilì che: "L'Entropia di uno stato macroscopico è proporzionale alla probabilità termodinamica di quello stato: $S(A) = k_b \ln P(A)$ "

Il 2° principio impone dunque **dei limiti** che possono essere così riassunti in estrema sintesi:

- 1. far passare calore da un corpo freddo a uno caldo senza compiere lavoro;
- 2. trasformare tutto il calore in lavoro;
- 3. costruire una macchina termica con rendimento R=1;
- 4. raggiungere lo zero assoluto;
- 5. il moto perpetuo;
- 6. diminuire l'entropia;
- 7. tornare indietro nel tempo;



Osservazioni:

Ciò significava che l'universo stava diventando più caotico e che quindi tempo prima dovesse essere stato molto più ordinato, insomma come se Qualcosa o Qualcuno avesse costruito un meccanismo e lo avesse caricato come un orologio a molla che ora pian piano stava perdendo la sua carica ed era destinato a fermarsi

CLAUSIUS: "l'energia dell'universo è costante (l'intero universo può essere considerato un sistema isolato e l'energia in esso contenuta è da sempre la stessa), ma l'entropia è in aumento" (quindi gli scambi di energia, da cui dipende la vita, non saranno possibili per sempre e dato che la vita esiste ancora si può concludere che l'universo non esiste da infinito tempo…)