

Approfondimenti

Rinaldo Rui

ultima revisione:

15 luglio 2024

3 Secondo Principio della Termodinamica

3.6 Lezione #14

3.6.1 Trasformazioni Irreversibili

N.B. in questa sezione considereremo un sistema composto da un gas perfetto, per poter fare i calcoli in modo semplilce.

Trasformazione Isocora Irreversibile

Iniziamo con l'osservare che una trasformazione isocora reversibile dalla temperatura T_i a T_f implica necessariamente l'esistenza di infiniti serbatoi con temperature intermedie con cui il sistema possa scambiare calore rimanendo sempre in equilibrio termico con l'ambiente. Solo così la trasformazione può dirsi reversibile. Ovviamente questo tipo di processo in natura non avviene mai, mentre la cosa più semplice è che il sistema ad una temperatura qualsiasi $T_i = T$ venga messo in contatto con un serbatoio a temperatura T_0 e che vari il proprio stato termodinamico fino a raggiungere la temperatura finale, uguale a quella del serbatoio ($T_f = T_0$), senza variare il proprio volume, e questa è senza alcun dubbio una trasformazione irreversibile.

La trasformazione isocora non produce lavoro, pertanto il calore scambiato, in base al I PTD, equivale alla variazione di Energia Interna (che è funzione di stato) e quindi non dipende dal percorso

$$Q = \Delta U = n c_V \Delta T = n c_V (T_0 - T)$$

La variazione di Entropia del sistema, come più volte detto, deve essere calcolata lungo una qualsiasi trasformazione reversibile (in questo caso la più semplice è un'isocora reversibile)

$$\Delta S_S = \int_R \frac{\delta Q}{T} = n c_V \int_T^{T_0} \frac{dT}{T} = n c_V \ln \left(\frac{T_0}{T} \right)$$

mentre la variazione di Entropia dell'ambiente (ovvero del serbatoio a temperatura T_0 costante) sappiamo che deve essere calcolata come il rapporto

tra il calore scambiato dal serbatoio, uguale ma di segno opposto al calore scambiato dal sistema, e la sua temperatura,

$$\Delta S_A = \frac{1}{T_0} \int_R -\delta Q = \frac{-Q}{T_0} = \frac{n c_V (T - T_0)}{T} = n c_V \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right)$$

Le variazioni di Entropia del sistema, dell'ambiente e dell'Universo in funzione del rapporto T_0/T sono riportate in fig. 1

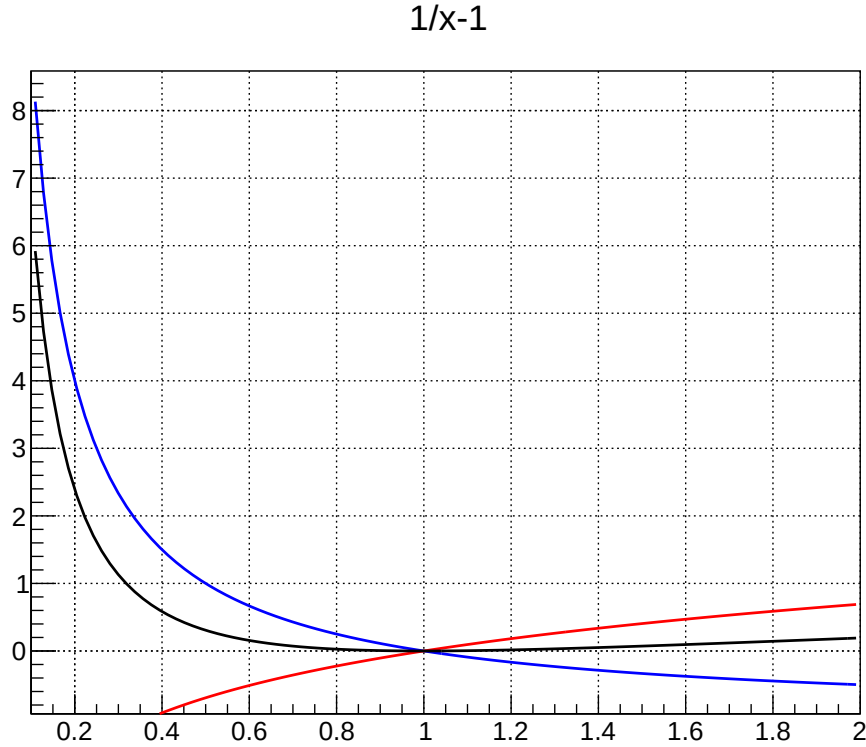


Figura 1: Valore di ΔS_S (rosso), ΔS_A (blu) ΔS_U (nero) in funzione del rapporto T_0/T

$$\Delta S_U = \Delta S_S + \Delta S_A = n c_V \left(\ln \frac{T_0}{T} + \frac{T}{T_0} - 1 \right)$$

Possiamo dimostrare come questa quantità, in accordo con il principio di aumento dell'Entropia dell'Universo, sia sempre positiva, ed eguale a zero solo nel caso (banale) in cui $T = T_0$. Dallo sviluppo in serie di Taylor del logaritmo naturale

$$\ln(1+x) \simeq x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots \quad (-1 \leq x < 1)$$

ponendo $x = (T_0 - T)/T$ si ricava

$$\ln \frac{T_0}{T} = \ln \frac{T + T_0 - T}{T} = \ln \left(1 + \frac{T_0 - T}{T} \right) \simeq \frac{T_0 - T}{T} - \frac{(T_0 - T)^2}{2T^2} + \dots$$

e fermandoci al primo ordine possiamo dimostrare che

$$\frac{T_0 - T}{T} + \frac{T}{T_0} - 1 \geq 0$$

infatti

$$\frac{T_0 - T}{T} + \frac{T}{T_0} - 1 = \frac{T_0^2 - TT_0 + T^2 - TT_0}{TT_0} = \frac{(T_0 - T)^2}{TT_0} \geq 0 \text{ sempre!}$$

Trasformazione Isoterma Irreversibile

Veniamo ora al caso di una trasformazione isoterma. Affinché la trasformazione sia reversibile, sistema ed ambiente devono essere in costante equilibrio termodinamico: pressioni e temperature uguali. Anche in questo caso è facile intuire l'impossibilità di trovare una condizione sperimentale simile e pertanto dobbiamo pensare a qualcosa di più realistico. L'ipotesi più verosimile è di un sistema con un pistone, inizialmente bloccato. La temperatura $T_i = T_0$ è quella dell'ambiente, e la pressione abbia un qualunque valore $p_i = p \neq p_0$. A questo punto si lascia libero il pistone di muoversi e si aspetta il tempo necessario affinché il sistema si riporti in una condizione di equilibrio termodinamico, il che significa necessariamente che lo stato finale avrà la temperatura e la pressione dell'ambiente ($T_f = T_0 = T_i$ e $p_f = p_0$). Infine sia V il volume iniziale del sistema e V_0 il volume finale.

In queste condizioni il sistema compie una trasformazione isoterma irreversibile, mentre l'ambiente non cambia le proprie coordinate termodinamiche in modo apprezzabile, ma scambia solo calore. Anche in questo caso ipotizziamo un sistema composto da un gas perfetto. Per una trasformazione isoterma, in cui la pressione esterna rimane costante, il Primo Principio della Termodinamica ci dice che

$$\Delta U = 0 = Q - L$$

e pertanto il calore scambiato dal sistema con l'ambiente è uguale al lavoro fatto dal sistema

$$Q = \int_i^f p_0 dV = p_0 \int_V^{V_0} dV = p_0(V_0 - V)$$

Detto L_0 il lavoro dell'isoterma reversibile

$$L_0 = \int_i^f p dV = nRT_0 \ln \frac{V_0}{V}$$

ed L quello della trasformazione irreversibile studiata

$$L = p_0(V_0 - V) = \frac{nRT_0}{V_0}(V_0 - V) = nRT_0 \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)$$

risulta

$$L_0 - L = nRT_0 \left(\ln \frac{V_0}{V} + \frac{V}{V_0} - 1 \right) \geq 0$$

per quanto visto sopra nel caso della trasformazione isocora (basta sostituire T con V).

La variazione di Entropia del sistema viene calcolata lungo una trasformazione reversibile (ovviamente un'isoterma reversibile)

$$\Delta S_S = nR \ln \left(\frac{V_0}{V} \right)$$

mentre la variazione di Entropia dell'ambiente (ovvero del serbatoio a temperatura T_0 costante) può essere calcolata come il rapporto tra il calore scambiato dal serbatoio, uguale ma di segno opposto al calore scambiato dal sistema, e la sua temperatura

$$\Delta S_A = \frac{-Q}{T_0} = \frac{p_0(V - V_0)}{T_0} = \frac{nRT_0}{V_0} \frac{(V - V_0)}{T_0} = nR \frac{V - V_0}{V_0}$$

da cui

$$\Delta S_U = \Delta S_S + \Delta S_A = nR \left(\ln \frac{V_0}{V} + \frac{V}{V_0} - 1 \right) \geq 0$$

sempre per quanto già visto sopra.

Trasformazione Isobara Irreversibile

Anche in questo caso possiamo pensare di avere un sistema inizialmente a (p, T, V) con $p = p_0$ la pressione dell'ambiente esterno, che venga messo in contatto con un serbatoio a temperatura T_0 . Il pistone è libero di muoversi ed il sistema si porterà alla temperatura del serbatoio in modo irreversibile, ovviamente, ma alla fine la pressione sarà sempre la stessa p_0 , la temperatura T_0 ed il volume V_0 . Abbiamo a suo tempo definito la funzione di stato Entalpia $H = U + pV$ e possiamo quindi scrivere il I PTD come

$$Q = \Delta U + L = \Delta H - \Delta(pV) + L$$

Se ora facciamo l'ipotesi (un po' forzata) che la pressione esterna rimanga costante durante tutto il processo, avremo

$$Q = \Delta H - p_0 \Delta V + L$$

ma per una trasformazione a pressione costante è proprio

$$L = \int p dV = p_0 \Delta V$$

e quindi

$$Q = \Delta H = nc_p \Delta T$$

il calore scambiato in un'isobara è uguale alla variazione di Entalpia, che è funzione di Stato e pertanto ha lo stesso valore per qualunque trasformazione. È l'equivalente del calore scambiato in un'Isocora che equivale alla variazione di Energia Interna (funzione di stato). Questo è un caso limite, come già detto, in quanto generalmente la pressione esterna non si mantiene costante durante la trasformazione irreversibile.

La variazione di Entropia va eseguita lungo un'isobara reversibile per quanto riguarda il sistema

$$\Delta S_S = n c_V \ln \frac{T_0}{T} + nR \ln \frac{V_0}{V}$$

che, essendo p_0 costante, può essere riscritta come

$$\Delta S_S = n c_V \ln \frac{T_0}{T} + nR \ln \frac{T_0}{T} = n c_p \ln \frac{T_0}{T}$$

mentre per l'ambiente si tratta di uno scambio di calore alla temperatura del serbatoio T_0

$$\Delta S_A = \frac{-Q}{T_0} = \frac{n c_p (T - T_0)}{T_0}$$

che ci riporta ancora al caso simile alla trasformazione isocora irreversibile, avendo sostituito c_V con c_p :

$$\Delta S_U = \Delta S_S + \Delta S_A = n c_p \left(\ln \frac{T_0}{T} + \frac{T}{T_0} - 1 \right) \geq 0$$

l'argomento tra parentesi essendo sempre positivo.