Approfondimenti

Rinaldo Rui

ultima revisione:
5 maggio 2022

3 Secondo Principio della Termodinamica

3.7 Lezione #15

3.7.1 Potenziali Termodinamici

La conseguenza del Primo Principio della Termodinamica impone un sistema isolato, sia termicamente che meccanicamente, conservi la propria Energia Interna. Ma abbiamo pure osservato sperimentalmente che un sistema, pur conservando la propria Energia Interna, non è necessariamente in una situazione di equilibrio stabile, e può evolvere verso stati per i quali vale il II Principio della Termodinamica (o Principio di aumento dell'Entropia):

$$\Delta S \geq 0 \qquad \text{(II PTD)}$$

Questa situazione è ben rappresentata dall'espansione libera di un gas che pur conservando la propria Energia Interna si espande in tutto il volume disponibile. Nel caso del gas perfetto, in cui la temperatura non cambia, è facile calcolare la variazione di Entropia dall'espressione generale già vista

$$\Delta S = nc_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = nR\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) > 0$$

Il massimo dell'Entropia coincide con il valore massimo del volume a disposizione per il gas (ecco spiegato l'*orror vacui* di aristotelica memoria).

Vediamo un ulteriore caso già osservato sperimentalmente. Prendiamo in considerazione un contenitore rigido, isolato termicamente dall'ambiente, contenente due gas perfetti a diversa temperatura ($T_1 \neq T_2$) divisi in due volumi uguali da un setto adiabatico. Si rompe il setto e si osserva che i due gas raggiungono una condizione di equilibrio termico in cui la temperatura finale è data dalla "media pesata" dei due gas (secondo quanto già visto). Vogliamo verificare che il principio di aumento dell'Entropia porta al risultato osservato sperimentalmente. Supponiamo che la temperatura finale dei due gas possa essere diversa e valga T per il primo gas e $T + x$ per il secondo gas. Il sistema nel suo complesso non compie alcun lavoro e non vi è scambio di

calore con l'ambiente. Pertanto l'Energia Interna del sistema composto dai due gas si conserva

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 = n_1 c_{V_1}(T - T_1) + n_2 c_{V_2}(T + x - T_2) = 0$$

da cui si ricava immediatamente

$$x = \left[\frac{(n_1 c_{V_1} T_1 + n_2 c_{V_2} T_2) - T(n_1 c_{V_1} + n_2 c_{V_2})}{n_2 c_{V_2}}\right]$$

La variazione di Entropia dell'Universo è data dalla variazione di entropia dei due gas

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 c_{V_1} \ln\left(\frac{T}{T_1}\right) + n_2 c_{V_2} \ln\left(\frac{T+x}{T_2}\right) + (n_1 + n_2) R \ln 2$$

essendo nulla la variazione di Entropia dell'ambiente circostante. Dopo aver sostituito x con il valore trovato, deriviamo ΔS rispetto alla temperatura T, per calcolare il massimo della variazione di Entropia

$$\frac{\partial \Delta S}{\partial T} = 0$$

si ottiene

$$T = \frac{n_1 c_{V_1} T_1 + n_2 c_{V_2} T_2}{n_1 c_{V_1} + n_2 c_{V_2}}$$

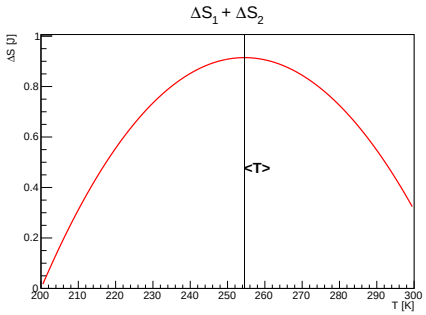

Figura 1: Variazione di Entropia in funzione della temperatura T

che è proprio la media pesata della temperatura, e quindi $x = 0$: i due gas raggiungono l'equilibrio termico quando hanno la stessa temperatura T. Nel grafico di Fig.1 abbiamo fatto il calcolo con le seguenti condizioni iniziali: $T_1, T_2 = 200, 300$ K, $n_1, n_2 = 1, 2$ moli, $c_{V_1}, c_{V_2} = 5/2R, 3/2R$. La temperatura di equilibrio risulta essere $T = 254.5$ K.

Nel caso di un sistema non isolato il principio di aumento dell'Entropia non è d'aiuto in quanto esso fa riferimento all'Universo termodinamico, e quindi il sistema di per se può aumentare o diminuire la propria Entropia e la propria Energia Interna. Un'ulteriore osservazione possiamo ricavarla sempre dal I PTD. Nel caso in cui il sistema sia isolato termicamente vale la relazione tra lavoro (adiabatico) ed Energia Interna:

$$L^{ad} = -\Delta U$$

che porta a pensare che *tutta* l'Energia Interna possa alla fine essere trasformata in lavoro, utilizzando trasformazioni adiabatiche (anche non reversibili). Ma abbiamo già visto che un ciclo composto di sole trasformazioni adiabatiche (reversibili o non reversibili) non può esistere. Pertanto ci troviamo di fronte a due problemi:
- l'Energia Interna e l'Entropia non sono sempre in grado di dirci se un sistema si trova in una posizione di equilibrio stabile;
- non sappiamo quanto lavoro possa essere estratto da un sistema idrostatico.

Energia Libera - Potenziale di Helmholtz

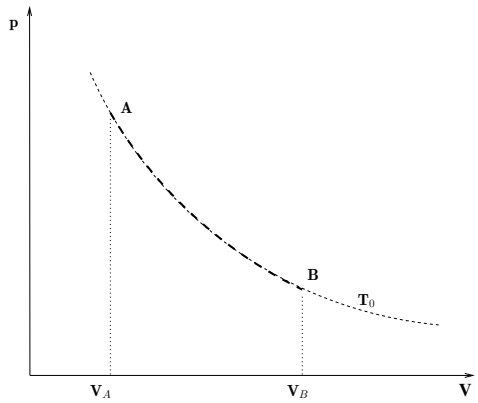

Figura 2: sistema in contatto con un unico serbatoio a T_0

Prendiamo in considerazione un sistema termodinamico che compia una trasformazione qualsiasi da A a B, scambiando calore con un unico serbatoio a temperatura T_0. Per questa trasformazione calcoliamo la variazione di Entropia del Sistema

$$S(B) - S(A) = {}_R\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

ma

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_0}\int_A^B \delta Q \frac{Q}{T_0}$$

dove Q é il calore totale scambiato con il serbatoio a T_0. Pertanto alla fine risulta

$$S(B) - S(A) \geq \frac{Q}{T_0}$$

Dal Primo Principio della Termodinamica

$$Q = U(B) - U(A) + L$$

quindi

$$T_0[S(B) - S(A)] \geq [U(B) - U(A)] + L$$

da cui

$$L \leq T_0[S(B) - S(A)] - [U(B) - U(A)]$$

Definiamo ora la funzione di stato termodinamico (rappresentata da coordinate del Sistema)

$$F = U - TS$$

che chiamiamo Energia Libera (o Potenziale di Helmholtz). In questo modo otteniamo la seguente espressione per il lavoro

$$L \leq -[F(B) - F(A)] = -\Delta F$$

La variazione di Energia Libera rappresenta pertanto la quantità di lavoro che si può estrarre da un sistema.

Proviamo a fare i calcoli per la trasformazione appena vista nel caso in cui il sistema sia composto da gas perfetto. Calcoliamo la variazione di Energia Libera

$$\Delta F = \Delta U - T_0 \Delta S = 0 - T_0 \left[nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)\right] = -nRT_0 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

e per quanto visto

$$L \leq -\Delta F = nRT_0 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

Pertanto si ricava proprio che in una qualunque trasformazione in cui il sistema è in contatto con un solo serbatoio, il lavoro massimo che si possa estrarre è dato dalla trasformazione isoterma reversibile (cosa che abbiamo visto anche in un esercizio). Per quanto visto, ricordandoci che

$$\Delta S_U = \Delta S + \Delta S_{Amb} \rightarrow \Delta S = \Delta S_U - \Delta S_{Amb}$$

si ricava

$$L \leq -\Delta F = -\Delta U + T_0 \Delta S = -\Delta U + T_0 \Delta S_U - T_0 \Delta S_{Amb}$$

ma

$$\Delta S_{Amb} = -\frac{Q}{T_0}$$

e sostituendo

$$L \leq -\Delta U + Q + T_0 \Delta S_U = L + T_0 \Delta S_U$$

infine

$$T_0 \Delta S_U \geq 0$$

Questo risultato ci conferma il principio di aumento dell'entropia dell'Universo ($\Delta S_U \geq 0$ in quanto $T_0 \geq 0$), e ci conferma che per conoscere in quale direzione evolve il sistema dobbiamo conoscere cosa succede anche all'ambiente. Mentre invece il potenziale di Helmholtz è funzione solo delle coordinate termodinamiche del sistema. Infine si osserva quanto già visto: in una trasformazione irreversibile vi è un'inefficienza nel lavoro ottenuto.

Prendiamo ora in considerazione una trasformazione isocora irreversibile in cui il lavoro è nullo, possiamo affermare che *Un sistema termodinamico a volume costante, in contatto termico con un serbatoio, evolve verso stati di Energia Libera decrescente; gli stati di Energia Libera minima rappresentano pertanto configurazioni di equilibrio termodinamico stabile*, in quanto risulta

$$\Delta F \leq 0$$

Ma abbiamo visto che

$$\Delta F = -T_0 \Delta S_U$$

La variazione di Entropia dell'Universo per una trasformazione isocora irreversibile l'abbiamo già vista

$$\Delta S_U = c_V \left[\ln \left(\frac{T_0}{T} \right) + \left(\frac{T}{T_0} \right) - 1 \right]$$

per cui

$$-\Delta F = F(T) - F(T_0) = T_0 c_V \left[\ln \left(\frac{T_0}{T} \right) + \left(\frac{T}{T_0} \right) - 1 \right]$$

e quindi, a meno di una costante, la funzione $F(T)$ vale

$$F(T) = T_0 c_V \left[\ln \left(\frac{T_0}{T} \right) + \left(\frac{T}{T_0} \right) - 1 \right]$$

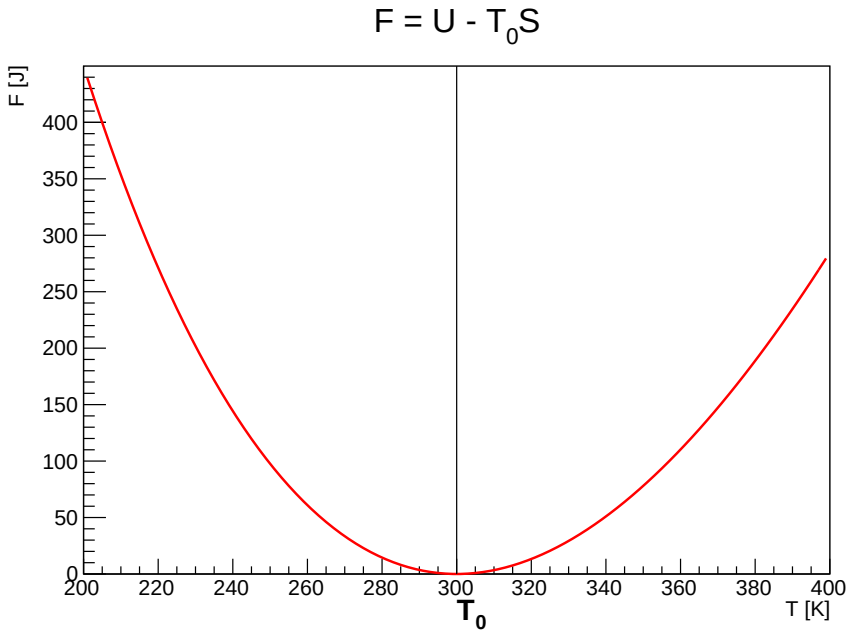

Figura 3: Potenziale di Helmholtz

ed è rappresentata in fig. 3, con un minimo a $T = T_0$, corrispondente quindi ad una posizione di equilibrio termodinamico stabile.

Consideriamo ora trasformazioni infinitesime. Partiamo dall'espressione del lavoro in funzione dell'Energia Libera

$$\delta L \leq -dF = -dU + TdS + SdT$$

ma dal Primo Principio della Termodinamica

$$\delta L = \delta Q - dU \leq -dU + TdS + SdT$$

da cui

$$\delta Q \leq TdS + SdT$$

Possiamo assumere che il sistema compia una trasformazione sufficientemente piccola da essere in contatto con un solo serbatoio. Ne consegue che

$$\delta Q \leq TdS$$

Ricordando che il Primo Principio della Termodinamica può essere scritto anche come

$$dU = TdS - pdV$$

e che per definizione $\delta L = p_e dV$, si ricava

$$p_e dV \leq pdV$$

Quindi il lavoro e l'assorbimento di calore massimi si ottengono attraverso trasformazioni reversibili, risultato già osservato come conseguenza della disuguaglianza di Clausius (e che in ogni caso il Teorema di Carnot ci aveva

già anticipato). In termini differenziali possiamo esprimere l'Energia Libera come

$$dF = -SdT - pdV$$

che ci riporta al valore nullo della variazione per V e T costanti.

L'Energia Libera nasce dall'aver messo assieme il I ed il II Principio della Termodinamica, ma le applicazioni pratiche dal punto di vista della termodinamica dei sistemi fisici non sono molto utili, un sistema che non varia il proprio volume e la temperatura non ci dice molto... Analizziamo invece il caso di una trasformazione chimica, in cui il sistema viene mantenuto a volume costante ed in contatto con un serbatoio; in tal caso il lavoro meccanico del sistema è nullo e l'unica grandezza che cambia è il numero N di molecole di una specie chimica rispetto al numero totale n di moli del sistema. Il potenziale di Helmholtz $F = F(T, V, N)$ viene descritto da tre variabili indipendenti, in quanto il numero di gradi di libertà del sistema aumenta secondo la regola delle fasi di Gibbs. Differenziando diventa

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) dV + \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right) dN = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right) dN = 0$$

che permette di determinare il punto di equilibrio stabile della reazione chimica in corrispondenza di $(\partial F/\partial N) = 0$, ovvero del minimo relativo del potenziale di Helmholtz. Quindi un "lavoro" il sistema lo fa (è una trasformazione chimica), ma solo l'energia libera può essere utilizzata per quello scopo.

Entalpia Libera - Potenziale di Gibbs

L'Energia Libera rappresenta la parte di Energia Interna di un sistema che può essere trasformata in lavoro. Possiamo verificare se esista l'analogo dell'Energia Libera nel caso dell'Entalpia di un sistema. Partendo dal risultato già ottenuto per un sistema in contatto con un unico serbatoio a temperatura T_0

$$T_0 \Delta S \geq \Delta U + L$$

e dalla definizione di Entalpia

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

si arriva alla disuguaglianza

$$L - \Delta(pV) \leq -\Delta H + T_0 \Delta S$$

Definiamo, analogamente a quanto visto prima, la funzione di stato termodinamico

$$G = H - TS$$

si ricava

$$L - \Delta(pV) \leq -\Delta G$$

Per un sistema che si trova in equilibrio termodinamico con un serbatoio a pressione p_0 e temperatura T_0 costanti

$$L = p_0 \Delta(V) = \Delta(pV)$$

si ricava immediatamente:

$$\Delta G \leq 0$$

e pertanto anche in questo caso la conoscenza del potenziale di Gibbs porta alla determinazione dei possibili stati di equilibrio stabile.

Per un gas perfetto abbiamo trovato

$$dU = nc_V dT \quad \text{e} \quad dH = nc_p dT$$

e conoscendo la relazione $\gamma = c_p/c_V$ possiamo ricavarci una relazione tra i potenziali U e H per un gas perfetto (a meno di una costante)

$$H = \gamma U$$

Ricordiamo l'espressione generale per la variazione di Entropia di una mole di gas perfetto che può essere scritta nelle due forme diverse

$$\Delta S = c_p \ln \frac{T_0}{T} - R \ln \frac{p_0}{p} = c_V \ln \frac{T_0}{T} + R \ln \frac{V_0}{v}$$

per cui

$$(\Delta S)_p = c_p \ln \frac{T_0}{T} \quad \text{e} \quad (\Delta S)_V = c_V \ln \frac{T_0}{T}$$

e quindi

$$(\Delta S)_p = \gamma (\Delta S)_V$$

A questo punto possiamo calcolare la variazione di Entalpia Libera a pressione costante

$$\Delta G = \Delta H - T_0 \Delta S = \gamma \Delta U - T_0 \gamma (\Delta S)_V$$

e pertanto, assumendo anche in questo caso $G(T_0) = 0$ come per l'Entalpia, si ricava

$$G(T) = \gamma F(T)$$

e quindi l'Entalpia Libera ha lo stesso andamento dell'Energia Libera e quindi troviamo anche in questo caso un minimo in $T = T_0$.

Anche il potenziale di Gibbs, come il potenziale di Helmholtz, riveste importanza nel caso delle reazioni chimiche, in cui stavolta è la pressione del sistema e non il suo volume ad essere mantenuta costante. Infine, passando ad una rappresentazione differenziale, si ricava

$$dG = d(H - TS) = d(U + pV - TS) = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

ed essendo $TdS = dU + pdV$ si ottiene alla fine

$$dG = -SdT + Vdp$$

che ci riporta al valore nullo per trasformazioni a p e T costanti.

Riassumendo, nelle lezioni precedenti avevamo descritto il Primo ed il Secondo Principio della Termodinamica in una sola espressione

$$dU = TdS - pdV$$

e, dopo aver introdotto l'Entalpia

$$dH = TdS + Vdp$$

Abbiamo ora due nuove espressioni

$$dF = -SdT - pdV$$

e

$$dG = -SdT + Vdp$$

Da queste, applicando la stessa identica procedura otterremo le Relazioni di Maxwell.