

LA TERMODINAMICA



La **termodinamica**, scienza nata all'inizio del XIX secolo, si occupa degli scambi energetici fra un sistema e l'ambiente esterno con cui può interagire, con particolare riguardo alle trasformazioni di lavoro in calore e di calore in lavoro.

Studia le *leggi* con cui i corpi scambiano (cedono/assorbono) lavoro e calore con l'ambiente che li circonda.

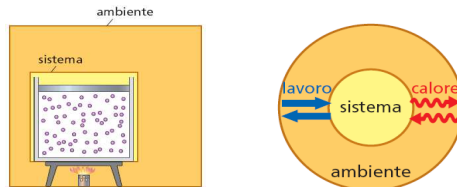
In particolare, la termodinamica si occupa delle trasformazioni di calore in lavoro che hanno luogo in tutti i motori termici (*motore a scoppio, macchina a vapore, ...*).

Si fonda su due principi a cui sono soggetti i sistemi che esistono in natura.

Per enunciare le leggi della termodinamica occorre introdurre i concetti di sistema termodinamico e di trasformazioni termodinamiche.

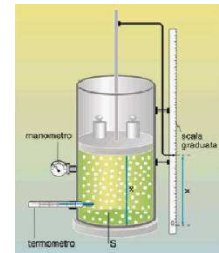
SISTEMI TERMODINAMICI

Si chiama **sistema termodinamico** qualsiasi corpo o sistema di corpi il cui comportamento è studiato dal punto di vista degli scambi di lavoro e calore sia fra le diverse parti del sistema, sia fra queste e altri corpi che non appartengono ad esso, ma costituiscono l'ambiente che lo circonda.



La Termodinamica tratta questi sistemi dal punto di vista macroscopico, secondo cui gli scambi di lavoro e di calore sono descritti assegnando i volumi, le pressioni, le temperature, ecc. che competono alle diverse parti o corpi del sistema.

Il più semplice sistema termodinamico è un **fluido omogeneo**, cioè ogni corpo, il cui comportamento è descritto da una equazione di stato, ossia da una relazione che lega le tre variabili termodinamiche p , V , t : gas perfetti, gas reali, vapori saturi e liquidi sono esempi di fluidi omogenei, ma il caso più semplice è quello del gas perfetto.

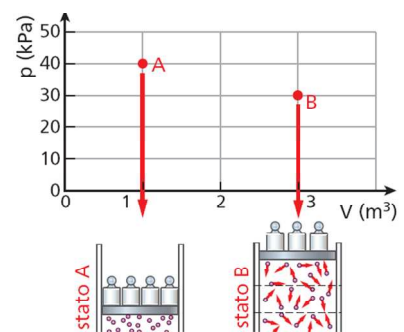


Grazie alla esistenza della equazione di stato, due delle tre variabili p , V , t sono sufficienti per individuare completamente uno stato del fluido; il valore della terza si può calcolare facendo uso della equazione di stato ($pV=nRT$).

Esempio:
$$T = \frac{pV}{nR}$$

Se si adottano p e V come variabili termodinamiche, ogni stato di un fluido omogeneo è rappresentato da un punto geometrico del primo quadrante del diagramma (P , V).

Uno stato termodinamico di un sistema è uno stato di equilibrio termodinamico, nel senso che, dal punto di vista macroscopico, tutto è fermo e nulla muta al passare del tempo. Ciò si verifica solo se, mantenendo costante il volume del fluido, la temperatura e la pressione hanno lo stesso valore in tutti i suoi punti: **l'equilibrio termodinamico**, infatti, implica tre diversi tipi di equilibrio simultanei: **meccanico**, **termico** e **chimico**.



TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE

Gli scambi di calore e di lavoro fra un fluido omogeneo (o, più in generale, fra un sistema termodinamico) e l'ambiente che lo circonda hanno luogo solo se esso passa da uno stato termodinamico a un altro: si dice allora che il sistema subisce una **trasformazione termodinamica**, la quale può essere rappresentata nel diagramma (p , V) da un arco di curva, che congiunge i punti A e B che rappresentano gli stati in cui il sistema si trova all'inizio e alla fine della trasformazione. Tra le infinite possibili trasformazioni termodinamiche ve ne sono 4 particolarmente semplici e importanti, che chiamiamo **trasformazioni fondamentali**.

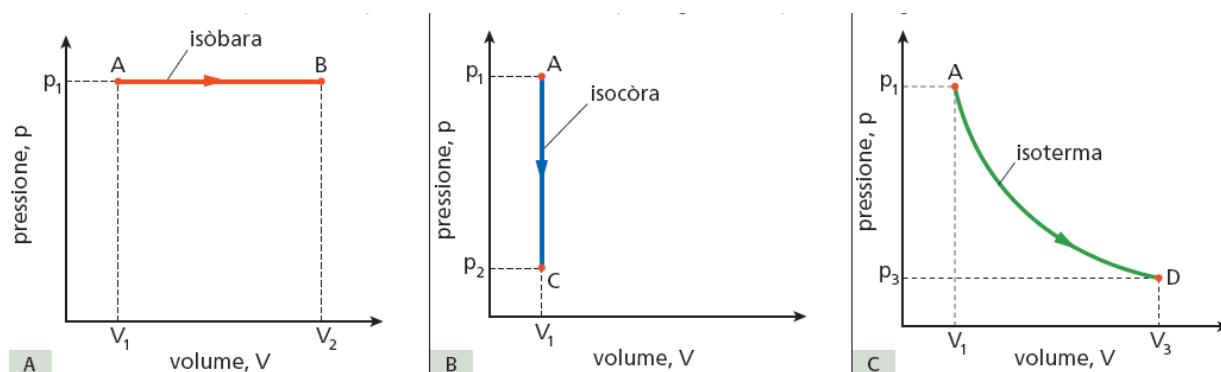
Esse sono:

le **trasformazioni isobare**, cioè a pressione costante;

le **trasformazioni isocore**, cioè a volume costante;

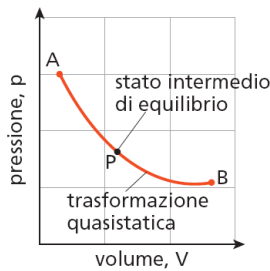
le **trasformazioni isoterme**, cioè a temperatura costante;

le **trasformazioni adiabatiche**, cioè senza scambio di calore con l'ambiente.



TRASFORMAZIONI QUASISTATICHE

Una trasformazione termodinamica generale (e quindi anche una delle quattro trasformazioni fondamentali) può essere rappresentata nel diagramma (p , V) con un arco di curva soltanto se essa si svolge in maniera **quasi statica**, cioè così lentamente che, in ogni istante, la temperatura e la pressione hanno lo stesso valore in tutti i punti del fluido che subisce la trasformazione.



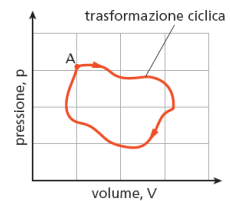
Una trasformazione **quasi statica** è procedimento ideale che passa attraverso un numero enorme di stati intermedi di equilibrio termodinamico, pochissimo differenti tra loro.

Una trasformazione **quasi statica** avviene quindi a velocità molto bassa.

Una trasformazione reale molto lenta approssima bene una trasformazione quasi statica.

Trasformazioni quasistatiche importanti sono:

- ❖ **trasformazioni adiabatiche**, in cui non ci sono scambi di calore tra il sistema e l'ambiente esterno;
- ❖ **trasformazioni cicliche**, in cui lo stato finale del sistema coincide con quello iniziale. Una trasformazione ciclica è rappresentata nel diagramma (p , V) da una curva chiusa (detta **ciclo**).



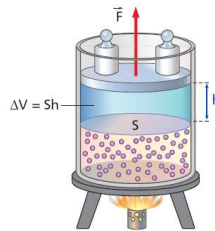
IL LAVORO TERMODINAMICO

Quando un fluido omogeneo, che si trova in uno stato individuato da certi valori p e V della sua pressione e volume, subisce una trasformazione tale che il suo volume varia di ΔV , esso **compie un lavoro** (meccanico) sull'ambiente esterno, che, se ΔV è molto piccolo (al limite infinitesimo) è dato dalla formula:

$$L = p \cdot \Delta V$$

Partendo da questa formula, si dimostra che, se un fluido omogeneo subisce una trasformazione (**quasistatica**), **ciclica**, cioè rappresentata nel diagramma (p , V) da una curva chiusa (detta **ciclo**), il lavoro L è eguale all'area racchiusa dal ciclo ed è positivo se questo è percorso in verso orario, negativo se è percorso in verso antiorario.

Consideriamo un recipiente cilindrico dotato di un pistone libero di muoversi senza attrito e contenente un fluido.



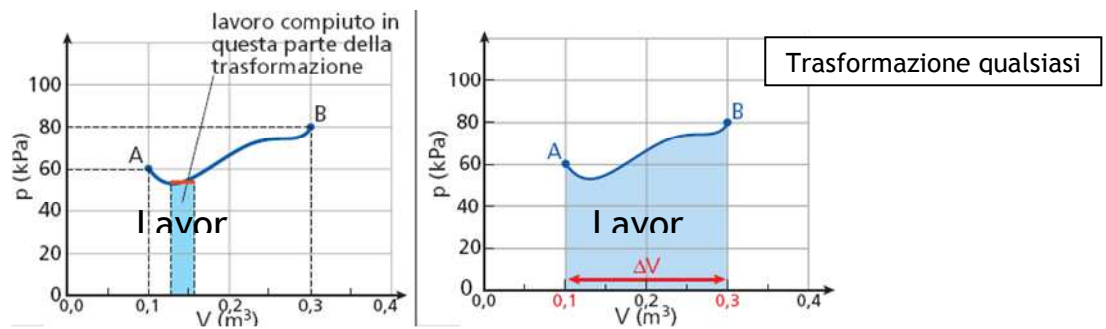
Sia p_e la pressione costante esercitata dal peso del pistone e dall'atmosfera esterna sul fluido, il lavoro L (di espansione) che il fluido deve compiere per sollevare il pistone di un tratto Δx contro le forze di pressione che agiscono dall'esterno, risulta dato da:

$$L = F \cdot \Delta x = p_e \cdot S \cdot \Delta x = p \cdot \Delta V$$

$$L = p \cdot \Delta V$$

Il lavoro compiuto in una espansione, poiché si ha un aumento di volume ($\Delta V > 0$), è sempre positivo; in una compressione ($\Delta V < 0$) il lavoro è negativo ovvero è l'ambiente esterno a compiere lavoro sul sistema.

Se la pressione esterna non è costante si può suddividere la trasformazione in tanti piccoli intervalli in modo che in ciascuno di essi la pressione si possa considerare costante.

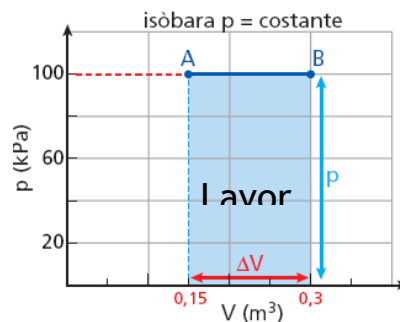


Si calcola il lavoro per ogni singolo processo elementare e si sommano i risultati ottenuti.

Il lavoro totale sarà:

$$L = \sum_1^n p_i \Delta V_i$$

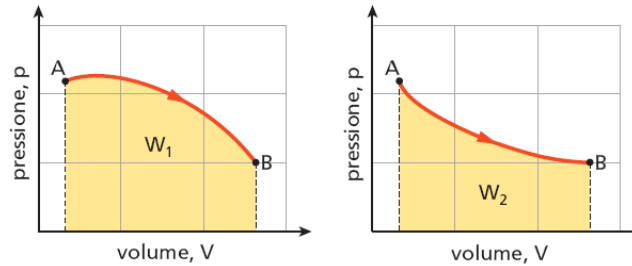
Nel piano di Clapeyron il lavoro compiuto è sempre dato dall'area compresa tra la linea che rappresenta la trasformazione, l'asse dei volumi e le ordinate estreme della linea.



IL LAVORO NON È UNA FUNZIONE DI STATO

Il lavoro compiuto in una trasformazione che porta un sistema da uno stato iniziale A ad uno finale B dipende non solo dallo stato iniziale e da quello finale, ma anche dalla trasformazione seguita \Rightarrow **il lavoro non è una funzione di stato.**

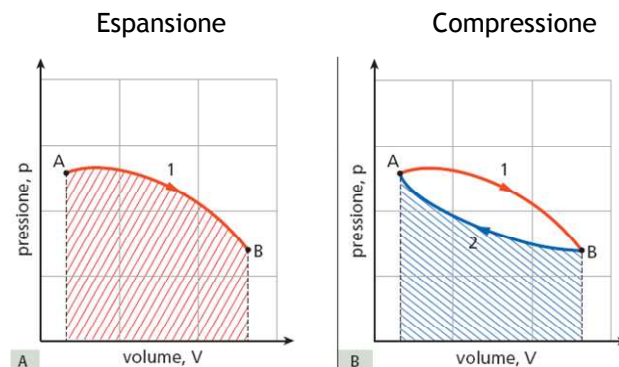
Il lavoro compiuto nelle due trasformazioni rappresentate in figura *non è lo stesso*, anche se *gli stati iniziale e finale A e B sono gli stessi*.



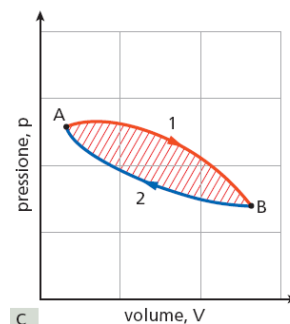
IL LAVORO COMPIUTO IN UNA TRASFORMAZIONE CICLICA

Durante una trasformazione ciclica ci sono una fase di espansione ed una di compressione.

- ❖ **Espansione del gas** $\rightarrow \Delta V > 0 \Rightarrow$ **lavoro positivo** \Rightarrow è il sistema a fornire lavoro all'ambiente.
- ❖ **Compressione del gas** $\rightarrow \Delta V < 0 \Rightarrow$ **lavoro negativo** \Rightarrow è l'ambiente esterno a compiere lavoro sul sistema.



Nelle trasformazioni cicliche (lo stato B coincide con lo stato A) il lavoro è rappresentato, nel piano (p, V) , dall'area delimitata dalle linee che costituiscono il ciclo e risulta positivo se il ciclo è percorso in senso orario, negativo se tale ciclo è percorso in senso antiorario.



MACCHINE TERMICHE

Si chiamano **macchine termiche** sia quei dispositivi che, assorbendo energia termica, producono lavoro meccanico, sia quelli che, viceversa, assorbendo energia meccanica, fanno passare calore da un corpo a temperatura più bassa a uno a temperatura più alta.

Macchine termiche del primo tipo sono la *macchina a vapore*, la *turbina* (a vapore e a gas), i *motori a combustione interna*, ecc. Macchine termiche del secondo tipo sono il *frigorifero* e il *condizionatore di aria*.

La **macchina a vapore** è una macchina la quale, utilizzando l'espansione dei vapori di acqua bollente, fornisce lavoro meccanico. Il suo rendimento è molto basso.

La **turbina a vapore** e la **turbina a gas** sono macchine nelle quali un asse, munito di pale, è mantenuto in rapida rotazione dall'azione, rispettivamente, del vapore o di un gas.

Un **apparecchio di refrigerazione** è un dispositivo che, assorbendo energia meccanica, fa passare calore da un corpo a temperatura più bassa a uno a temperatura più alta sfruttando il fatto che un liquido, evaporando, assorbe calore.

JOULE

Joule ha dimostrato sperimentalmente la equivalenza fra energia meccanica e calore, che può essere così espressa: se un sistema termodinamico, per esempio una certa quantità di acqua, viene fatto passare da uno stato iniziale A a uno stato finale B con l'una o l'altra di due diverse trasformazioni, nella prima delle quali si fa eseguire al sistema un certo lavoro L , mentre nell'altra gli si fornisce una certa quantità di calore Q , il rapporto

$$J = \frac{-L}{Q}$$

è costante, cioè indipendente sia dagli stati A e B, che da qualsiasi altra grandezza che interviene nell'esperimento e che può essere fatta variare a piacere. Al rapporto costante J si dà il nome di **equivalente meccanico**

della caloria; esso dipende solo dal sistema di unità usato; se il lavoro L è misurato in joule e Q in calorie, si ha $J = 4,18$ joule/ caloria.

È evidente, allora, che la quantità di calore non è che un'altra forma di energia, l'energia termica, la quale, a rigor di logica, deve essere misurata in joule anziché in calorie.

Dalla formula precedente segue che

$$Q_{\text{joule}} = 4,18 Q_{\text{cal}},$$

dove Q_{joule} e Q_{cal} indicano la stessa quantità di calore, espressa una volta in joule e una volta in calorie. L'uso della caloria come unità di quantità di calore è tuttavia rimasto in molti problemi pratici.

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Lo stato termico di un sistema può essere variato in infiniti modi e considerando alcune trasformazioni del sistema che lo portino da uno stato iniziale A ad uno finale B si nota che, mantenendo uguali gli stati iniziali e finali, per tutte le trasformazioni considerate, le quantità di calore scambiate in una qualunque di esse, dipendono dal particolare tipo di trasformazione e non dagli stati A e B \Rightarrow **Q non è una funzione di stato.**

Se Q_i sono le quantità di calore scambiate e L_i i lavori compiuti per portare un sistema da A a B, i vari Q_i sono diversi tra loro e i vari L_i sono diversi tra loro.

Le differenze $Q_i - L_i$ sono tutte uguali tra loro e risultano indipendenti dalla particolare trasformazione seguita.

La differenza $Q - L$ dipende solo dagli stati A e B \Rightarrow **è una funzione di stato** e viene chiamata **energia interna del sistema** \Rightarrow $Q - L = \Delta U$ da cui

$$Q = L + \Delta U \quad (2)$$

Quindi si può enunciare il **primo principio della termodinamica**:

La quantità di calore scambiata da un sistema si trasforma in parte in lavoro e in parte in variazione di energia interna dello stesso.

Il primo principio può essere considerato un'estensione del principio di conservazione dell'energia a quei sistemi nei quali si hanno scambi di calore e di lavoro tra il sistema e l'ambiente esterno.

Se $Q - L > 0$ allora l'energia interna aumenta; se $Q - L < 0$ allora l'energia interna diminuisce.

Se si considera una trasformazione ciclica, poiché lo stato B coincide con A, si ha $\Delta U=0$ e la (2) diventa $Q = L$.

Conseguenza del primo principio della termodinamica

Impossibilità teorica e pratica del moto perpetuo di prima specie (dispositivo in grado di produrre lavoro continuativo senza che un'equivalente quantità di energia venga fornita al sistema).

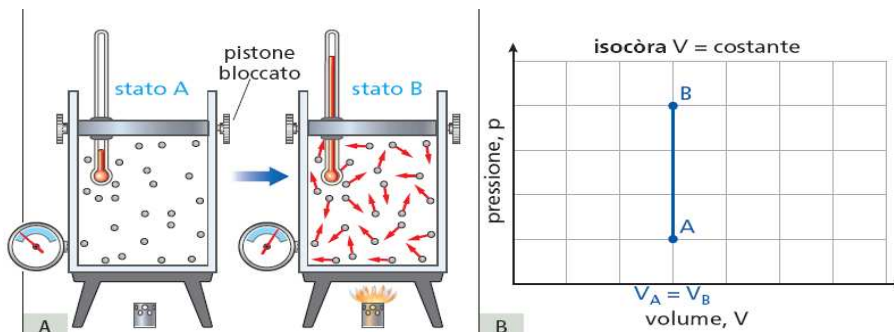
Un sistema per sviluppare lavoro continuativo deve eseguire trasformazioni cicliche e per ogni ciclo sarà $\Delta U=0$.

Se non si fornisce energia termica al sistema sarà $Q = 0$ e di conseguenza $L = 0$ e quindi:

Nessun dispositivo, nelle ipotesi fatte, può compiere lavoro meccanico continuativo.

APPLICAZIONI DEL PRIMO PRINCIPIO

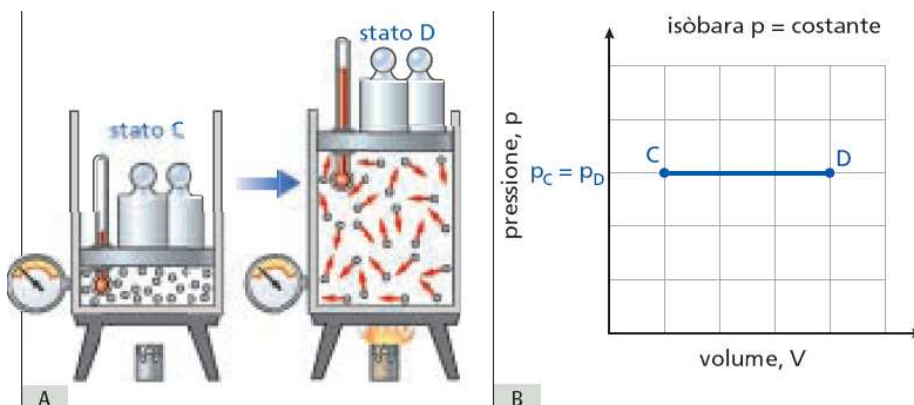
Trasformazioni isocòre (V costante)



In una trasformazione isocòra, manteniamo il volume costante bloccando il pistone al cilindro e variamo lentamente la temperatura del gas.

Poiché $\Delta V = 0$ si ha $L = 0$ e quindi $\Delta U = Q - L = Q \Rightarrow \Delta U = Q$.

Trasformazioni isòbare (p costante)



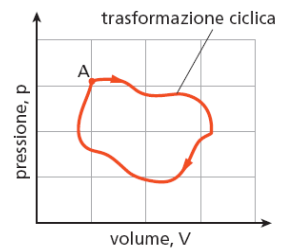
In una trasformazione isobara, manteniamo la pressione costante tenendo gli stessi pesetti sul pistone e variamo lentamente la temperatura del gas.

Poiché $L = p \Delta V$, si ha $\Delta U = Q - L = Q - p \Delta V \Rightarrow \Delta U + p \Delta V = Q$.

Trasformazioni cicliche

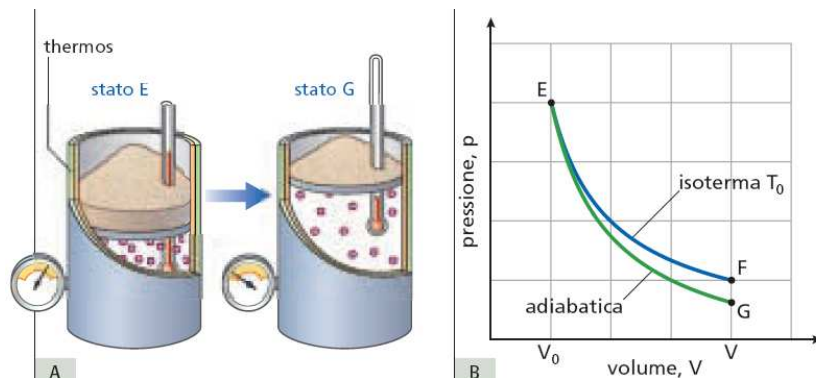
Poiché lo stato iniziale A coincide con quello finale B , la funzione di stato U non cambia $\Rightarrow \Delta U = 0$.

Si ha dunque $\Delta U = Q - L \Rightarrow 0 = Q - L \Rightarrow \mathbf{Q = L}$.



Trasformazioni adiabatiche (senza scambi calore)

Mettiamo il gas in un thermos (isolante termico).



In una trasformazione adiabatica, variando lentamente la pressione esterna il gas si espande.

Poiché non ci sono scambi di calore si ha $Q = 0$ e quindi $\Delta U = -L$.

Pertanto in una:

- *espansione adiabatica* risulta $L > 0$, $\Delta U < 0$: il gas si raffredda;
- *compressione adiabatica* risulta $L < 0$, $\Delta U > 0$: il gas si riscalda.

Riepilogo delle trasformazioni principali

- ❖ **isocòre:** $\Delta U = Q$. La variazione di energia interna è pari al calore scambiato.
- ❖ **isòbare:** $\Delta U + p \, DV = Q$. Il calore assorbito Q in parte aumenta U e in parte compie lavoro.
- ❖ **cicliche:** $Q = L$. Il calore totale assorbito è uguale al lavoro compiuto.
- ❖ **adiabatiche:** $\Delta U = -L$. Un'espansione raffredda il sistema, una compressione lo scalda.

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Dalle esperienze fatte si è giunti a stabilire una seconda legge a cui obbediscono i fenomeni termodinamici, che viene detta **secondo principio della termodinamica**.

Essa esprime in modo quantitativo che **un processo e il processo inverso sono soggetti a limitazioni diverse**.

Se per esempio si pongono a contatto due corpi A e B, che si trovano alle temperature $t_A > t_B$, una certa quantità di calore passa da A a B e dopo poco tempo i due corpi raggiungono la stessa temperatura t_e ($t_B < t_e < t_A$).

Il processo inverso cioè il passaggio **spontaneo** di calore dal corpo più freddo a quello più caldo non è stato mai osservato \Rightarrow improbabile che si possa verificare.

ENUNCIATO DI CLAUSIUS

Il fisico tedesco **Clausius** enunciò quindi il secondo principio della termodinamica nella forma:

“E' impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di far passare calore da un corpo più freddo a uno più caldo”.

Clausius afferma che il calore non può passare da un corpo ad un altro a temperatura più elevata senza che, oltre a questo trasferimento di calore, ci sia anche altro cambiamento nei corpi stessi e nel loro ambiente cioè senza lasciare traccia.

Esempio

All'interno di un frigorifero il calore viene assorbito da una sorgente fredda (il cibo e le bevande contenute nel frigorifero) e viene poi ceduto all'ambiente esterno (l'aria della stanza), che rappresenta la sorgente calda. Il frigorifero non produce come unico risultato il trasferimento di calore da un corpo a temperatura minore ad un altro a temperatura maggiore ma contemporaneamente assorbe lavoro per mezzo dell'energia elettrica proveniente dall'esterno e indispensabile al funzionamento della macchina.

Quindi **il calore non si trasferisce spontaneamente da un corpo freddo ad uno caldo**.

ENUNCIATO DI KELVIN

L'esperienza ci dice che, mentre è possibile trasformare integralmente il lavoro in calore (per esempio, consideriamo un'automobile che si ferma, notiamo che la sua energia meccanica si trasforma integralmente in calore per attrito fra le ganasce e i tamburi dei freni, fra i copertoni delle ruote e la superficie della strada), il processo inverso è soggetto a rilevanti limitazioni.

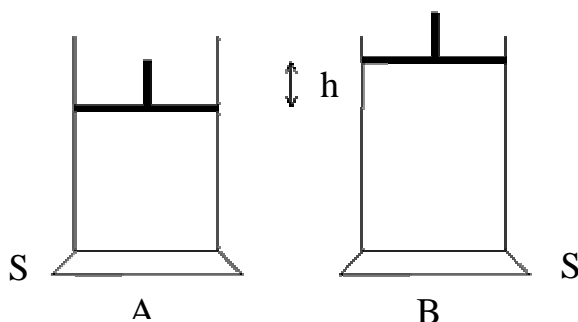
Quindi: non è possibile assorbire una quantità di calore da una sola sorgente e trasformarla integralmente in lavoro.

Come conseguenza di ciò il fisico **Kelvin** enunciò il secondo principio della termodinamica nella forma:

“E' impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di assorbire una quantità di calore da una unica sorgente e trasformarla completamente in energia meccanica”.

Secondo Kelvin durante la trasformazione calore \rightarrow lavoro una parte di energia termica viene “sprecata”.

Infatti se consideriamo un gas perfetto contenuto in un cilindro in cui scorre un pistone senza attrito, sottoposto ad una trasformazione isoterma alla temperatura t della sorgente, durante la trasformazione esso assorbe una quantità di calore Q e la trasforma **integralmente** in lavoro L (infatti il gas solleva il pistone) vincendo le forze che agiscono sul pistone dall'esterno.



Poiché l'e.i. di un gas perfetto dipende solo dalla temperatura e la trasformazione è isoterma $\Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow U_2 = U_1 \Rightarrow$ (per il 1° principio della termodinamica) $Q = L + \Delta U \Rightarrow Q = L + 0 \Rightarrow Q = L$.

Cioè il calore Q assorbito da un gas perfetto durante una espansione isoterma è convertito completamente in lavoro.

Ma la trasformazione del calore in lavoro **non** è l'unico risultato della trasformazione, infatti nello stato finale B il pistone è in una posizione **diversa** rispetto allo stato iniziale A.

TRASFORMAZIONE CICLICA

Nelle trasformazioni cicliche lo stato finale B coincide con quello iniziale A e, poiché risulta $U_A = U_B$, $\Delta U = 0$ e il 1° principio diventa $Q_{\text{tot}} = L_{\text{tot}}$

($Q_{\text{tot}} = \sum Q$ assorbiti $-\sum Q$ ceduti e $L_{\text{tot}} = \sum L$ fatti $-\sum L$ subiti).

Secondo Kelvin se il lavoro $L_{\text{tot}} > 0$ allora Q_{tot} non può mai ridursi a un solo termine, cioè ad una quantità di calore fornita al sistema da una sola sorgente che si trova ad una certa temperatura.

Infatti Q_{tot} deve essere sempre la somma algebrica di almeno due termini, dei quali uno è una quantità di calore Q_2 assorbita dal sistema da una sorgente alla temperatura t_2 , mentre l'altro termine è una quantità Q_1 ceduta dal sistema ad una sorgente a temperatura $t_1 < t_2$.

Cioè: $Q_{\text{tot}} = Q_2 - Q_1$ con $Q_1 \neq 0$

E sostituendo nella $Q_{\text{tot}} = L_{\text{tot}} \Rightarrow L_{\text{tot}} = Q_2 - Q_1$

Quindi l'enunciato di Kelvin afferma che in una trasformazione ciclica necessariamente si ha: $Q_1 \neq 0$ e inoltre, mentre è sempre possibile trasformare integralmente energia meccanica in calore, la trasformazione inversa è soggetta alla limitazione espressa dalle relazioni: $Q_{\text{tot}} = Q_2 - Q_1$ e $L_{\text{tot}} = Q_2 - Q_1$

I motori termici (macchina a vapore, motore a scoppio delle automobili,...) sono basati sull'uso di due sorgenti di calore che si trovano a due temperature diverse.

L'enunciato di Kelvin e quello di Clausius sono *equivalenti* (se si ammette che l'enunciato di Kelvin non è valido si trova che non è valido neppure quello di Clausius e viceversa).