

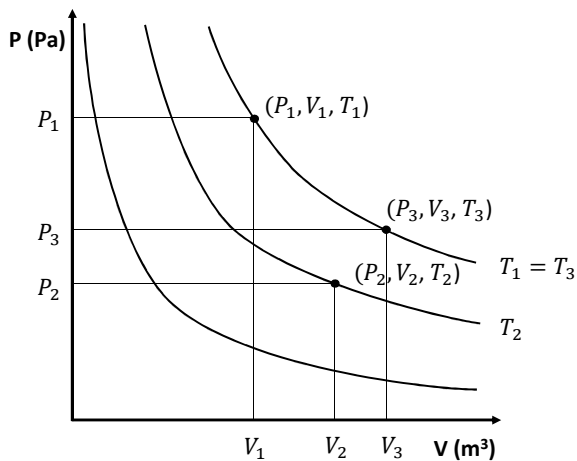
I PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA

Il diagramma P-V

Un sistema termodinamico è una quantità di materia racchiusa all'interno di una superficie chiusa, che può scambiare energia con l'ambiente esterno.

Lo stato di un sistema costituito da un gas perfetto è descritto da:

- Volume (V)
- Numero di moli (n)
- Pressione (P)
- Temperatura (T)



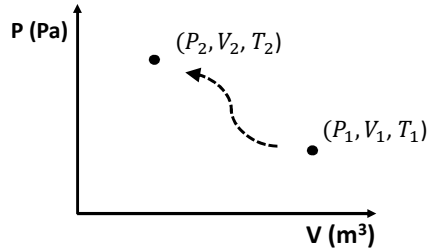
Il sistema è in equilibrio se queste variabili rimangono costanti nel tempo.

Ogni punto del grafico rappresenta uno stato (P, V, T) del sistema, dove le tre grandezze sono tali che:

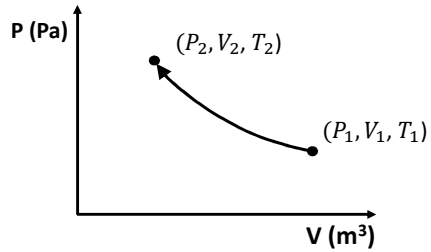
$$PV = nRT$$

Trasformazioni termodinamiche

Una trasformazione termodinamica è una trasformazione che modifica i valori delle variabili termodinamiche del gas, portandolo da uno stato di equilibrio iniziale ad uno finale.

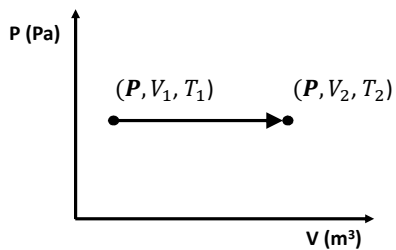


Una trasformazione termodinamica si dice *quasi-statica* quando avviene attraverso una successione di stati in cui ciascuno di questi stati può considerarsi di equilibrio, e differisce di una quantità infinitesima dallo stato precedente.

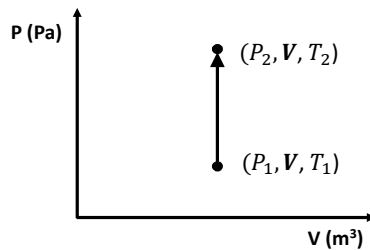


Alcune trasformazioni quasi-statiche

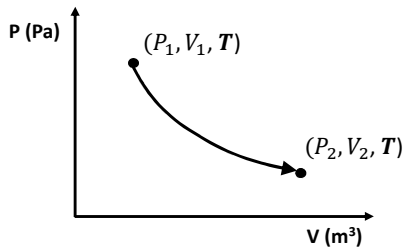
Trasformazione isobara



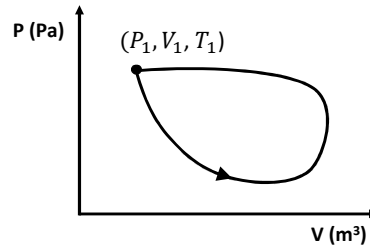
Trasformazione isocora



Trasformazione isoterma



Trasformazione ciclica



Primo Principio della Termodinamica

La variazione dell'energia interna di un sistema durante una trasformazione in cui scambia una quantità di calore Q e effettua un lavoro L è

$$\Delta U = Q - L$$

Energia in entrata

Il sistema riceve energia meccanica dall'ambiente (ad es. viene compresso lo stantuffo del pistone).



Il sistema riceve calore dall'ambiente (ad es. il gas viene scaldato).



Energia in uscita

Il sistema fornisce energia meccanica all'ambiente (ad es. il gas alza lo stantuffo del pistone).



Il sistema cede calore all'ambiente (ad es. il gas è a contatto con un ambiente freddo).



Nota Bene

Il primo principio della termodinamica è un principio di conservazione dell'energia. In particolare, afferma che il bilancio tra energia ricevuta e ceduta durante una trasformazione che lo riporti nello stato iniziale è zero (e quindi non esiste il moto perpetuo).

Primo Principio della Termodinamica

Nota Bene

L'energia interna del sistema U è una *funzione di stato*, ossia dipende solo dalle variabili di stato (V, P, T, n). Nel caso di un gas perfetto, è funzione solo della temperatura:

$$U(A) = f(T_A)$$

In altre parole, sistemi con le stesse variabili termodinamiche hanno anche uguale U .

$$V = V(A)$$

$$P = P(A)$$

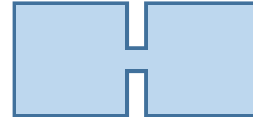
$$T = T(A)$$



$$V(B) > V(A)$$

$$P(B) < P(A)$$

$$T(B) = T(A)$$



Consideriamo la trasformazione in figura (detta espansione libera): un gas perfetto, isolato dall'esterno e inizialmente confinato in una camera A viene liberato in una camera B (inizialmente vuota).

Durante la trasformazione $Q = 0$ (il gas è isolato) e $L = 0$ (non c'è stato movimento delle pareti, non c'è stato lavoro). Quindi $\Delta U = Q - L = 0$, da cui:

$$U(A) = U(B)$$

Poiché è rimasta costante, la funzione U deve dunque dipendere dalle variabili di stato che sono rimaste costanti, cioè dalla temperatura.

Primo Principio della Termodinamica

Nota Bene

Allo stato gassoso, l'energia potenziale delle molecole è trascurabile, quindi, dal Teorema di Equipartizione dell'Energia si può dire che:

$$U = E_c + E_p = E_c = \frac{g}{2} kT$$

Nota Bene

U può essere definita a meno di una costante additiva (come l'energia potenziale), e operativamente interessa più la variazione di U tra uno stato e l'altro che U stesso. Per questo si sceglie uno stato di riferimento e si pone che la U di quello stato sia 0.

Nota Bene

Anche ΔU è funzione di stato, perché dipende solo dallo stato del sistema in A e in B (e quindi non dipende dalla particolare trasformazione che ha portato il sistema da A a B).

$$\Delta U = U(B) - U(A)$$

In altre parole, è possibile calcolare la variazione di energia interna di un sistema osservando una qualunque trasformazione che porti il sistema da A a B. Si ricordi però che, singolarmente, Q ed L non sono funzioni di stato e quindi il calore e il lavoro scambiati tra i due stati dipendono dalla particolare trasformazione che ha portato il sistema da A a B.

Esempio

Calcolare il lavoro svolto da un gas che, a pressione costante, si espande all'interno di un cilindro a stantuffo mobile.

Soluzione

$$L = \vec{F} \cdot \Delta \vec{s} =$$

\vec{F} e $\Delta \vec{s}$ sono paralleli e concordi

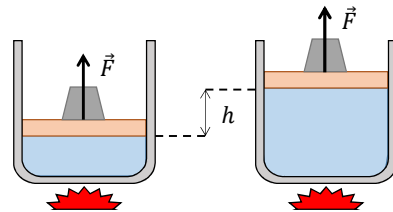
$$= F \cdot h =$$

$$P = \frac{F}{A} \Rightarrow F = P \cdot A$$

$$= P \cdot A \cdot h =$$

$$\Delta V = A \cdot h$$

$$= P \cdot \Delta V$$



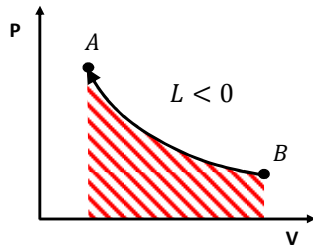
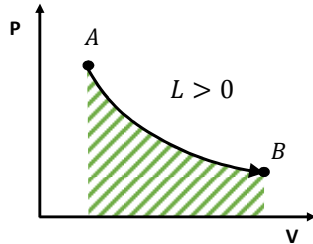
$$L = P \cdot \Delta V$$

In generale:

- Se $\Delta V > 0$ il gas compie un lavoro positivo
- Se $\Delta V < 0$ il gas compie un lavoro negativo

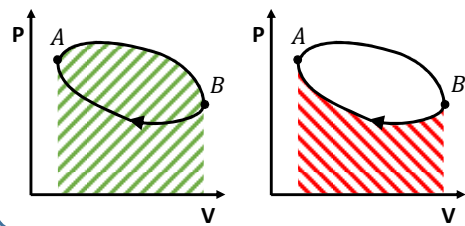
Lavoro in una trasformazione

In generale, il lavoro compiuto dal sistema durante una trasformazione quasi-statica è pari all'area (con segno) sottesa alla curva che descrive la trasformazione.



In particolare, nel caso di una trasformazione ciclica il lavoro complessivo è dato dalla somma algebrica del lavoro compiuto durante la fase di espansione (positivo) e del lavoro compiuto durante la fase di compressione (negativo).

$$L = L'_{AB} + L''_{AB}$$



Scambio di calore in una trasformazione

In una trasformazione isocora (V cost.) il calore scambiato dal sistema è pari a:

$$Q = C_V n \Delta T$$

dove C_V si dice calore molare a volume costante, nei gas perfetti è costante e vale

$$C_V = \frac{g}{2} R$$

dove g è il numero di gradi di libertà delle molecole del gas, e $R = 8,21 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

In una trasformazione isobara (P cost.) il calore scambiato dal sistema è pari a:

$$Q = C_P n \Delta T$$

dove C_P si dice calore molare a pressione costante, nei gas perfetti è costante e vale

$$C_P = \frac{g + 2}{2} R$$

dove g è il numero di gradi di libertà delle molecole del gas, e $R = 8,21 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

Se il gas è monoatomico ($g = 3$):

$$C_V = \frac{3}{2} R \quad C_P = \frac{5}{2} R \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3}$$

Se il gas è biatomico ($g = 5$):

$$C_V = \frac{5}{2} R \quad C_P = \frac{7}{2} R \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{7}{5}$$

In particolare: $C_V < C_P$.

Trasformazione adiabatica

Una trasformazione si dice adiabatica quando non c'è scambio di calore con l'ambiente ($Q = 0$).

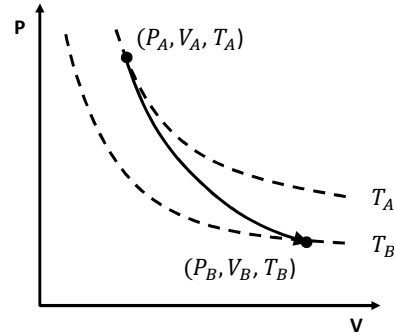
Le trasformazioni adiabatiche sono descritte dalla relazione

$$P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma$$

dove $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$.

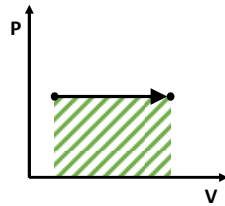
Nota Bene

Attenzione a non confondere calore e temperatura! In una trasformazione adiabatica non c'è scambio di calore ($Q=0$), ma la temperatura varia perché varia U (grazie al lavoro: $\Delta U = -L$). Allo stesso modo, in una trasformazione isoterma la temperatura non cambia, e quindi nemmeno U , ma c'è scambio di calore (compensato da L : $\Delta U = 0 = Q - L$).



Le trasformazioni

Trasformazione isobara



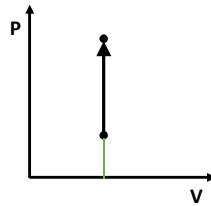
$$P = \text{cost}$$

$$\Delta U = Q - L$$

$$Q = C_P n \Delta T$$

$$L = P(V_B - V_A)$$

Trasformazione isocora



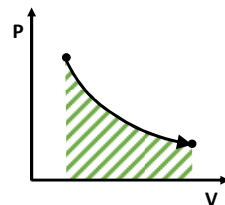
$$V = \text{cost}$$

$$\Delta U = Q$$

$$Q = C_V n \Delta T$$

$$L = 0$$

Trasformazione isoterma



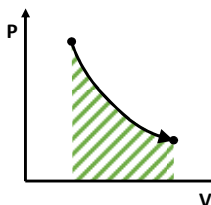
$$P_A V_A = P_B V_B$$

$$\Delta U = 0 \quad (T = \text{cost})$$

$$Q = L$$

$$L = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Trasformazione adiabatica



$$P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma$$

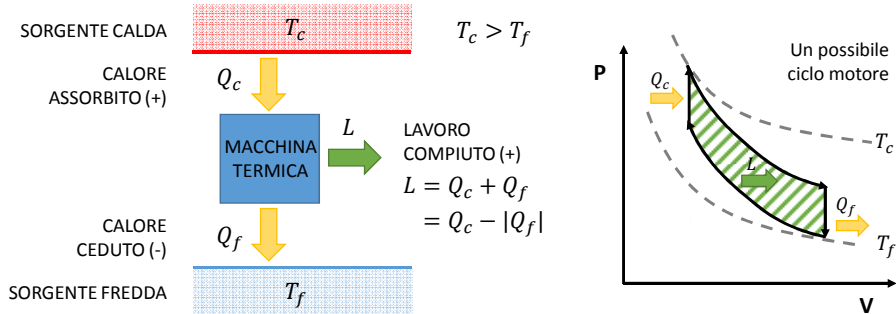
$$\Delta U = -L$$

$$Q = 0$$

$$L = -C_V n \Delta T$$

Macchine termiche

Una *macchina termica* è un dispositivo che trasforma l'energia interna dei corpi in lavoro meccanico mediante trasformazioni cicliche di un sistema termodinamico.

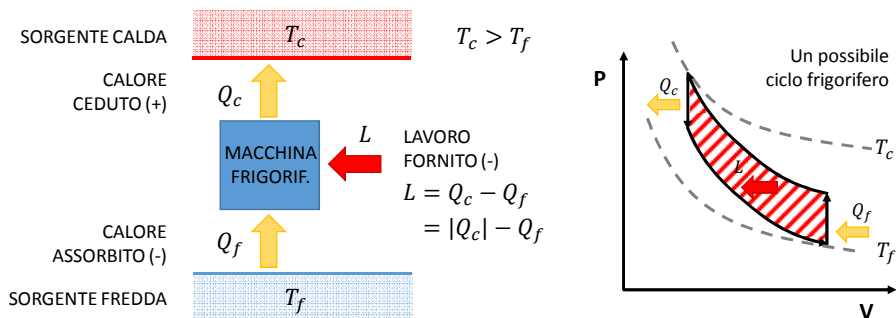


Si dice *rendimento* il rapporto tra il lavoro compiuto e il calore assorbito, misurati nel corso di un ciclo:

$$\eta = \frac{L}{Q_c} = 1 - \frac{|Q_f|}{Q_c} \in [0,1]$$

Macchine frigorifere

Una *macchina frigorifera* è un dispositivo che trasforma il lavoro fornito dall'esterno per trasferire calore da una sorgente più fredda ad una più calda.



Una macchina termica che è in grado di invertire il ciclo che esegue (e quindi effettuare sia cicli motore che cicli frigoriferi) si dice *reversibile*.

Secondo Principio della Termodinamica (K)

Enunciato di Kelvin

E' impossibile realizzare una trasformazione il cui *unico* risultato sia quello di convertire in lavoro tutto il calore assorbito da un'unica sorgente a temperatura uniforme.

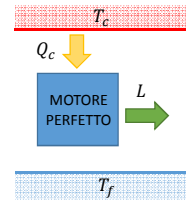
Nota Bene

Ciò significa che $\eta < 1$.

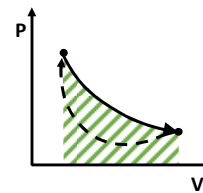
Nota Bene

Esistono trasformazioni (le isoterme) che convertono in lavoro tutto il calore assorbito, ma non essendo cicliche, questo non è l'unico risultato della trasformazione: alla fine della trasformazione è cambiato lo stato del gas.

Il secondo principio afferma che, se il gas torna allo stato iniziale fornendo un lavoro netto di segno positivo, ad un certo punto durante la trasformazione dev'essere stato ceduto all'ambiente parte del calore assorbito.



Non esiste il motore perfetto



$$\Delta U = 0 \quad (T = \text{cost})$$

$$Q = L$$

Secondo Principio della Termodinamica (C)

Enunciato di Clausius

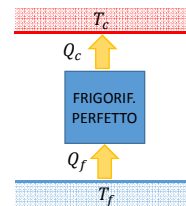
E' impossibile realizzare una trasformazione il cui *unico* risultato sia il trasferimento di calore da un corpo a temperatura minore ad un corpo con una temperatura maggiore.

Nota Bene

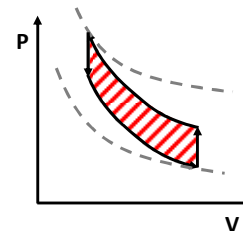
Ciò significa che è impossibile che il calore fluisca spontaneamente dai corpi più caldi a quelli più freddi.

Nota Bene

Esistono trasformazioni cicliche che trasferiscono calore da un corpo a temperatura minore ad un corpo con una temperatura maggiore (vedi la macchina frigorifera), ma questo non è l'unico risultato della trasformazione: nel processo, infatti, viene compiuto un lavoro sul sistema.



Non esiste il frigorifero perfetto

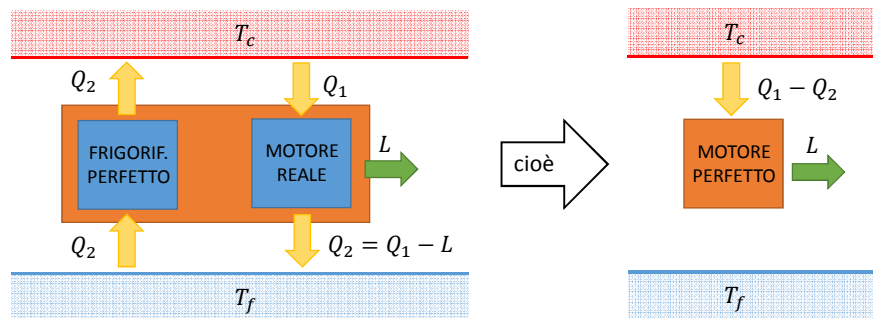


Equivalenza dei due enunciati

Per dimostrare l'equivalenza delle due formulazioni, basta dimostrare che la negazione dell'una implica la negazione dell'altra, e viceversa.

$$\neg C \Leftrightarrow \neg K$$

Dimostriamo che $\neg C \Rightarrow \neg K$, ovvero che se esistesse un frigorifero perfetto, allora esisterebbe anche un motore perfetto.

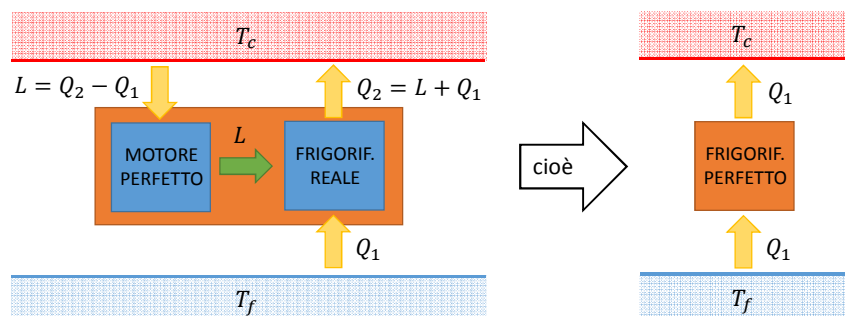


Equivalenza dei due enunciati

Per dimostrare l'equivalenza delle due formulazioni, basta dimostrare che la negazione dell'una implica la negazione dell'altra, e viceversa.

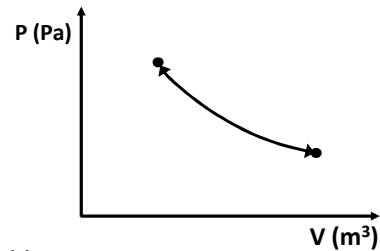
$$\neg C \Leftrightarrow \neg K$$

Dimostriamo che $\neg K \Rightarrow \neg C$, ovvero che se esistesse un motore perfetto, allora esisterebbe anche un frigorifero perfetto.



Trasformazioni reversibili

Una trasformazione si dice reversibile se, a partire dallo stato finale, è possibile riportare sia il sistema sia l'ambiente con cui interagisce ai rispettivi stati iniziali, *senza produrre alcun cambiamento nell'universo*.



Per essere reversibile, una trasformazione dovrebbe:

- Essere quasi-statica. Il sistema passerebbe così per stati di equilibrio termodinamico, che possono essere attraversati sia in un verso che in quello opposto.
- Non avere effetti dissipativi (attrito, viscosità del fluido, isolamento perfetto con l'esterno). In questo modo tutto il lavoro compiuto dal sistema durante lo svolgimento di una trasformazione in un senso può essere restituito al sistema durante la trasformazione inversa.

In natura non esistono trasformazioni reversibili, perché è impossibile soddisfare rigorosamente queste due condizioni.

Ciclo di Carnot

Il ciclo di Carnot è una trasformazione termodinamica ciclica reversibile, costituita da:

- Espansione isoterma (A->B)

A temperatura costante, il gas viene scaldato e il calore assorbito viene trasformato in lavoro.

$$Q = Q_c (+) \quad L = Q_c (+) \quad \Delta U = 0$$

- Espansione adiabatica (B->C)

In condizioni adiabatiche il gas si espande, compiendo lavoro mentre la temperatura si abbassa.

$$Q = 0 \quad L = -\Delta U_{BC} (+) \quad \Delta U < 0$$

- Compressione isoterma (C->D)

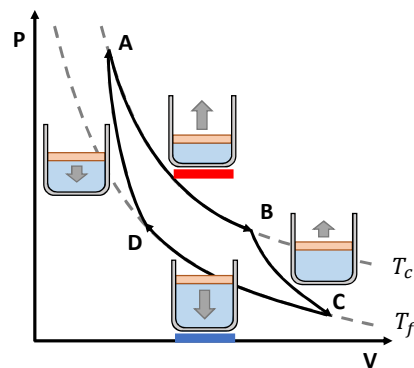
Il gas, a contatto con una sorgente termica fredda, cede calore e compie lavoro negativo.

$$Q = Q_f (-) \quad L = Q_f (-) \quad \Delta U = 0$$

- Compressione adiabatica (D->A)

In condizioni adiabatiche il gas si comprime, compiendo lavoro negativo mentre la temperatura si alza.

$$Q = 0 \quad L = -\Delta U_{DA} (-) \quad \Delta U > 0$$



Il lavoro netto è pari a:

$$\begin{aligned} L &= Q_c - \Delta U_{BC} + Q_f - \Delta U_{DA} = \\ &= Q_c + Q_f = \\ &= Q_c - |Q_f| \end{aligned}$$

Teorema di Carnot

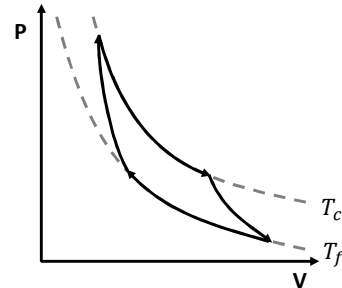
Tutte le macchine termiche *reversibili* operanti tra due sorgenti T_f e T_c hanno lo stesso rendimento η_{rev} che non dipende quindi né dal fluido di lavoro né dal particolare ciclo compiuto, ma solo da T_f e T_c ed è pari a

$$\eta_{rev} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Il rendimento di una macchina reversibile è maggiore rispetto al rendimento di tutte le macchine termiche *irreversibili* operanti tra due sorgenti T_f e T_c :

$$\eta_{irr} < \eta_{rev}$$

Dimostrazione: (facoltativa).



Nota Bene

Le macchine termiche reversibili non sono realizzabili, perché in natura non esistono trasformazioni reversibili. Il teorema però dà una limitazione superiore al rendimento che una macchina termica reale può avere.

Teorema di Clausius

Per una trasf. ciclica irreversibile:

$$\left(\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{A \rightarrow A (irr)} < 0$$

Per una trasf. ciclica reversibile:

$$\left(\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{A \rightarrow A (rev)} = 0$$

dove ΔQ_i sono i calori scambiati con le sorgenti termiche a temperatura T_i lungo la trasformazione ciclica.

Dimostrazione

Dimostriamo il teorema nel caso in cui il sistema scambi calore con due sorgenti. Consideriamo una trasformazione ciclica irreversibile. Per il Teorema di Carnot:

$$\begin{aligned} \eta_{irr} < \eta_{rev} &\Leftrightarrow 1 - \frac{|Q_f|}{Q_c} < 1 - \frac{T_f}{T_c} \Leftrightarrow \frac{|Q_f|}{Q_c} > \frac{T_f}{T_c} \Leftrightarrow \frac{|Q_f|}{T_f} > \frac{Q_c}{T_c} \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow -\frac{Q_f}{T_f} > \frac{Q_c}{T_c} \Leftrightarrow -\frac{Q_f}{T_f} - \frac{Q_c}{T_c} > 0 \Leftrightarrow \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} < 0 \end{aligned}$$

\uparrow
 $Q_f < 0$

Nel caso di una trasformazione ciclica reversibile, basta considerare che $1 - \frac{|Q_f|}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$.

Entropia

L'entropia è una funzione di stato la cui variazione da uno stato A ad uno stato B è data da:

$$\Delta S = \left(\sum_i \frac{\Delta Q_i (rev)}{T_i} \right)_{A \rightarrow B} = \left(\frac{\Delta Q_1 (rev)}{T_1} + \frac{\Delta Q_2 (rev)}{T_2} + \dots + \frac{\Delta Q_n (rev)}{T_n} \right)_{A \rightarrow B}$$

ovvero dalla somma algebrica dei rapporti tra i calori Q_i scambiati con le sorgenti a temperatura T_i lungo una *qualsiasi* trasformazione reversibile da A a B.

Nota Bene

S può essere definita a meno di una costante additiva (come l'energia potenziale), e operativamente interessa più la variazione di S tra uno stato e l'altro che S stessa. Per questo spesso si sceglie uno stato di riferimento O e si assegna un valore arbitrario S_0 all'entropia di quello stato. Allora si ha che l'entropia di uno stato A è data da:

$$S(A) = S_0 + \Delta S_{O \rightarrow A}$$

Nota Bene

L'unità di misura dell'entropia è:

$$[S] = \frac{J}{K}$$

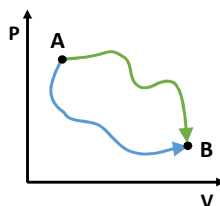
Nota Bene

L'entropia è una grandezza additiva. Ciò significa che l'entropia di un sistema costituito da più sottosistemi è data dalla somma delle entropie dei sottosistemi che lo compongono.

Entropia

Nota Bene

L'entropia è una funzione di stato perché la sua variazione non dipende dalla particolare trasformazione percorsa da A a B (purché sia reversibile), ma solo dagli stati A e B.



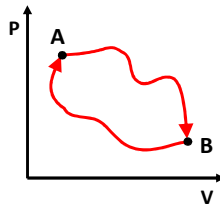
Dimostrazione

Consideriamo due diverse trasformazioni reversibili da uno stato A ad uno stato B. Percorrendo la prima trasformazione da A a B, e invertendo successivamente la seconda trasformazione da B ad A, si ottiene una trasformazione ciclica reversibile. Per il teorema di Clausius:

$$\left(\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{A \rightarrow A} = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{A \rightarrow B} + \left(\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{B \rightarrow A} = 0$$

I calori scambiati percorrendo la seconda trasformazione da B ad A sono l'opposto di quelli scambiati percorrendola da A a B:

$$\left(\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{A \rightarrow B} - \left(\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{A \rightarrow B} = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{A \rightarrow B} = \left(\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{A \rightarrow B}$$



Secondo Principio della Termodinamica (E)

Enunciato dell'entropia

Durante una trasformazione la variazione complessiva di entropia del sistema e dell'ambiente non può essere negativa:

$$\Delta S_{TOT} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{amb} \geq 0$$

In particolare, $\Delta S_{TOT} = 0$ solo se la trasformazione è reversibile.

Nota Bene

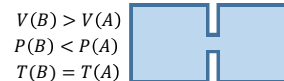
La variazione di entropia ΔS_{sis} del sistema può essere positiva, negativa o nulla (e ciò è indipendente dal fatto che la trasformazione sia reversibile o irreversibile, visto che in entrambi i casi, per definizione, ΔS si calcola su una qualunque trasformazione reversibile che abbia lo stesso stato iniziale e lo stesso stato finale). Tuttavia la variazione di entropia del sistema, sommata con la variazione di entropia dell'ambiente, sarà sempre maggiore o uguale a zero.

Nota Bene

Ciò significa che i sistemi termodinamici manifestano una direzione privilegiata di evoluzione spontanea: si spostano verso stati a entropia maggiore.

Esempio

Calcolare la variazione di entropia di una espansione libera.



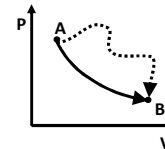
Soluzione

L'espansione libera è una trasformazione irreversibile, e non scambia calore con l'esterno.

- Per calcolare ΔS_{sis} scegliamo una qualunque trasformazione reversibile tra gli stessi stati A e B. Scegliamo una trasformazione isoterma, che scambia un calore Q con un'unica sorgente a temperatura $T=T(A)=T(B)$.

$$\Delta S_{sis} = \frac{Q}{T} = \frac{L}{T} = nR \ln \frac{V_B}{V_A} > 0$$

$Q = L$ $L = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$ (l'argomento del logaritmo è maggiore di 1)



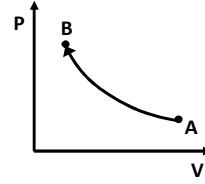
- Per ΔS_{amb} basta osservare che l'espansione libera non scambia calore con l'ambiente.

$$\Delta S_{amb} = \frac{Q}{T} = 0$$

In conclusione: $\Delta S_{TOT} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{amb} > 0$

Esempio

Calcolare la variazione di entropia di una compressione isoterma lenta, ovvero di un gas ideale in un cilindro dotato di pistone che viene lentamente abbassato. Per mantenere la temperatura costante, il gas rimane a contatto con un termostato a temperatura T per tutta la durata della trasformazione.



Soluzione

La trasformazione è una trasformazione isoterma reversibile.

- Nella compressione, il gas cede del calore ($Q_{ced} < 0$) al termostato con cui è a contatto

$$\Delta S_{sis} = \frac{Q_{ced}}{T} < 0$$

- L'ambiente assorbe il calore ($Q_{ass} = -Q_{ced} > 0$) ceduto dal gas:

$$\Delta S_{amb} = \frac{Q_{ass}}{T} = 0$$

$$\text{In conclusione: } \Delta S_{TOT} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{amb} = \frac{Q_{ced}}{T} + \frac{Q_{ass}}{T} = \frac{Q_{ced}}{T} - \frac{Q_{ced}}{T} = 0$$

Terzo Principio della Termodinamica

E' impossibile raggiungere lo zero assoluto mediante un numero finito di trasformazioni termodinamiche.

Nota Bene

Il terzo principio della termodinamica può essere ritenuto valido (anche se non è una dimostrazione rigorosa) partendo dall'equazione di stato dei gas perfetti. Una temperatura $T = 0$ comporterebbe che, a pressione costante, $V = 0$ che è impossibile.

$$PV = nRT \quad \Leftrightarrow \quad V = \frac{nRT}{P}$$

Nota Bene

Il principio afferma che servirebbe una quantità infinita di energia per

Secondo Principio della Termodinamica (E)

Enunciato dell'entropia

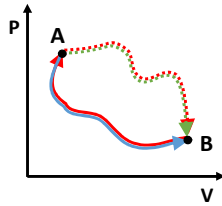
Durante una trasformazione l'entropia di un sistema isolato non diminuisce:

$$\Delta S_{TOT} \geq 0$$

ed è nulla solo se la trasformazione è reversibile.

Nota Bene

Ciò significa che i sistemi termodinamici manifestano una direzione privilegiata di evoluzione spontanea: si spostano verso stati a entropia maggiore.



Consideriamo una trasformazione qualunque da uno stato A ad uno stato B: mostriamo che la s

$$\left(\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{A \rightarrow A} < 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{A \rightarrow B} + \left(\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{B \rightarrow A} < 0$$

$$\left(\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{A \rightarrow B} - \left(\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{A \rightarrow B} < 0$$

$$\Delta S = \left(\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{A \rightarrow B}$$

$$\left(\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)_{A \rightarrow B} - \Delta S < 0$$

$$\left(\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} \right)$$