Capitolo 1 - Introduzione

- Equilibrio meccanico: stato di quiete
- Equilibrio termico: temperatura uniforme e costante nel tempo



Prima legge della termodinamica

L'energia di un sistema isolato è costante, così che essa, anche se si può trasformare da una forma all'altra, non si può creare né distruggere.

Seconda legge della termodinamica

Un sistema isolato, partendo da un definito stato di equilibrio iniziale, tende ad evolversi verso uno stato di equilibrio stabile univocamente determinabile.

> La termodinamica è la scienza che studia i sistemi complessi in equilibrio, ed è quindi di scarso aiuto nello studio delle trasformazioni, cioè dei processi che conducono ad uno stato di equilibrio e che avvengono quindi in assenza di equilibrio.

Definizioni:

- SISTEMA: parte finita di un universo fisico, reale o idealizzato, con un contorno reale o ideale, eventualmente variabile nel tempo.
- AMBIENTE: complemento del sistema rispetto all'universo considerato.
- SISTEMI APERTI O CHIUSI: scambio o meno di materia.
- SISTEMI ISOLATI: rispetto ad una certa forma di energia, sistema che non può scambiare con l'ambiente quella forma di energia. Un sistema isolato in generale non può scambiare nessuna forma di energia.
- SISTEMI OMOGENEI: si dice che, ad un certo istante, un sistema è omogeneo rispetto ad una certa grandezza fisica scalare locale quando, nell'istante considerato, questa grandezza ha lo stesso valore in tutti i punti del sistema. Un sistema si dice omogeneo (in generale) se è omogeneo rispetto a tutte le grandezze fisiche locali di interesse nell'ambito del problema che si considera.
- SISTEMI STAZIONARI: rispetto ad una o più grandezze locali in esso definite quando, in ciascun punto del sistema, tali grandezze non variano nel tempo.
- STATI DI EQUILIBRIO OMOGENEO: sistemi che ammettono stati caratterizzabili con un numero molto piccolo di grandezze fisiche locali, che non dipendono dalla storia passata del sistema, che sono in esso uniformi e che si mantengono costanti nel tempo.
- VARIABILI DI STATO: grandezze fisiche che individuano un generico stato di equilibrio omogeneo di un sistema.
- PROPRIETÀ DI STATO: qualsiasi altra grandezza fisica relativa ad un sistema TD in uno stato di equilibrio omogeneo.
- TRASFORMAZIONI DI EQUILIBRIO: trasformazioni definite come successioni continue di stati di equilibrio e rappresentabili come linee continue nello spazio delle variabili di stato del sistema. Dal punto di vista operativo, un processo reale tende a diventare una trasformazione di equilibro quando, agendo opportunamente sui vincoli di trasformazione, si fa tendere a zero la velocità di variazione delle variabili di stato e, conseguentemente, gli stati reali di trasformazione, che sono stati di non equilibrio, tendono a diventare stati di equilibrio. Per questa ragione processi che si approssimano a processi di equilibrio sono detti quasi statici.
- TRASFORMAZIONE DI PARZIALE EQUILIBRIO: trasformazione di equilibrio rispetto ad una e comunque non a tutte le variabili di stato del sistema considerato.
- SISTEMI NON OMOGENEI E IPOTESI DI EQUILIBRIO LOCALE.

Grandezze estensive, specifiche, molari, intensive

Una proprietà TD di stato F relativa ad un certo sistema di massa M omogeneo si dice estensiva quando dipende linearmente dalla massa del sistema stesso.

Si distingue in grandezze massiche e molari, riferite rispettivamente all'unità di massa convenzionale e a quella molare. Tali grandezze si indicano con la lettera minuscola.

In generale vale la relazione F = M x f ovvero (grandezza estensiva) = (massa) x (grandezza massica).
Oppure F = N x f ovvero (grandezza estensiva) = (massa in unità molari) x (grandezza molare).

Si denominano intensive le grandezze TD locali, come pressione (P), temperatura (T) e composizione locale molare (x).

- SISTEMI ETEROGENEI: sistemi costituiti da due o più fasi differenti. Per questo tipo di sistemi, la generica proprietà estensiva F si valuterà come sommatoria delle F relative alla singole fasi che costituiscono il sistema.

Capitolo 2 - Sviluppo Storico della Termodinamica

2.01 La prima legge: il calore come forma di energia

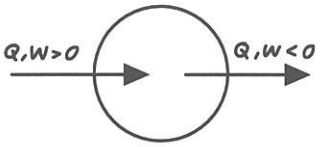
La prima legge della termodinamica fu formulata alla metà del 19 secolo.

Fino alla metà del 1800 il principio di conservazione dell'energia veniva applicato solamente a processi in cui non vi erano scambi di calore, poiché non si era ancora capito che questo fosse una forma di energia. Infatti, seguendo la teoria di Epicuro, si pensava che il calore fosse un fluido indistruttibile e di massa nulla chiamato calorico.
Nel 17 e nel 18 secolo i sostenitori della teoria del calorico fecero dei notevoli passi avanti nella teoria dello scambio termico, introducendo concetti quali la capacità termica e la temperatura.

Per raggiungere una buona comprensione dello scambio termico bisogna attendere fino all'inizio del 19 secolo, con l'avvento di Sadi Carnot che, studiando le caratteristiche della macchina a vapore, rivelò l'esistenza di una inefficienza intrinseca nella conversione di calore nel lavoro.

Sempre Carnot in un primo tempo fu sostenitore della teoria del calorico e a suo parere il calorico circolava all'interno di una macchina a vapore dalle zone ad alta temperatura a quelle a bassa temperatura. Nonostante l'ipotesi di partenza fosse erronea, questa sua conclusione è corretta e costituisce la base della seconda legge della termodinamica.

$\Delta E = W + Q$



CONVENZIONE DEI SEGNI DEI FISICI

Un'altra teoria legata al calore è la cosiddetta teoria delle ondulazioni di Francis Bacon (1561). Secondo questa teoria le molecole di un corpo sono animate da un moto, rapidissimo e di piccolissima ampiezza, che produce calore e viene trasmesso a distanza per mezzo di un fluido perfettamente elastico, detto etere. In questa teoria dinamica del calore, o termodinamica, tutti i fenomeni termici vengono ridotti ad una causa unica, cioè al movimento suddetto: i corpi più caldi sono composti da molecole che vibrano con maggiore rapidità e ampiezza che nei corpi più freddi. In tal modo divenne naturale, nella seconda metà del 19 secolo, accettare che il calore sia una forma di energia.

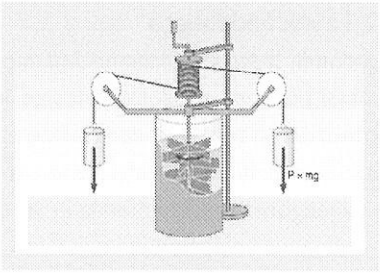
La prima persona che osservò che il calore non è una sostanza, e che quindi non si conserva, fu Benjamin Thompson. Egli osservò che quando si esalano i cannoni la loro temperatura sale e concluse che il flusso di calore che ne è responsabile è dovuto al lavoro dissipato.

L'ipotesi che il calore sia una forma di energia fu provata in modo incontestabile solo nel 1849 da James Joule.

Esperimento di Joule: l'equivalente meccanico del calore

I sostenitori della teoria del calorico avevano compreso il suo legame con la temperatura definendo una grandezza fisica, detta **caloria**, come la quantità di calorico necessaria per innalzare di 1°C (da 14.4°C a 15.5°C) la temperatura di 1g di acqua a pressione atmosferica.

Nel 1849 Joule misurò l'equivalente meccanico del calore: il lavoro eseguito per far ruotare le pale causa un aumento della temperatura dell'acqua.



Egli mostrò anche che la quantità di calore prodotto era proporzionale alla quantità di lavoro.

1cal = 4.186J

Esempio: L'acqua che cade da una altezza di 100m (energia potenziale) all'impatto con il suolo aumenta la sua temperatura di 0.25°C.

$E_P = m \cdot g \cdot h = 1\,kg \cdot 9.81 \frac{m}{s^2} \cdot 100\,m \simeq 10^3\,J$

E_P si trasforma in E termica $\longrightarrow$ $E_T = m \cdot c_T \cdot \Delta T$

$\longrightarrow \Delta T = \frac{E_T}{M \cdot c_T} \simeq \frac{10^3\,J}{1\,kg \cdot 4.2 \cdot 10^3 \frac{J}{kg \cdot °C}} \simeq \frac{1}{4}\,°C = 0.25\,°C$

N.B. $c_T = \left[\frac{J}{g \cdot °C}\right] \longrightarrow$ g al dem., da cui si spiega $4.2 \cdot 10^3$ $(g \longrightarrow Kg)$

$c_T = 1\ cal/g°C$ calore specifico dell'acqua

Calore specifico dell'acqua = calore che si deve fornire ad 1g di acqua per aumentarne la temperatura di 1°C.

Qualche anno più tardi, Kelvin e Clausius si resero conto che i due principi enunciati da Carnot e da Joule si potevano riassumere nelle due leggi della termodinamica.

La prima legge stabilisce che l'energia di un sistema può essere variata sia attraverso scambi di lavoro che attraverso scambi di calore. (Oss. La prima legge fu scoperta dopo la seconda).

La seconda legge riconosce l'esistenza di una dissimmetria fondamentale in natura: mentre il lavoro si può convertire completamente in calore, il processo opposto non è possibile.

Fu solo alla fine del 19 secolo che si giunse ad una comprensione completa delle leggi della termodinamica, in particolare della seconda legge, grazie al lavoro del fisico austriaco Boltzmann.
Boltzmann stabilì che gli atomi componenti un sistema complesso si possono muovere in due modi: un moto coerente, quando gli atomi si muovono all'unisono con la stessa velocità vettoriale, e uno incoerente, quando si muovono in moto caotico.

Dobbiamo dunque concludere che la prima legge della termodinamica può esprimersi nei termini seguenti:

- L'energia totale E si conserva: E = Em + U. Energia meccanica e energia interna rappresentano le due modalità con cui l'energia si può trasportare, l'uno coerente e l'altro incoerente, cioè rispettivamente, il lavoro e il calore.

$$\Delta E = W + Q$$

Quando il sistema in esame è fermo (es. impianto chimico) si ha: $\Delta U = W + Q$, anche scritta come $\Delta U = \int W + \int Q$

2.02 La seconda legge

La seconda legge della termodinamica riconosce l'esistenza di una dissimmetria fondamentale in natura, per cui certi processi possono avvenire soltanto in un verso: il calore scorre dal caldo al freddo e mai il contrario e l'energia cinetica e potenziale si possono convertire completamente in calore, mentre i processi inversi non sono possibili.
Si può quindi affermare che l'energia talvolta si trasforma in un modo irreversibile, in modo tale cioè che alcuni processi che avvengono comunemente in un senso non possono avvenire in senso contrario.

Formulazione di Clausius:
Non è possibile che l'unico risultato di un processo sia il trasferimento di calore da un corpo freddo ad uno caldo, senza l'apporto di lavoro esterno.

Formulazione di Kelvin:
Non è possibile che l'unico risultato di un processo sia la conversione completa in lavoro del calore proveniente da un'unica sorgente esterna.

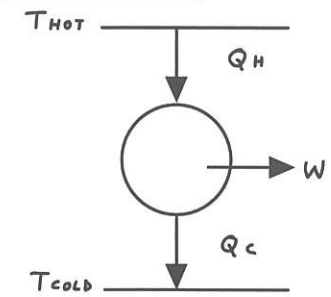
Il lavoro si può facilmente trasformare in calore, come si vede nell'esperimento di Joule e come accade quando ci sfreghiamo le mani. Al contrario, il calore non si potrà mai convertire completamente in lavoro, anche se è possibile una conversione parziale, che nella realtà sta diventando sempre più efficiente.

Macchina termica

Una macchina termica ciclica a fluido, come per esempio la macchina a vapore, consiste in un sistema TD chiuso e non isolato capace di scambiare calore con almeno due sorgenti a T differenti e di cedere lavoro meccanico all'ambiente tramite trasformazioni cicliche del fluido stesso.

Nel caso di una macchina funzionante tra due sorgenti di calore il fluido circolante assorbe una quantità di calore |Qh| da una sorgente calda a temperatura Th e ne cede una quantità |Qc| ad una sorgente fredda a temperatura Tc, producendo un lavoro Wc.

Macchina termica:



Per la prima legge si ha: $|W| = |Q_H| - |Q_c|$

Definiamo l'efficienza termica della macchina come: $\eta = \frac{(\text{lavoro fatto})}{(\text{calore ass.})} = \frac{|W|}{|Q_H|}$

Inoltre, essendo $|W| = |Q_H| - |Q_c|$ si ha che $\eta = \frac{|Q_H| - |Q_c|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_c|}{|Q_H|}$

Dato che la seconda legge della termodinamica afferma che l'efficienza di una macchina termica non può mai essere pari al 100%, Qc non può mai essere uguale a zero, cioè ci deve sempre essere uno scambio con un serbatorio freddo.

Si noti che la macchina termica può funzionare anche al contrario, estraendo cioè una quantità di calore |Qc| dalla sorgente fredda, scaricandone una quantità |Qh| nella sorgente calda ed assorbendo un lavoro |W|. In questo caso si dice che la macchina termica funziona da frigorifero o da pompa di calore.

Oss. Lo scambio con il serbatoio freddo è essenziale: senza di esso non ci potrebbe essere il salto di temperatura e quindi il lavoro necessario per muovere il pistone della macchina.

2.03 L'entropia

Trasformazioni di equilibrio

Le trasformazioni di equilibrio realizzabili (o almeno approssimabili in modo ragionevole) sono soltanto due: le trasformazioni isoterme e quelle adiabatiche.

Piano di Clapeyron:

