TERMODINAMICA

2. SVILUPPO STORICO DELLA TERMODINAMICA



2.1 LA I LEGGE

Alla fine del 19° secolo si giunse alla completa comprensione delle leggi termodinamiche grazie a Boltzmann. Egli mostrò che gli atomi di un sistema complesso si muovono in 2 modi: un moto coerente, cioè all'unisono e con la stessa velocità, e un moto incoerente, cioè in modo caotico. Il 1° modo si traduce in un'energia meccanica macroscopica, legata al movimento all'unisono di tutti gli atomi; il 2° corrisponde a un'energia "interna" immagazzinata sotto forma di E cinetica e potenziale ~~delle fluttuazioni di v e posizione~~ degli atomi che costituiscono il corpo.

I LEGGE: E TOT SI CONSERVA, $E_{TOT} = E_M + U$

Queste 2 E corrispondono ai 2 modi con cui E si può trasportare, cioè Q e W. Definendoli positivi, la I legge si può anche formulare come:

$\Delta E = W + Q$, che trascurando le variazioni di E_M → $\Delta U = W + Q$

2.2 LA II LEGGE

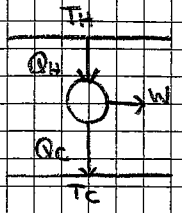
Q fluisce da corpi caldi a freddi

Talvolta, E si trasforma in un modo irreversibile.

II LEGGE (CLAUSIUS): NON È POSSIBILE CHE L'UNICO RISULTATO DI UN PROCESSO SIA IL TRASFERIMENTO DI Q DA UN CORPO FREDDO A UNO CALDO, SENZA L'APPORTO DI LAVORO ESTERNO.

II LEGGE (KELVIN): NON È POSSIBILE CHE L'UNICO RISULTATO DI UN PROCESSO SIA LA CONVERSIONE COMPLETA IN LAVORO DEL Q PROVENIENTE DA UN'UNICA SORGENTE ESTERNA.

L'approccio alla II legge si basa sugli studi fatti sulla macchina a vapore. Questa, non è altro che un esempio di macchina termica ciclica a fluido, che consiste in un sistema TD chiuso e non isolato capace di scambiare Q con almeno 2 sorgenti a T differente e di cedere L meccanico all'ambiente tramite trasformazioni cicliche del fluido stesso.



Nel caso di una macchina funzionante tra 2 sorgenti di Q il fluido circolante assorbe una quantità di Q, $|Q_H|$, da una sorgente calda a temperatura T_H, ne cede una quantità $|Q_C|$ ad una sorgente fredda a temperatura T_C e produce lavoro $|W|$. Secondo la I legge: $|W| = |Q_H| - |Q_C|$

Si definisce l'EFFICIENZA TERMICA η della macchina:

$\eta = \frac{L_{FATTO}}{Q_{ASSORBITO}} = \frac{|W|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|}$; dato che la II legge afferma che η non può mai essere al 100%, Q_C non può mai essere 0 perciò ci deve sempre essere uno scambio con

un serbatoio freddo.
La macchina termica può anche funzionare al "contrario" e, in questo caso, si dice che funziona da frigorifero o da pompa di Q.

2.3 L'ENTROPIA

Una trasformazione ideale è una successione di stati di equilibrio termodinamico caratterizzati da valori ben precisi delle variabili termodinamiche; un esempio è la TRASFORMAZIONE DI EQUILIBRIO. Nella pratica, si possono realizzare solo 2 tipi di trasformazione: ISOTERMA, mantenendo il sistema a contatto con un serbatoio di Q a T costante e facendo ad esempio aumentare lentamente P; e ADIABATICA, in cui si ha la stessa procedura ma il sistema è isolato termicamente. Un loro esempio è dato dal CICLO DI CARNOT, rappresentato nel piano TD PV come ABCDA; AB e CD esprimono trasformazioni adiabatiche mentre BC e DA esprimono trasformazioni isoterme a temperatura T_H e T_C. Ritenendo ⊕ Q entrante e ⊖ Q uscente e indicando con T la temperatura assoluta si ha: $\frac{Q_{BC}}{T_H} = -\frac{Q_{DA}}{T_C} = \frac{Q_{AD}}{T_C} = \int_A^C \frac{dQ}{T}$, cioè $\frac{dQ}{T}$ dipende solo dagli estremi e non dal percorso. Ciò implica che deve essere uguale al differenziale di una funzione potenziale termodinamica, detta ENTROPIA: $dS = \frac{dQ}{T}$. È conveniente rappresentare le trasformazioni di equilibrio col piano PV poiché L compiuto dal fluido è $dW = -PdV$ (se il gas viene compresso, invece, è l'ambiente che compie L su di esso). Ad esempio, nell'espansione di equilibrio BC: $W = -\int_{BC} PdV$; se si sommano tutti i contributi dei lavori scambiati nelle 4 trasformazioni si ottiene che L_{TOT} compiuto dal gas durante il ciclo è pari all'area racchiusa del ciclo stesso, col segno ⊖ (se fosse un frigorifero o pompa di Q l'andamento sarebbe al contrario e W sarebbe ⊕). Infine, ΔV e ΔS si possono anche esprimere come $\Delta V = -\int_i^f \frac{dW}{P}$ e $\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T}$.

Vi sono alcuni punti che dimostrano l'enunciato di Clausius che portò alla definizione di entropia:

- Una linea isoterma e una adiabatica hanno al più una intersezione.
  Infatti, se fosse come in figura, la macchina termica produrrebbe L assorbendo Q da un unico serbatoio di Q e si contraddirebbe la II legge.

- Principio di Carnot: tutte le macchine termiche reversibili che operano tra 2 T assegnate hanno lo stesso efficienza.
  Infatti, se Q ceduto al serbatoio freddo della macchina ABCDA rientri come Q assorbito nel frigorifero DD_1C_1CD, e se il rendimento di quest'ultimo fosse > dell'altro, allora ABC_1D_1A convertirebbe tutto Q assorbito dal serbatoio caldo in L e si contraddirebbe la II legge.

master COPY

In sostanza, questo principio ci dice che i 3 cicli hanno la stessa efficienza, che è anche l'efficienza max. Quindi, l'efficienza di un ciclo di Carnot dipende solo dalle T dei 2 serbatoi termici: $\frac{Q_{BC}}{-Q_{DA}} = \frac{Q_{BC}}{Q_{AD}} = f(T_C, T_H)$. Corollario di questo principio è che il ciclo di Carnot è un ciclo con efficienza max.

- Il rapporto tra i Q scambiati lungo le 2 isoterme di un ciclo di Carnot (cioè delimitate da 2 adiabatiche) è pari al rapporto delle loro T:

$\frac{Q_{BC}}{Q_{AD}} = \frac{T_H}{T_C}$ da cui si ricava: $\eta = 1 - \frac{T_C}{T_H}$ che è η max

- Uguaglianza tra le 2 scale di T.

La scala di T più usata è quella misurata con termometri a gas, indicata con Θ e definita da $\lim_{P \to 0} \frac{PV}{R} = \Theta$ $\left(V = V \text{ specifico} = \frac{V \text{ occupato dal gas}}{n^\circ \text{ moli del gas}}\right)$.

$\frac{PV}{R}$ è detta TEMPERATURA DI GAS IDEALE ed è indipendente dal gas che si usa; lo 0 di questa scala è a $-273{,}16\,^\circ C$ e questa T individua una scala assoluta di temperature detta SCALA KELVIN o RANKINE.

- L'integrale di $\frac{dQ}{T}$ lungo una trasformazione reversibile non dipende dal cammino seguito (a parità di estremi).

- Definizione dell'entropia

Poiché $\int \frac{dQ}{T}$ dipende solo dagli estremi, si ottiene, per qualsiasi trasformazione reversibile γ_{AC}: $\int_{\gamma_{AC}} \frac{dQ}{T} = S_C - S_A$. Quindi: $\frac{dQ}{T} = dS$, dove S è l'entropia e dipende solo da variabili di stato locali.

2.4 RIASSUNTO DEI RISULTATI "STORICI" DELLA II LEGGE

Visto che, secondo la II legge, Q fluisce liberamente da corpi caldi a corpi freddi,

$\Rightarrow \Delta S_{TOT} = \Delta S_H + \Delta S_C = -\frac{Q}{T_H} + \frac{Q}{T_C} > 0$ Nel caso di trasformazioni reversibili: $\Delta S_{TOT} = 0$, cioè S è costante.

Si consideri una macchina termica composta da un fluido che compie una serie di trasformazioni in cui scambia Q e L con delle sorgenti esterne e alla fine si ritrova allo stesso stato iniziale (cioè stessa s). In questo caso: $\sum_{ciclo} \frac{Q_i}{T_{res}} \leq 0$, ed aumentando idealmente in modo indefinito il numero delle sorgenti termiche: $\oint \frac{dQ}{T_{res}} \leq 0$. Quindi, per le macchine termiche a fluido, durante una trasformazione ciclica di un sistema chiuso e non isolato vale: $\oint \frac{dQ}{T_{res}} \leq 0$ se è una trasformazione di non equilibrio; oppure $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ se è una trasformazione di equilibrio. Per quanto riguarda i sistemi isolati se vi si applicasse $\oint \frac{dQ}{T_{res}} \leq 0$, si arriverebbe a concludere che: S DI UN SISTEMA ISOLATO DEVE ESSERE UNA FUNZIONE NON DECRESCENTE NEL TEMPO.

master COPY

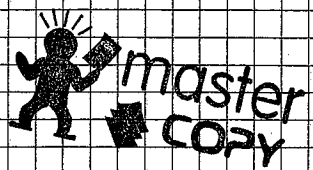
2.5 LA NATURA MICROSCOPICA DI Q E L

Ci sono 2 modi con cui le particelle si muovono in un sistema complesso e corrispondono ai 2 modi con cui si può trasportare E, cioè Q e L. Quindi: QUANDO ESERCITIAMO L SU UN SISTEMA, FACCIAMO SÍ CHE LE SUE PARTICELLE SI MUOVANO IN MODO COERENTE; QUANDO IMMETTIAMO Q IN UN SISTEMA, FACCIAMO SÍ CHE LE SUE PARTICELLE SI MUOVANO IN MODO INCOERENTE. L'ipotetica conversione completa di Q in L consisterebbe nel passaggio dal moto incoerente a quello coerente, il che non è impossibile ma estremamente improbabile; perciò si può affermare che: E TENDE A DISPERDERSI. Si arriva, quindi, alla formulazione della II legge:

II LEGGE (CLAUSIUS): E TENDE A DISTRIBUIRSI NELLO SPAZIO; PERCIÒ Q SI SPOSTA DAI CORPI CALDI A QUELLI FREDDI, NEL TENTATIVO DI RAGGIUNGERE LO STATO DI EQUILIBRIO TERMICO, IN CUI E È DISTRIBUITA UNIFORMEMENTE.

II LEGGE (KELVIN): E TENDE A PERDERE LA SUA COERENZA; PERCIÒ L SI PUÒ CONVERTIRE COMPLETAMENTE IN Q, MENTRE IL CONTRARIO NON È POSSIBILE.

Inoltre, ogni processo di dissipazione isoterma o adiabatica in cui L si converte in U si può intendere come una transizione da ordine a disordine. Questa intuizione sta alla base della relazione di Boltzmann: $S = K \log \Omega$, dove Ω è il n° di modi con cui si può configurare il sistema.



3. TERMODINAMICA DEI PROCESSI DI EQUILIBRIO

La TD è dotata di un insieme di leggi fondamentali:

- LEGGI DI CONSERVAZIONE: equazione di conservazione della massa; equazione di conservazione dell'energia; equazione di conservazione della carica elettrica.
- LEGGE EVOLUTIVA: una disequazione che esprime il fatto che l'entropia di un sistema isolato non può decrescere nel tempo.

3.1 LEGGE DI CONSERVAZIONE DELLA MASSA

3.1.1 SISTEMI APERTI

La legge di conservazione della massa, detta anche bilancio globale di massa, si esprime come: IN ASSENZA DI REAZIONI CHIMICHE

VELOCITÀ DI VARIAZIONE DELLA MASSA DEL SISTEMA	=	PORTATA DI MASSA ENTRANTE NEL SISTEMA	−	PORTATA DI MASSA USCENTE DAL SISTEMA

$$\frac{dM}{d\Theta} = \dot{M}_{in} - \dot{M}_{OUT}$$ che equivale a: $$\frac{dN_i}{d\Theta} = \dot{n}_{i,in} - \dot{n}_{i,out}$$

In un condotto avente sezione di area S, attraversato da un fluido con velocità w e densità uniforme costante ρ, la portata massica, detta anche flusso totale massico, si può anche esprimere come:

$\dot{m} = \rho \dot{V} = \rho w S$, dove $\dot{V}$ è la portata volumetrica.

In generale, in presenza di reazioni chimiche, l'equazione di bilancio di massa per un generico componente, i, è:

$$\frac{dN_i}{d\Theta} = \dot{n}_{i,in} - \dot{n}_{i,out} + \sum_{k=1}^{r} \nu_{ik} \frac{d\xi_k}{d\Theta}$$



3.1.2 SISTEMI CHIUSI

Nei sistemi chiusi, non essendoci scambi di materia con l'ambiente, la massa non varia nel t, perciò:

$\frac{dM}{d\Theta} = 0$ ed equivalentemente $\frac{dN_i}{d\Theta} = 0$

In presenza di reazioni chimiche, è necessaria la rappresentazione molare:

$$\frac{dN_i}{d\Theta} = \sum_{k} \nu_{ik} \xi_k$$

3.2 LEGGE DI CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA

Nel caso del bilancio energetico, è opportuno scrivere l'equazione di conservazione dell'energia in un modo valido sia per i sistemi aperti che per quelli chiusi:

VELOCITÀ DI VARIAZIONE DELL'ENERGIA TOTALE DEL SISTEMA	=	FLUSSO TOTALE DI ENERGIA ENTRANTE NEL SISTEMA	−	FLUSSO TOTALE DI ENERGIA USCENTE DAL SISTEMA

$$\frac{dE_\Sigma}{d\Theta} = \dot{e}_{\Sigma,in} - \dot{e}_{\Sigma,out}$$