

Appunti di Fisica Tecnica

2014/2015

Contents

1	Introduzione alla termodinamica	5
1.1	Gas Ideali	8
1.1.1	Equazione di stato del gas ideale	9
2	Equazioni di bilancio	11
2.1	Primo e Secondo principio della termodinamica	11
2.1.1	Primo principio della termodinamica	11
2.1.2	Secondo principio della termodinamica	15
2.2	Il lavoro termodinamico	16
2.2.1	Cilindro-pistone	17
2.2.2	Espansione isoterma reversibile	17
2.2.3	Lavoro e funzione di stato	18
3	Calore e Temperatura	18
3.0.4	La teoria del Calorico	18
3.0.5	James Prescott Joule e la conservazione dell'energia	19
3.0.6	Robert von Mayer	20
3.1	Il Calore	20
3.1.1	Capacità termica	20
3.1.2	Calore specifico a pressione costante	21
4	Espansione libera di un gas ideale	22
4.1	Relazione di Mayer	23
4.1.1	Gas ideali con c_P e c_v costanti	23
4.1.2	Il calore specifico del liquido incompressibile ideale	23
4.2	Trasformazioni politropiche	24
4.2.1	Indice n della politropica	24
4.3	Diagramma $T - S$	27
5	Entropia	28
5.1	Gas perfetti	28
5.2	Liquido incompressibile perfetto	31
5.3	Il bilancio entropico	31
5.3.1	Il bilancio entropico: secondo Lord Kelvin	33
5.3.2	Il bilancio entropico: secondo Clausius	33
5.3.3	Dimostrazione ulteriore dell'affermazione di Lord Kelvin	35
5.3.4	Interpretazione fisica del concetto di Entropia	36

List of Figures

1	<i>Schematizzazione dell'esperienza di Joule</i>	14
2	<i>Il lavoro termodinamico</i>	16
3	<i>Espansione isoterma reversibile</i>	17
4	<i>Rappresentazione nel piano $P - V$ dei vari tipi di trasformazioni termodinamiche</i>	24
5	<i>Diagramma $T - S$</i>	27
6	<i>Trasformazione ciclica</i>	27
7	<i>Trasferimento di calore: bilancio entropico</i>	31
8	<i>Schematizzazione di una macchina termica basata su una macchina che viola l'enunciato di Kelvin</i>	33
9	<i>Schematizzazione di una macchina termica basata su una macchina che viola l'enunciato di Clausius</i>	34
10	<i>Macchina ciclica</i>	35

List of Tables

1	<i>Tipologie di sistemi termodinamici: tipi di scambio con l'ambiente esterno</i>	7
2	<i>Gas ideali con c_v e c_P costanti</i>	23
3	<i>Trasformazioni: valori di c_x, c_P e c_v</i>	26
4	<i>Tabella riassuntiva trasformazioni politropiche</i>	31

1 Introduzione alla termodinamica

Termodinamica La termodinamica è la scienza che studia l'energia, la materia e le leggi che governano le loro interazioni. È la disciplina che studia le grandezze macroscopiche che caratterizzano i modi di essere dei sistemi termodinamici e le modifiche (variazioni) che quelle subiscono quando intervengono scambi di massa e/o di energia del sistema con l'ambiente.

Sistema termodinamico Si definisce sistema termodinamico una quantità di materia o porzione di spazio separata dal resto dell'universo mediante un determinato *contorno* costituito da una superficie reale o immaginaria, rigida o deformabile che interagisce col “mondo esterno”. Tutto ciò che è esterno al sistema termodinamico si definisce infatti “mondo esterno”: quando il mondo esterno è di massa infinita viene detto “ambiente”, quando è di massa finita prende il nome generico di “sistema accoppiato”.

Sistema chiuso Un sistema chiuso è un sistema che scambia con l'esterno *energia* come lavoro (se il contorno è deformabile) e/o calore.

Sistema aperto Un sistema aperto è un sistema che scambia con l'esterno sia *energia* che *materia*.

Sistema termodinamico semplice Per lo studio in questo corso si dovranno fare delle semplificazioni, quindi verranno considerati soltanto:

- sistemi chimicamente omogenei ed isotropi;
- sistemi esenti da qualsiasi effetto di superficie;
- chimicamente inerti;
- sistemi in cui le interazioni gravitazionali saranno ridotte al minimo;
- sistemi in cui non verranno prese in considerazione interazioni elettromagnetiche.

Stato di equilibrio Stato interno particolare cioè riproducibile e descrivibile attraverso il valore assunto da poche proprietà del sistema stesso, che godono della caratteristica di avere un unico ed uguale valore in ogni punto del sistema.

Stato a cui perviene spontaneamente il sistema quando è isolato (non scambia cioè né lavoro, né calore, né massa con l'ambiente esterno). Nel momento in cui il sistema viene perturbato giungerà poi in un nuovo stato di equilibrio. Studiamo quindi successivi stati di equilibrio.

Lo stato di equilibrio è il particolare stato cui perviene spontaneamente il sistema isolato. È riproducibile e descrivibile mediante un numero limitato di proprietà.

Grandezza intensiva Si definisce grandezza intensiva la grandezza fisica il cui valore non dipende dall'estensione del sistema (come temperatura, pressione, etc.). Ne consegue che lo stato interno del corpo non dipende dalla sua estensione.

Grandezza estensiva Si definisce grandezza estensiva la grandezza fisica che dipende dall'estensione del sistema (come massa, volume totale, etc.). La grandezza estensiva è additiva e di conseguenza il suo valore riferito ad un sistema risulta somma dei valori relativi ai sottoinsiemi che lo compongono.

Legge di DUHEM Nel caso di un sistema monocomponente, il numero di parametri termodinamici intensivi o estensivi specifici indipendenti atti a descrivere compiutamente lo stato interno di equilibrio è due.

Regola di GIBBS Stabilisce una relazione tra il numero di componenti C , il numero di fasi F , il numero di variabili intensive indipendenti V .

$$V = C + 2 - F$$

La legge di Duhem introduce l'esistenza dell'equazione di stato che lega fra loro tre variabili termodinamiche:

$$f(P, v, T) = 0$$

Contorno

- *adiabatico*: non permette lo scambio di calore;
- *diatermano*: permette lo scambio di calore;
- *rigido*: non permette lo scambio di lavoro;
- *mobile*: permette lo scambio di lavoro;
- *impermeabile*: non permette lo scambio di massa;
- *poroso*: permette lo scambio di massa.

Sistema composto Un sistema composto è un sistema costituito da più sistemi semplici separati tra loro da pareti.

È interessante studiare l'evoluzione del sistema quando subisce trasformazioni, fino a raggiungere un nuovo stato di equilibrio.

Se possiamo descrivere le trasformazioni come una serie ordinata di stati intermedi successivi l'una all'altra, allora possiamo parlare di sistema termodinamico. Questo nella realtà non è quasi mai possibile del tutto.

Table 1: *Tipologie di sistemi termodinamici: tipi di scambio con l'ambiente esterno*

	Calore	Lavoro	Massa
Adiabatico	no		
Diatermano	sì		
Rigido		no	
Deformabile		sì	
Chiuso			no
Aperto			sì
Isolato	no	no	no

Trasformazione In un sistema chiuso lo stato di equilibrio vincolato viene a cessare quando, per rimozione dei vincoli al contorno, il sistema scambia con l'ambiente calore e/o lavoro.

Il sistema perverrà a una nuova situazione di equilibrio avendo attraversato una serie di stati intermedi successivi detti nel loro insieme *trasformazione termodinamica*.

Tipi di trasformazioni

- *quasi statica o internamente reversibile*: costituita da una successione di stati di equilibrio. Può non essere reversibile;
- *reversibile*: se percorsa in senso inverso riporta sistema e ambiente nello stato iniziale;
- *irreversibile*: trasformazione in parte o per intero non reversibile. Non è rappresentabile su un diagramma di stato;
- *chiusa o ciclica*: gli estremi della trasformazione coincidono;
- *elementare*: se una delle grandezze di stato si mantiene costante durante la trasformazione.

- isobare: la pressione (p) rimane costante;
- isocore: il volume (V) rimane costante;
- isoterme: la temperatura (T) rimane costante.

1.1 Gas Ideali

Gas ideale Un gas ideale (spesso chiamato anche gas “perfetto”) è un gas descritto dall’equazione di stato dei gas perfetti, e che quindi rispetta la legge di Boyle-Mariotte¹, la prima legge di Gay-Lussac² o legge di Charles, e la seconda legge di Gay-Lussac³, in tutte le condizioni di temperatura, densità e pressione. In questo modello le molecole del gas sono assunte puntiformi e non interagenti. I gas reali si comportano in buona approssimazione come gas perfetti quando la pressione è sufficientemente bassa e la temperatura sufficientemente alta.

I sistemi che verranno trattati, verranno considerato dal punto di vista *macroscopico*: lo stato del sistema viene definito attraverso la misura di grandezze rilevabili, utilizzando normali strumenti di misura (pressione, temperatura, volume), che hanno in comune le seguenti caratteristiche:

- non implicano alcuna ipotesi sulla struttura della materia;
- sono in numero relativamente piccolo;
- sono suggerite più o meno dai nostri sensi;
- possono essere misurate direttamente.

Il punto di vista macroscopico descrive il sistema, fornendo le coordinate per ciascuna delle molecole che lo costituiscono.

Con questo approccio:

¹La legge di Boyle e Mariotte afferma che in condizioni di temperatura costante la pressione di un gas perfetto è inversamente proporzionale al suo volume, ovvero che il prodotto della pressione del gas per il volume da esso occupato è costante:

$$p \cdot V = \text{costante} \text{ oppure } p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$$

²La prima legge di Gay-Lussac afferma che in una trasformazione isobara, ovvero in condizioni di pressione costante, il volume di un gas ideale è direttamente proporzionale alla temperatura. Indicando con V_0 e con $V(T)$ le densità alle temperature assolute rispettivamente T_0 e T , la legge è espressa matematicamente dalla relazione:

$$V(T) = V_0 (1 + \alpha (T - T_0))$$

dove il parametro α è detto coefficiente di dilatazione termica ha le dimensioni dell'inverso della temperatura perché il prodotto αT deve essere adimensionale. Un gas quindi va incontro a una rarefazione quando si scalda e a un addensamento quando si raffredda.

³La seconda legge di Gay-Lussac è una legge costitutiva che descrive come, in una trasformazione isocora in condizioni di volume costante, la pressione di un gas sia direttamente proporzionale alla sua temperatura. Indicando con P_0 la pressione di un gas alla temperatura di 0°C e con $P(T)$ la pressione ad una temperatura $T > 0$, questa legge è espressa matematicamente dalla relazione:

$$p(t) = p_0 (1 + \alpha \cdot t)$$

con t espresso in $^\circ\text{C}$ e α è detto coefficiente di espansione dei gas e vale per tutti i gas circa $3.663 \times 10^{-3} ^\circ\text{C}^{-1}$, pari a circa $1/273 ^\circ\text{C}^{-1}$. (Le dimensioni di α sono $^\circ\text{C}^{-1}$ perché il prodotto αt deve essere adimensionale).

- si fanno delle ipotesi sulla struttura della materia, ad esempio che esistano le molecole;
- occorre precisare il valore di molte grandezze;
- l'esistenza di queste grandezze non è suggerita dalle nostre percezioni sensoriali;
- queste grandezze non possono essere misurate.

1.1.1 Equazione di stato del gas ideale

La teoria cinetica dei gas ci assicura che le coordinate di stato p , V e T sono legate da una equazione del tipo:

$$f(P, v, T) = 0$$

(Alla stessa conclusione si arriva per mezzo della legge di Duhem).
Per un gas ideale, in particolare, l'equazione di stato è del tipo:

$$pV = NRT$$

ove P è la pressione $[Pa]$ termodinamica del gas, V il volume occupato dalle N moli che compongono il gas stesso, T la temperatura assoluta del gas, R $\left[\frac{J}{kmol \cdot K}\right]$ la costante universale dei gas perfetti.

Dividendo l'equazione per il numero di moli N , otteniamo:

$$\frac{pV}{N} = RT,$$

ovvero

$$p\bar{v} = RT$$

dove poniamo $\frac{V}{N} = \bar{v}$, volume molare $\left[\frac{m^3}{kmol}\right]$.

Perché R è costante per tutti i gas ideali?

Il valore della costante R deriva dalla teoria cinetica dei gas, la quale la calcola come rapporto tra il prodotto della pressione e del volume occupato da una mole di gas e la sua temperatura nell'ipotesi che le molecole del gas non abbiano interazioni di alcun genere tra loro. Il risultato che si ottiene può essere semplicemente desunto dalla legge di Gay Lussac, per la quale 1 kmole di un gas ideale in condizioni normali ($P = 1atm$ e $T = 0^\circ C$) occupa un volume $V = 22.415m^3$.

Introducendo questo valore nell'equazione di stato dei gas ideali sono possibili altre espressioni che si ottengono da quella proposta introducendo il legame tra il numero di moli del gas (N) e la massa del gas (M). Ricordando infatti che la massa di una sostanza è $M = N \cdot M_m$, se dividiamo l'equazione iniziale di partenza dei gas perfetti per la massa otteniamo:

$$\frac{pV}{m} = \frac{NRT}{m},$$

ovvero

$$pv = \frac{RT}{M_m}$$

dove poniamo $v = \frac{V}{m}$, volume specifico, e $M_m = \frac{m}{N}$, massa molare del gas. Ponendo poi $\frac{R}{M_m} = R^*$ otteniamo:

$$pv = R^* \cdot T$$

In questa relazione R^* è la costante caratteristica del gas considerato e si definisce come il rapporto tra la costante dei gas universali R e la massa molare del particolare gas. Quest'ultima equazione fa riferimento al volume specifico e non più al volume molare.

R^* per l'ossigeno (O_2):

$$M = 32 \frac{kg}{kmol}, \text{ quindi } R^* = \frac{R}{M} = \frac{8314 \frac{J}{kmol \cdot K}}{32 \frac{kg}{kmol}} = 260 \frac{J}{kg \cdot K}$$

R^* per l'azoto (N_2):

$$M = 28 \frac{kg}{kmol}, \text{ quindi } R^* = \frac{R}{M} = \frac{8314 \frac{J}{kmol \cdot K}}{28 \frac{kg}{kmol}} = 297 \frac{J}{kg \cdot K}$$

Nel seguito del corso l'aria verrà immaginata come un gas ideale biatomico con $M = 28.8 \frac{kg}{kmol}$ (composta per l'80% di N_2 e per il 20% di O_2).

L'equazione di stato, anche se spesso ignota, viene utile in alcuni casi.

Nel caso di **liquidi** e **solidi** per esempio non esistono equazioni atte ad approssimarne il comportamento termodinamico. La sola consapevolezza dell'esistenza dell'equazione di stato però permette utili deduzioni.

Data la forma implicita dell'equazione $v = v(T, p)$, possiamo *differenziarla* rispetto a pressione e temperatura ottenendo:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp$$

Introducendo poi il *coefficiente di dilatazione isobaro* (specifica quanto si dilata a pressione costante una certa sostanza al variare della temperatura):

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

e il *coefficiente di comprimibilità isoterma* (specifica quanto il materiale modifica il suo volume all'aumentare della pressione a temperatura costante):

$$k_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$$

I due coefficienti introdotti, dipendenti debolmente da pressione e temperatura, sono misurabili sperimentalmente.

La precedente relazione differenziale risulta quindi:

$$dv = \beta v dT - k_T v dp$$

Considerando costanti i coefficienti per intervalli anche piuttosto ampi di temperatura e pressione, si rende possibile l'integrazione della relazione differenziale e il calcolo dello stato finale a partire da condizioni iniziali note.

2 Equazioni di bilancio

2.1 Primo e Secondo principio della termodinamica

È evidente che le grandezze intensive e le grandezze estensive non sono propriamente uguali tra loro, ovvero, non sono interscambiabili perché nella definizione di quello che è lo stato di equilibrio termodinamico si comportano diversamente e non sono sempre sovrapponibili.

Per poter analizzare un sistema, per poterne definire la sua evoluzione, cioè la sua trasformazione è necessario dotarsi anche di qualche strumento in più che ci permetta di mettere in relazione fra loro gli stati di equilibrio che via via il sistema assume nel corso della trasformazione. In parole povere, se un sistema evolve dallo stato A ad uno stato B, per definire lo stato di equilibrio B conoscendo lo stato di equilibrio di partenza, si ha il bisogno di trovare delle relazioni che mettano in relazione fra loro le grandezze caratteristiche dello stato di equilibrio A (quello di partenza) con le medesime o con altre grandezze caratteristiche che definiscono univocamente lo stato di equilibrio B del sistema.

L'equazione di stato mette in relazione fra loro le grandezze del sistema concentrandosi su un unico stato del sistema: conoscendo due proprietà, attraverso l'equazione di stato (che però molto spesso non è nota) si potrebbero trovare le altre caratteristiche di quel preciso stato di equilibrio.

Nel momento in cui il sistema va incontro ad una trasformazione l'equazione di stato non è più sufficiente a determinarne tutte le caratteristiche e proprietà. Utili per questo fine sono le cosiddette *equazioni di bilancio*.

Le equazioni di bilancio sono tre:

1. le *equazioni di bilancio di massa*, per i sistemi chiusi sono implicitamente verificate quindi per i sistemi chiusi l'equazione di bilancio di massa è di "poca" importanza mentre sarà importante per i sistemi aperti (che verranno trattati in seguito);
2. le *equazioni di bilancio di energia*, sono un'estensione di quelle della meccanica classica, descrivono il cosiddetto principio di conservazione dell'energia che va sotto il nome di Primo principio della termodinamica.;
3. le *equazioni di bilancio di entropia*, vanno sotto il nome di Secondo principio della termodinamica.

se un sistema
è chiuso per
definizione non
scambia massa
con l'esterno

2.1.1 Primo principio della termodinamica

Per un sistema semplice all'equilibrio è definita una proprietà intrinseca (funzione di stato) detta energia interna "U" la cui variazione è il risultato di interazioni del sistema con l'ambiente esterno (interazioni ovviamente di tipo energetico).

Questa proprietà dipende solamente dallo stato in cui il sistema si trova e non da come il sistema si è evoluto fino a quel punto:

$$\Delta U = Q^{\leftarrow} - L^{\rightarrow}$$

L'energia interna U non cambia soltanto quando il sistema scambia lavoro con l'ambiente esterno ma anche quando scambia calore.

Perché la notazione Q^{\leftarrow} e L^{\rightarrow} ?

Da un punto di vista storico, la formalizzazione della termodinamica avviene storicamente dopo l'approccio tecnologico alla stessa, ovvero, la scienza termodinamica arriva dopo lo sviluppo della tecnologia termodinamica. Le macchine termiche difatto dovevano ricevere calore, quindi prendere calore dall'esterno (positivo entrante) e, dopo aver assorbito calore, rendere disponibile all'esterno del calore. Il lavoro veniva intrinsecamente preso positivo uscente; in un ipotetico sistema si può immaginare facilmente che, all'introduzione di calore, il contenuto dell'energia interna tenderà ad aumentare, quindi la sua variazione sarà positiva, allo stesso modo, se si introduce del lavoro meccanico (entrante) l'energia interna tenderà ad aumentare. Un fisico avrebbe quindi scritto:

$$\Delta U = Q^{\leftarrow} + L^{\leftarrow}$$

Cioè, se si introduce nel sistema dell'energia (che sia calore o che sia lavoro, non ha importanza, perché una delle più importanti proprietà che il primo principio permette di affermare è che calore e lavoro sono entrambe forme di energia equivalenti fra loro), la variazione di energia interna del sistema è la somma delle energie introdotte al suo interno.

Dal punto di vista ingegneristico però interessa la produzione di lavoro, quindi il lavoro viene preso positivo uscente ed ecco il perché di tale notazione. Ovviamente le due notazioni sono perfettamente equivalenti tra di loro, esprimono concettualmente la stessa proprietà.

Lavoro Il lavoro è energia fornita ad un sistema termodinamico semplice che sia riconducibile alla variazione di quota di un grave.

Calore Il calore è energia fornita ad un sistema termodinamico semplice che non è riconducibile alla variazione di quota di un grave. Ovvero, sono in qualche modo tutte le interazioni energetiche che non fanno riferimento alla meccanica classica.

Dal primo principio discendono alcune importanti proprietà:

- l'energia interna totale di un sistema, cioè l'energia interna riferita all'intera massa del sistema m , è una quantità estensiva:

$$U = m \cdot u$$

- scritto in forma differenziale il primo postulato assume la forma:

$$du = \delta q^{\leftarrow} - \delta l^{\rightarrow}$$

Il differenziale di energia interna all'unità di massa è un differenziale esatto perché è una funzione di stato, viceversa, calore e lavoro sono differenziali di linea perché dipendono dal percorso seguito per passare da uno stato termodinamico ad un altro.

calore e lavoro NON sono proprietà del sistema, sono forme di energia in transito, sono scambi/interazioni di energia con l'esterno; dipendono quindi dal tipo di percorso seguito per portare il sistema da uno stato ad un altro

- essendo U una quantità estensiva (additiva), se il sistema Z è composto da due (o più) sottosistemi A, B, \dots , l'energia interna totale è:

$$U_Z = U_A + U_B + \dots$$

- in un sistema isolato (semplice o composto) il bilancio energetico diviene:

$$\Delta U_{\text{Isolato}} = 0$$

- per un sistema che subisce una trasformazione ciclica, diverso dal caso di sistema isolato poiché qui lavoro e calore possono essere diversi da 0, ma sono tra di loro uguali in valore assoluto, si ha:

$$\Delta U_{\text{Ciclo}} = 0$$

- per un sistema Z non isolato composto da due (o più) sottosistemi A, B, \dots , l'energia interna totale è:

$$\Delta U_Z = \Delta U_A + \Delta U_B + \dots = Q_Z^{\leftarrow} - L_Z^{\rightarrow}$$

Formulazione classica del primo 1° della termodinamica:

l'energia che è immagazzinata in un sistema e non va a cambiare né l'energia cinetica del centro di massa, né quella potenziale (e neanche l'energia elastica, chimica o elettrica) è chiamata *energia interna*.

una trasformazione ciclica parte da uno stato di equilibrio e seguendo un qualsiasi percorso ritorna allo stato di equilibrio di partenza

Dall'ultima equazione, che afferma che la variazione di energia interna di un sistema composto è esprimibile come la differenza tra il calore entrante attraverso il contorno del sistema e il lavoro uscente attraverso di esso, deriva un'importante notazione: dato un sistema Z composto da diversi sottosistemi che fra di loro scambiano lavoro e calore, nel bilancio complessivo del sistema Z questi scambi interni non vengono considerati poiché, tanto quanto un sottosistema A cede calore ad un sottosistema B , tanto quest'ultimo riceve calore dal sistema A , quindi effettuando tutti i bilanci sui singoli sottosistemi queste interazioni si annullano a vicenda poiché entrano in due equazioni di bilancio diverse con segno opposto.

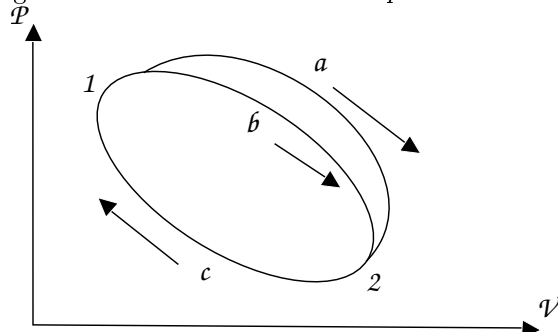
Quindi Q_Z^{\leftarrow} e L_Z^{\rightarrow} sono gli scambi di calore e lavoro che il sistema composto Z scambia con l'ambiente esterno.

La formulazione dell'energia interna è dovuta alla cosiddetta **esperienza di Joule** (vedi Figura 1).

Tale esperienza può essere così riassunta: in un contenitore rigido e perfettamente isolato termicamente è posta una massa di acqua inizialmente a riposo: nell'acqua è immerso un mulinello collegato ad un contrappeso. Lasciando scendere il contrappeso, questo compirà sul sistema, costituito dall'acqua, un lavoro che in parte si trasforma in energia cinetica posseduta dall'acqua in movimento ed in parte è dissipato per attriti viscosi.

Dopo qualche istante l'acqua ritorna in condizioni di riposo e si può concludere che il sistema costituito dall'acqua non ha modificato né la sua energia

Figure 1: *Schematizzazione dell'esperienza di Joule*



cinetica, né la sua energia potenziale. Se ne deve dedurre che il principio di conservazione dell'energia, da un punto di vista meccanico, è falso, oppure che l'energia sia stata immagazzinata nel sistema sotto qualche altra forma. Se, infatti, si dispone di un termometro nell'acqua si osserva che la sua temperatura è aumentata ovvero che il suo stato termodinamico è mutato.

Per i sistemi conservativi si ha:

$$\delta L = dE_K + dE_P$$

Il lavoro introdotto nel sistema non varia l'energia cinetica e l'energia potenziale del sistema, in quanto l'acqua, dopo l'agitazione iniziale torna in quiete.

$$dE_K + dE_P - \delta L \neq 0$$

Il sistema ha però aumentato la temperatura. E' un fenomeno senz'altro correlato alla variazione di un'energia immagazzinata che viene chiamata energia interna.

Altra storica esperienza di Joule è quella diretta a determinare l'equivalente meccanico della caloria. Essa ha permesso di evidenziare il carattere di funzione di stato dell'energia interna. Questa esperienza può essere così schematizzata:

Si considerino le due trasformazioni cicliche ac e bc rappresentate in Figura 1 e si assuma come vero il fatto sperimentale, ripetutamente osservato da Joule, che il rapporto tra calore e lavoro scambiato in una definita trasformazione ciclica è costante e dipendente unicamente dalle unità di misura adottate per la misura del calore e del lavoro.

Nel caso esemplificato, adottando le stesse unità di misura per Q e L , il rapporto diventa unitario. Si scriverà quindi, considerando i due cicli ac e bc :

$$Q_{ac} = L_{ac}$$

$$Q_{bc} = L_{bc}$$

In particolare si potrà scrivere:

$$Q_a + Q_c = L_a + L_c$$

$$Q_b + Q_c = L_b + L_c$$

e quindi in definitiva, sottraendo membro a membro, si ottiene:

$$Q_a - Q_b = L_a - L_b$$

$$Q_a - L_a = Q_b - L_b$$

$$\Delta U_{12_a} = \Delta U_{12_b}$$

2.1.2 Secondo principio della termodinamica

In un sistema termodinamico all'equilibrio esiste una funzione intrinseca dello stato del sistema (funzione di stato) detta entropia "S" la cui variazione per una trasformazione reversibile è data da:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

Dal secondo principio discendono alcune importanti proprietà:

- l'entropia totale di un sistema, cioè l'entropia riferita all'intera massa del sistema m, è una quantità estensiva:

$$S = m \cdot s$$

- la variazione di entropia totale di un sistema isolato sede di trasformazioni termodinamiche è sempre maggiore di zero e tende a zero con il tendere dei processi alla reversibilità:

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

- Essendo S una quantità estensiva (additiva), se il sistema Z è composto da due (o più) sottosistemi A, B, ..., l'entropia totale è:

$$S_Z = S_A + S_B + \dots$$

$$\Delta S_Z = \Delta S_A + \Delta S_B + \dots$$

- In un sistema chiuso sede di trasformazioni termodinamiche il bilancio entropico può essere scritto come:

$$\Delta S = S_Q^{\leftarrow} + S_{Irr}$$

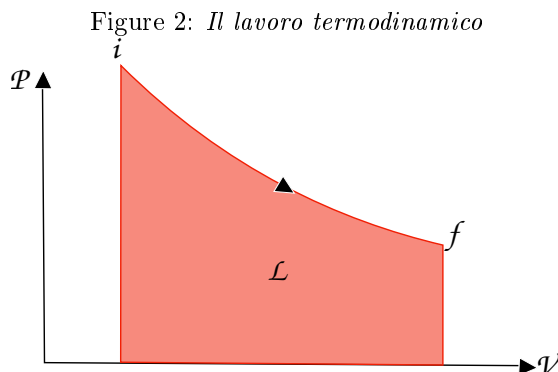
in cui il termine S_Q^{\leftarrow} rappresenta la entropia entrante attraverso i confini del sistema come conseguenza dello scambio di calore Q (primo assioma), mentre S_{Irr} (sempre maggiore di zero, in base al terzo assioma) è il termine di generazione entropica per irreversibilità. Il primo termine dovuto agli scambi di calore è teoricamente calcolabile, anche se è molto difficile determinare la variazione di calore al variare della temperatura perché non è affatto semplice fare un integrale di un differenziale di linea, mentre il secondo termine rimane quasi sempre un'incognita.

Calcolo delle grandezze termodinamiche

Si può dimostrare che, in alcuni casi semplici, è possibile il calcolo dei diversi termini che compaiono nel primo e nel secondo principio della termodinamica ($\Delta U, Q, L, \Delta S$) in funzione delle grandezze direttamente misurabili quali pressione (P), temperatura (T) e volume (V).

2.2 Il lavoro termodinamico

La capacità di compiere lavoro non è altro che la combinazione di una forza per uno spostamento. Come si riconduce però il lavoro alla pressione e al volume?



Da un punto di vista meccanico il differenziale del lavoro è:

$$\delta L = F \cdot s_{spostamento}$$

In termodinamica il sistema classico che si può trovare è il sistema cilindro-pistone che permette di esprimere il lavoro come:

$$\delta l^{\rightarrow} = P dV$$

e quindi:

$$l^{\rightarrow} = \int_i^f P dV$$

2.2.1 Cilindro-pistone

In un dispositivo cilindro-pistone, uno squilibrio di forze infinitesimo tra forze esterne e forza interna ($P * A$) provoca uno spostamento infinitesimo del pistone a cui corrisponde un lavoro.

$$\delta \vec{L} = P A ds = P dv$$

Si è considerato il sistema composto dal solo fluido comprimibile e la trasformazione quasi statica. Quando il sistema evolve da uno stato iniziale i a uno stato finale f attraverso una successione di stati di equilibrio sarà possibile esprimere una legge detta equazione di trasformazione tra le variabili di stato P e v e la sua integrazione rappresenterà il lavoro scambiato durante la trasformazione.

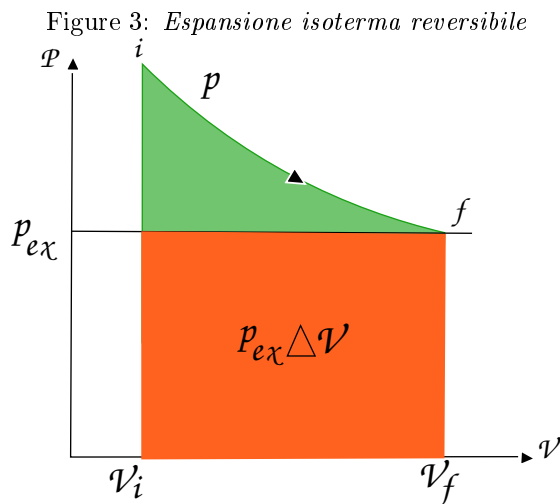
Riferendoci alla Figura 2, possiamo scrivere:

$$\delta \vec{l} = P dv$$

$$\vec{l} = \int_i^f P dv$$

Il calcolo dell'integrale al secondo membro richiede la conoscenza della funzione $P = P(v)$ detta *equazione della trasformazione*.

2.2.2 Espansione isoterma reversibile



Consideriamo ora un'espansione isoterma reversibile, come quella in Figura 3, da V_i a V_f :

$$l = R^* \int_{v_i}^{v_f} \frac{T}{v} dv = R^* T \ln \left(\frac{v_f}{v_i} \right)$$

Se espandiamo il gas in modo irreversibile, il lavoro compiuto è pari a:

$$l = p_{ex}\Delta V$$

Il lavoro reversibile (in verde in figura 3) è maggiore del lavoro irreversibile (in arancio in figura 3).

Immaginando un cilindro-pistone contenente al suo interno un gas ad una certa pressione con dei pesi di varia massa appoggiati sul pistone, eliminando le masse il sistema evolverà fino a portarsi in una situazione finale diversa, si espande e al termine dell'espansione avrà una pressione inferiore a quella di partenza. In questo caso si estrae una quantità di lavoro irreversibile inferiore rispetto a quella che si potrebbe estrarre idealmente.

2.2.3 Lavoro e funzione di stato

Funzione di stato Una funzione di stato è una proprietà del sistema che dipende solamente dallo stato in considerazione, e non dalla natura del processo (cammino) attraverso il quale il sistema è arrivato allo stato attuale. Un banale esempio di funzione di stato è l'altezza.

Invece:

- Il Lavoro NON è una funzione di stato;
- Il Lavoro compiuto DIPENDE dal cammino;
- L'altezza finale NON DIPENDE dal cammino;
- Il tempo trascorso DIPENDE dal cammino.

δl non è un differenziale esatto e il lavoro L non è una funzione di stato in quanto l'area sottesa dipende dall'equazione di trasformazione e il lavoro può essere > 0 nel caso di macchine a ciclo diretto (motrici), oppure < 0 nel caso di macchine a ciclo inverso (operatrici).

3 Calore e Temperatura

Per lungo tempo Calore e Temperatura furono confusi...

Ora noi sappiamo che il calore è una forma di energia, dovuta all'incessante movimento degli atomi e delle molecole di cui sono composti i vari oggetti. Essendo una particolare forma di energia, non ci deve sorprendere che non si conservi, così come non si conservano altre forme di energia.

3.0.4 La teoria del Calorico

L'opinione prevalente (Lavoisier, Fourier, Laplace e Poisson), era che il calore fosse una sorta di fluido misterioso, il calorico, che fluiva in ogni sostanza e spontaneamente passava da un corpo caldo ad un corpo freddo.

La teoria del calorico assegnava a questo fluido strane proprietà. Prima di tutto non aveva peso: scaldare un etto di ferro non portava ad un aumento del suo peso; però occupava spazio.

I corpi, infatti, aumentavano di volume se riscaldati. Nonostante i numerosi tentativi, il calorico sfuggiva ad ogni sforzo per essere isolato e investigato direttamente. Pian piano aumentava l'evidenza sperimentale e teorica che la teoria del calorico fosse errata.

I corpi caldi contengono più' calorico dei corpi freddi. Mettendo a contatto un corpo caldo con un corpo freddo, il calorico fluisce dal corpo caldo a quello freddo.

Benjamin Thompson, Conte Rumford, supervisionava la fabbricazione di cannoni.

Il corpo di un cannone veniva fabbricato a partire da un cilindro di metallo, in cui veniva prodotto meccanicamente un foro del diametro desiderato. L'attrito meccanico generava moltissimo calore.

La teoria del calorico sosteneva che la polvere di metallo poteva "contenere" meno calorico del blocco di metallo originale. Durante la lavorazione del cannone, il calorico non poteva più essere immagazzinato nella Polvere metallica, e veniva disperso sotto forma di calore.

Thompson immerse un blocco metallico in acqua, e dimostrò che era necessaria la stessa quantità di calore per innalzare di un grado la polvere metallica generata, oppure un blocco di metallo dello stesso peso. La polvere metallica non era meno capace di immagazzinare calore rispetto al pezzo di metallo non polverizzato. Il calore prodotto proveniva semplicemente dal lavoro meccanico compiuto per forare il cannone.

Il calore quindi non era una sostanza. Le idee sbagliate però sono dure a morire, e la teoria del calorico sopravvisse ancora un poco.

Ancora oggi, nel linguaggio comune, sono presenti dei "resti linguistici" di quella teoria. Parliamo infatti di calore che "entra" ed "esce" dai corpi, o dalle finestre aperte. L'uso della *caloria* (*cal*) come unità di energia è una vestigia di quel passato.

3.0.5 James Prescott Joule e la conservazione dell'energia

Il riconoscimento e l'enunciazione del principio universale della conservazione dell'energia è dovuto principalmente a James Prescott Joules (1818-1889), birraio e appassionato di scienza.

In suo onore oggi usiamo il joule come unità di misura del lavoro e dell'energia del Sistema Internazionale (SI). Tuttavia in alcuni campi sono ancora utilizzate le calorie, ad esempio nelle etichette dei cibi, (in realtà Kilocalorie).

Joule provò l'equivalenza tra calore e lavoro meccanico: il lavoro eseguito per far ruotare le pale, causa un aumento della temperatura dell'acqua Joules mostrò anche che la quantità di calore prodotto era proporzionale alla quantità di lavoro.

"I fenomeni della natura, siano essi meccanici, chimici o vitali (biologici), consistono quasi interamente nella continua conversione di attrazione nello spazio

(energia potenziale), forza vitale (energia cinetica) e calore, uno nell'altro.

Questo è il modo in cui l'ordine viene mantenuto nell'universo: nulla è sbilanciato, nulla viene perso, ma l'intero meccanismo, per quanto complicato, lavora incessantemente e armoniosamente. E sebbene, come nella terribile profezia di Ezechiele, "ruote potranno incastrarsi in altre ruote", e ogni cosa possa apparire complicata e implicato nell'apparente confusione e nella varietà quasi senza fine di cause, effetti, conversioni e arrangiamenti, tuttavia la più perfetta regolarità viene preservata. Il tutto governato dal volere superiore di Dio".

3.0.6 Robert von Mayer

Julius Robert von Mayer fu il primo a enunciare esplicitamente il principio di conservazione dell'energia.

Le varie forme di energia (Chimica, Elettrica, Magnetica, Meccanica, Calore) si possono trasformare una nell'altra, ma l'energia totale rimane costante.

3.1 Il Calore

3.1.1 Capacità termica

Capacità termica Rapporto tra il calore fornito al sistema e la variazione di temperatura del sistema stesso.

$$C_x = \left(\frac{\delta Q^{\leftarrow}}{dT} \right)_x$$

Calore specifico Rapporto tra la capacità termica del sistema e la sua massa.

$$c_x = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q^{\leftarrow}}{dT} \right)_x$$

Calore specifico a volume costante Rapporto tra la derivata parziale dell'energia interna e la temperatura a volume costante.

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

$$c_v = c_v(T, P)$$

DIMOSTRAZIONE

Poiché u è proprietà del sistema, per la legge di Duhem la si può riferire a due variabili a scelta, per esempio temperatura e volume:

$$u = u(T, v)$$

Per il primo principio si può scrivere che:

$$du = \delta q^{\leftarrow} - \delta l^{\rightarrow} = \delta q^{\leftarrow} - Pdv$$

$$\delta q^{\leftarrow} = du + Pdv$$

$$\delta q^{\leftarrow} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P dv$$

$dv = 0$ poiché il volume è costante, ipotizzando una trasformazione isocora, quindi:

$$\delta q^{\leftarrow} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT$$

Dunque:

$$\left(\frac{\delta q^{\leftarrow}}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = c_v$$

3.1.2 Calore specifico a pressione costante

Calore specifico a pressione costante Per definire il calore specifico a pressione costante bisogna introdurre prima una nuova funzione di stato, ovvero l'*entalpia*, poiché la sua variazione può essere ricondotta proprio al calore specifico a pressione costante.

Entalpia L'entalpia è una funzione di stato che esprime la quantità di energia che un sistema termodinamico può scambiare con l'ambiente. L'entalpia è definita dalla somma dell'energia interna e del prodotto tra volume e pressione di un sistema.

$$h = u + Pv$$

Calore specifico a pressione costante

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P$$

$$c_p = c_p(T, P)$$

Per le trasformazioni che avvengono a pressione costante la variazione di entalpia è uguale al calore scambiato dal sistema con l'ambiente esterno.

DIMOSTRAZIONE

$$h = u + Pv$$

$$dh = du + Pdv + vdP, \text{ dove } du + Pdv = \delta q^{\leftarrow}$$

Poiché l'entalpia è una funzione di stato, per la legge di Duhem la si può riferire a due variabili a scelta, per esempio temperatura e pressione:

$$h = h(T, P)$$

Possiamo scrivere:

$$\delta q^{\leftarrow} = dh - vdP$$

$$\delta q^{\leftarrow} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP - v dP$$

$dP = 0$ poiché la pressione è costante considerando una trasformazione isobara

Quindi:

$$\delta q^{\leftarrow} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT$$

E infine:

$$\left(\frac{\delta q^{\leftarrow}}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = c_P$$

4 Espansione libera di un gas ideale

Si considerino due recipienti isolati termostaticamente, cioè indipendenti dagli scambi di calore con l'esterno, separati da una valvola, uno contenente un gas ideale e l'altro vuoto. All'apertura della valvola di intercettazione, mettendo così in comunicazione i due recipienti, si osserva che, dopo un periodo di instabilità, la temperatura ritorna al suo valore iniziale, mentre la pressione si stabilizza su un valore tale per cui $P_f < P_i$.

Essendo il sistema isolato, il primo principio della termodinamica consente di affermare che l'energia interna del sistema rimane costante.

Poiché il sistema è costituito da un gas ideale che subisce una trasformazione durante la quale varia sia la pressione, sia il volume mentre può essere perciò funzione della sola temperatura (rimasta costante) e non della pressione (che è variata). In definitiva, per un gas ideale, si ha:

$$u = u(T)$$

Dunque possiamo ricondurre anche il calore specifico a pressione e a volume costante alla sola temperatura per il gas ideale:

$$c_v = c_v(T)$$

$$c_P = c_P(T)$$

infatti:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{du}{dT}\right)$$

Quindi il calore specifico a volume costante cessa di essere riferito solo alle trasformazioni isocore ma permette di risalire all'energia interna del sistema.

Ma anche per l'entalpia si ha:

$$h = h(T)$$

poiché:

$$h = u + Pv, \text{ ma } u = u(T) \text{ e } Pv = R^*T$$

quindi si ha anche che:

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{dh}{dT} \right)$$

Inoltre se $c_v = \text{cost.}$ abbiamo che $\Delta u = c_v \Delta T$; se $c_p = \text{cost.}$ abbiamo che $\Delta h = c_p \Delta T$.

4.1 Relazione di Mayer

La relazione di Mayer afferma che il calore specifico a pressione costante è pari alla somma del calore specifico a volume costante e la costante caratteristica del gas considerato:

$$c_p = c_v + R^*$$

DIMOSTRAZIONE

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{dh}{dT} \right) = \left(\frac{du + d(Pv)}{dT} \right) = \left(\frac{du + d(R^*T)}{dT} \right) = \left(\frac{du}{dT} \right) + R^* = c_v + R^*$$

4.1.1 Gas ideali con c_p e c_v costanti

Table 2: <i>Gas ideali con c_v e c_p costanti</i>		
	c_v	c_p
Gas Monoatomico	$\frac{3}{2}R^*$	$\frac{5}{2}R^*$
Gas Biatomico o Poliatomico lineare	$\frac{5}{2}R^*$	$\frac{7}{2}R^*$
Gas Poliatomico non lineare	$\frac{6}{2}R^*$	$\frac{8}{2}R^*$

4.1.2 Il calore specifico del liquido incompressibile ideale

$$c_v = c_p = c(T)$$

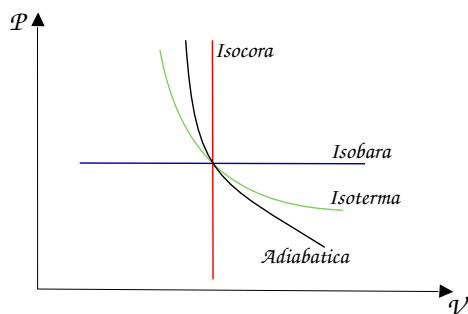
4.2 Trasformazioni politropiche

4.2.1 Indice n della politropica

Politropica Una trasformazione politropica è una trasformazione di un gas ideale per la quale si può supporre che:

$$c_x = \frac{\delta q}{\delta T} = \text{costante}$$

Figure 4: *Rappresentazione nel piano $P - V$ dei vari tipi di trasformazioni termodinamiche*



In Figura 4 sono rappresentati i tipi di trasformazioni termodinamiche nel piano $P-V$. Da notare che isoterma e adiabatica sono entrambe rami di iperbole ma l'isoterma ha una chiusura maggiore di quella dell'adiabatica.

Si consideri una generica trasformazione quasi-statica per un sistema costituito da un gas perfetto:

$$\delta q^{\leftarrow} = c_x dT \quad (1)$$

ricordiamo che:

$$\delta q^{\leftarrow} = du + Pdv$$

ma anche:

$$\delta q^{\leftarrow} = dh - vdP$$

dunque, ricordando che $du = c_v dT$ e che $dh = c_p dT$, abbiamo:

$$\delta q^{\leftarrow} = c_v dT + Pdv \quad (2)$$

$$\delta q^{\leftarrow} = c_P dT - v dP \quad (3)$$

Uguagliando la (1) alla (3) e la (1) alla (2) otteniamo:

$$(c_x - c_P) dT = -v dP$$

$$(c_x - c_v) dT = P dv$$

Il rapporto:

$$n = \frac{c_x - c_P}{c_x - c_v} = -\frac{v dP}{P dv}$$

viene definito n , indice della politropica.

Separando le variabili e integrando:

$$n \frac{dv}{v} = -\frac{dP}{P}$$

$$n \ln v = -\ln P$$

$$P v^n = \text{cost}$$

Un modo analogo di esprimere l'equazione precedente è:

$$P v v^{n-1} = \text{cost}$$

e ancora:

$$T v^{n-1} = \text{cost}'$$

$$T \left(\frac{R^* T}{P} \right)^{n-1} = \text{cost}'$$

infine anche:

$$\frac{T^n}{P^{n-1}} = \text{cost}''$$

$$P T^{\frac{n}{1-n}} = \text{cost}''$$

Table 3: *Trasformazioni: valori di c_x , c_P e c_v*

Tipo di Trasformazione	c_x	$n = \frac{c_x - c_P}{c_x - c_v}$
Isoterma $T = \text{costante}$	$\pm\infty$	1
Isocora $v = \text{costante}$	c_v	$\pm\infty$
Isobara $P = \text{costante}$	c_P	0
Adiabatica $q = \text{costante}$	0	$k = \frac{c_P}{c_v}$

Osserviamo che $\frac{c_P}{c_v} = \gamma > 1$ per la legge di Mayer.
Per $n \neq 1$ l'integrale del lavoro diventa:

$$l^{\rightarrow} = \int_1^2 P dv$$

$$l^{\rightarrow} = \frac{P_1 v_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{n-1} \right]$$

$$l^{\rightarrow} = \frac{P_1 v_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right]$$

DIMOSTRAZIONE

$$P v^n = P_1 v_1^n$$

$$l = \int_{v_1}^{v_2} P dv$$

$$P = P_1 v_1^n v^{-n}$$

$$l = \int_{v_1}^{v_2} P_1 v_1^n \frac{dv}{v^n} = P_1 v_1^n \cdot \left[\frac{v^{-n+1}}{-n+1} \right]_1^{v_2} = \frac{P_1 v_1^n}{1-n} \left[v_2^{1-n} - v_1^{1-n} \right] =$$

$$\frac{P_1 v_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{n-1} \right] = \frac{P_1 v_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right]$$

Per $n = 1$ (trasformazione isoterma) l'integrale del lavoro diventa:

$$l = P_1 v_1 \ln \frac{v_2}{v_1} = P_1 v_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$$

DIMOSTRAZIONE

$$P v = P_1 v_1$$

$$l = \int_{v_1}^{v_2} P dv$$

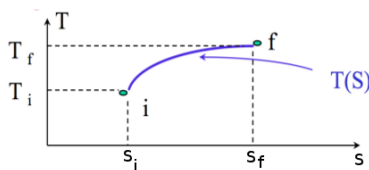
$$P = P_1 \frac{v_1}{v}$$

$$l = \int_{v_1}^{v_2} P_1 v_1 \frac{dv}{v} = P_1 v_1 [\ln v]_1^2 = P_1 v_1 [\ln v_2 - \ln v_1] = P_1 v_1 \ln \frac{v_2}{v_1} = P_1 v_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$$

4.3 Diagramma $T - S$

Gli stati termodinamici e le trasformazioni termodinamiche possono essere rappresentati in un diagramma $T - S$:

Figure 5: *Diagramma $T - S$*

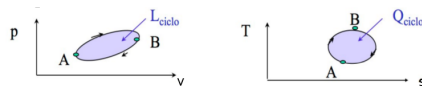


In un diagramma $T-S$, l'area sottesa dalla curva rappresentativa di una trasformazione reversibile è uguale al calore scambiato dal sistema nella trasformazione:

$$\int_i^f T(S) dS = \int_i^f \delta Q = Q$$

Per una trasformazione ciclica reversibile, le aree incluse nelle curve chiuse rappresentative del ciclo nei diagrammi $p - V$ e $T - S$ sono uguali, essendo, per il 1° Principio: $L = Q$.

Figure 6: *Trasformazione ciclica*



$$Tds = c_x dT$$

Separando le variabili e integrando si ottiene l'equazione della politropica nel piano $T - s$:

$$\frac{dT}{T} = \frac{ds}{c_x}$$

$$\int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = \int_{S_0}^S \frac{ds}{c_x}$$

$$\ln \frac{T}{T_0} = \frac{s-s_0}{c_x}$$

$$T = T_0 \cdot e^{\frac{s-s_0}{c_x}}, \text{ al variare di } c_x$$

Nel piano $T - s$ tutte le politropiche sono rappresentate da esponenziali. In particolare le isoterme avendo $c_x = \infty$ sono rette orizzontali e così, per il gas ideale, anche le isentalpiche dato che $h = h(T)$. Le isentropiche invece sono rette verticali visto che $c_x = 0$. Le isocore essendo $c_v = c_P$ sono più ripide delle isobare.

5 Entropia

In un processo reversibile si ha:

$$du = Tds - Pdv$$

ovvero:

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{P}{T}dv$$

5.1 Gas perfetti

$$du = c_v dT$$

$$PV = R^*T$$

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R^* \frac{dv}{v}$$

oppure:

$$ds = c_P \frac{dT}{T} - R^* \frac{dP}{P}$$

$$ds = c_P \frac{dv}{v} + c_v \frac{dT}{T}$$

Infatti, in un processo reversibile si ha:

$$dh = Tds + vdP$$

ovvero:

$$ds = \frac{dh}{T} - \frac{v}{T}dP$$

$$dh = c_P dT$$

per i gas perfetti:

$$PV = R^*T$$

$$ds = c_P \frac{dT}{T} - R^* \frac{dP}{P}$$

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R^* \frac{dv}{v}$$

$$PV = R^*T$$

$$Pdv + v dP = R^* dT$$

$$ds = c_v \left(\frac{P}{R^*T} dv + \frac{v}{R^*T} dP \right) + R^* \frac{dv}{v}$$

$$ds = c_v \frac{dv}{v} + c_v \frac{dP}{P} + R^* \frac{dv}{v}$$

$$ds = c_p \frac{dv}{v} + c_v \frac{dP}{P}$$

Integrando:

$$s = s_0 + c_v \ln \frac{T}{T_0} + R^* \ln \frac{v}{v_0}$$

$$s = s_0 + c_P \ln \frac{T}{T_0} - R^* \ln \frac{P}{P_0}$$

$$s = s_0 + c_P \ln \frac{v}{v_0} + c_v \ln \frac{P}{P_0}$$

La variazione di entropia (funzione di stato) è indipendente dal cammino che porta il sistema dallo stato iniziale allo stato finale.

Entrando più nel dettaglio abbiamo che:

Per una trasformazione reversibile

- Una prima possibilità è:

$$du = \delta q - Pdv$$

poiché $\delta q = Tds$ si può scrivere:

$$du = Tds - Pdv$$

ricavando ds :

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{P}{T} dv = \frac{c_v dT}{T} + \frac{R^*}{v} dv \quad (4)$$

dove si è posto $\frac{c_v dT}{T} = \frac{du}{T}$ e $\frac{R^*}{v} dv$ è ottenuta da $Pv = R^*T$. Integrando la (4) si ottiene:

$$s - s_0 = c_v \ln \frac{T}{T_0} + R^* \ln \frac{v}{v_0}$$

- Una seconda possibilità, utilizzando la definizione di entalpia è:

$$dh = \delta q - v dP$$

poiché $\delta q = T ds$ si può scrivere:

$$dh = T ds - v dP$$

ricavando ds :

$$ds = \frac{dh}{T} - \frac{v}{T} dP = \frac{c_p dT}{T} - \frac{R^* dP}{P} \quad (5)$$

dove si è posto $dh = c_p dT$ e $\frac{v}{T} = \frac{R^*}{P}$.
Integrando la (5) si ottiene:

$$s - s_0 = c_v \ln \frac{T}{T_0} - R^* \ln \frac{P}{P_0}$$

• Una terza possibilità è:

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R^* \frac{dv}{v} \quad (6)$$

ricordando che:

$$PV = R^* T$$

si può scrivere:

$$P dv + v dP = R^* dT \quad (7)$$

sostituendo la (7) nella (6) si ottiene:

$$ds = c_v \left(\frac{P}{R^* T} dv + \frac{v}{R^* T} dP \right) + R^* \frac{dv}{v}$$

$$ds = c_v \frac{dv}{v} + c_v \frac{dP}{P} + R^* \frac{dv}{v}$$

ricordando che $c_P = c_v + R^*$:

$$ds = c_P \frac{dv}{v} + c_v \frac{dP}{P}$$

integrando:

$$s - s_0 = c_P \ln \frac{v}{v_0} + c_v \ln \frac{P}{P_0}$$

5.2 Liquido incompressibile perfetto

$$du = cdT$$

$$v = cost$$

$$ds = c \cdot \frac{dT}{T_0}$$

$$s = s_0 + c \cdot \ln \frac{T}{T_0}$$

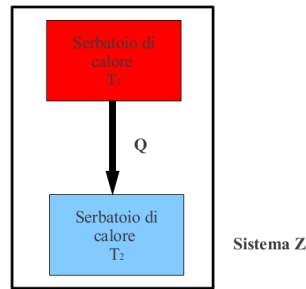
Table 4: *Tabella riassuntiva trasformazioni politropiche*

	$l = \int p dv$	$q = \int dq$	Δu	Δh	Δs
$P = cost$	$p\Delta v$	$c_P\Delta T$	$c_v\Delta T$	$c_P\Delta T$	$c_P \ln \frac{T_2}{T_1}$
$V = cost$	—	$c_v\Delta T$	$c_v\Delta T$	$c_P\Delta T$	$c_v \ln \frac{T_2}{T_1}$
$T = cost$	$R^*T \ln \frac{v_2}{v_1} - R^*T \ln \frac{P_2}{P_1}$	$R^*T \ln \frac{v_2}{v_1} - R^*T \ln \frac{P_2}{P_1}$	—	—	$R^*T \ln \frac{v_2}{v_1} - R^*T \ln \frac{P_2}{P_1}$
$dQ = 0$	$-c_v\Delta T$	—	$c_v\Delta T$	$c_P\Delta T$	—
$c_x = cost$	$(c_x - c_v)\Delta T$	$c_x\Delta T$	$c_v\Delta T$	$c_P\Delta T$	$c_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R^* \ln \frac{P_2}{P_1}$ $c_v \ln \frac{T_2}{T_1} - R^* \ln \frac{v_2}{v_1}$

5.3 Il bilancio entropico

o

Figure 7: *Trasferimento di calore: bilancio entropico*



Serbatoio sistema termodinamico che scambia calore reversibilmente senza modificare la sua temperatura ($T = cost$).

Bilancio di energia e di entropia per il sistema Z

$$\Delta S_Z = S_q + S_{irr}$$

poiché si tratta di un sistema isolato, si ha $\Delta S_Z = 0$, quindi:

$$\Delta S_Z = S_{irr}$$

Ma la variazione di entropia del sistema Z si può esprimere anche come somma della variazione di entropia dei sottosistemi:

$$\Delta S_Z = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

Inoltre, la variazione di energia interna del sistema Z è nulla:

$$\Delta U_Z = 0$$

quindi si ha che $\Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$ e $Q_1^+ + Q_2^+ = 0$.

Si può scrivere per i singoli serbatoi:

$$\Delta S_1 = S_{Q_1} + S_{irr1}$$

$$\Delta S_2 = S_{Q_2} + S_{irr2}$$

ma poiché lo scambio di calore avviene reversibilmente:

$$\Delta S_1 = S_{Q_1} = \int \frac{\delta Q_1}{T_1} = \frac{1}{T_1} \int \delta Q_1 = \frac{Q_1^+}{T_1}$$

$$\Delta S_2 = S_{Q_2} = \int \frac{\delta Q_2}{T_2} = \frac{1}{T_2} \int \delta Q_2 = \frac{Q_2^+}{T_2}$$

e si è potuta portare fuori dal simbolo di integrale la temperatura poiché $T_1 = \text{cost}$ e $T_2 = \text{cost}$.

Si ricava quindi che:

$$S_{irr} = \frac{Q_1^+}{T_1} + \frac{Q_2^+}{T_2}$$

$$S_{irr} = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$$

Quindi per il sistema Z :

$$\Delta S_Z = \frac{Q_1^+}{T_1} + \frac{Q_2^+}{T_2} + S_{irr}$$

Poiché si ha che $Q_1^+ = -Q$ e $Q_2^+ = +Q$, si può scrivere:

$$-\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = S_{irr}$$

ma $S_{irr} \geq 0$, quindi:

$$-\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} \geq 0$$

si può affermare che $T_1 > T_2$, altrimenti non si rispetterebbe $S_{irr} \geq 0$.

Dato che due corpi alla medesima temperatura non scambiano tra loro calore se ΔT è infinitesimo allora $S_{irr} = 0$. Quindi è la relazione stessa tra i due corpi a generare in qualche modo irreversibilità.

5.3.1 Il bilancio entropico: secondo Lord Kelvin

È impossibile realizzare una macchina termica che funzionando ciclicamente possa trasformare in lavoro il calore assorbito da una sorgente a temperatura uniforme.

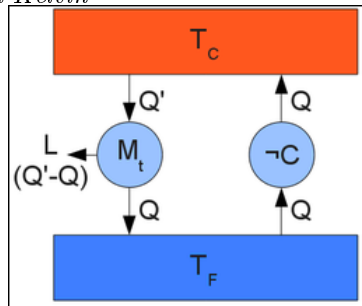
Oppure: è impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di trasformare completamente il calore assorbito in lavoro.

5.3.2 Il bilancio entropico: secondo Clausius

È impossibile il passaggio spontaneo (senza lavoro) di calore da un corpo freddo ad uno più caldo per differenza finita di temperatura.

Dimostrazione dell'equivalenza dei due enunciati L'equivalenza dell'enunciato di Kelvin e di quello di Clausius si può mostrare tramite il seguente ragionamento per assurdo.

Figure 8: *Schematizzazione di una macchina termica basata su una macchina che viola l'enunciato di Kelvin*



Kelvin implica Clausius Facendo riferimento alla Figura 8, si supponga per assurdo che l'enunciato di Clausius sia falso, ossia che esista una macchina

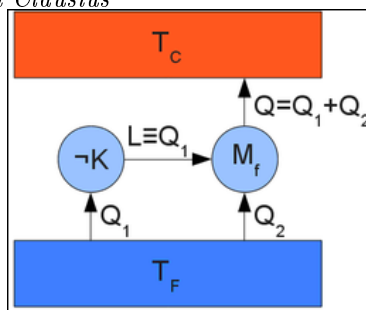
frigorifera ciclica in grado di trasferire calore da una sorgente fredda ad una calda, senza apporto di lavoro esterno.

Sia Q la quantità trasferita per ogni ciclo della macchina dalla sorgente fredda a quella calda.

Si può allora far lavorare una macchina termica tra le due sorgenti, in modo tale che essa sottragga ad ogni ciclo una quantità di calore Q' dalla sorgente calda, trasferendo a quella fredda una quantità Q (uguale a quella precedentemente sottratta) e convertendo la differenza $Q' - Q$ in lavoro.

La sorgente fredda allora non subisce alcun trasferimento netto di calore e pertanto il sistema di macchine termiche sta estraendo calore, globalmente, dalla sola sorgente calda, producendo esclusivamente lavoro, in violazione della formulazione di Kelvin-Planck del secondo principio.

Figure 9: *Schematizzazione di una macchina termica basata su una macchina che viola l'enunciato di Clausius*



Clausius implica Kelvin Ora, facendo riferimento alla Figura 9, si supponga ora di poter convertire integralmente il calore in lavoro, estratto per mezzo di una macchina ciclica da una sola sorgente S a temperatura costante.

Sia L tale lavoro estratto in un ciclo.

Allora si può prendere una seconda sorgente S' a temperatura più alta e far funzionare una macchina frigorifera tra le due sorgenti, che assorba ad ogni ciclo il lavoro L prodotto dall'altra macchina.

Si ha così un trasferimento netto di calore dalla sorgente fredda S alla sorgente calda S' , in violazione dell'enunciato di Clausius.

Formulazione matematica

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} > \frac{dQ_{irr}}{T}$$

ovvero:

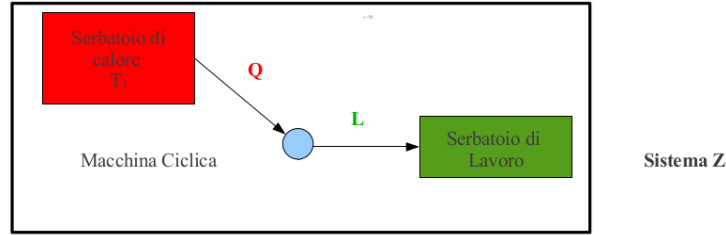
$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \geq \frac{dQ}{T}$$

Se il sistema è isolato termicamente e quindi non scambia calore, cioè $dQ = 0$, si ha:

$$dS \geq 0$$

5.3.3 Dimostrazione ulteriore dell'affermazione di Lord Kelvin

Figure 10: *Macchina ciclica*



$$\Delta S_Z = S_{irr} + S_Q$$

poiché il sistema è isolato $S_Q = 0$, quindi:

$$\Delta S_Z = S_{irr}$$

Poiché, come mostra la Figura 10, il sistema è composto da una macchina ciclica e due serbatoi, si può esprimere la variazione di entropia del sistema Z come:

$$\Delta S_Z = \Delta S_{SC} + \Delta S_M + \Delta S_{SL}$$

Poiché la macchina è ciclica e l'entropia è funzione di stato $\Delta S_M = 0$; inoltre il serbatoio di lavoro ha $Q = 0$, ovvero è una trasformazione reversibile adiabatica, e quindi anche $\Delta S_{SL} = 0$. Quindi si ottiene che:

$$\Delta S_Z = \Delta S_{SC}$$

Dato che la temperatura è costante ($T = cost$) la variazione di entropia del serbatoio di calore è pari a :

$$\Delta S_{SC} = \frac{Q^{\leftarrow}}{T} = S_{irr} \geq 0$$

Quindi si ha che $\frac{Q}{T} \geq 0$ e quindi:

$$Q \geq 0$$

La temperatura è assoluta e quindi intrinsecamente positiva. Il calore Q è entrante altrimenti l'energia sarebbe < 0 . Ciò significa che la situazione descritta in figura viola il secondo principio della termodinamica e che quindi tale macchina sia incapace di produrre lavoro.

5.3.4 Interpretazione fisica del concetto di Entropia

E' evidente ai nostri sensi che l'energia di un sistema termodinamico isolato può essere espressa come somma di due termini: l'energia disponibile ad essere convertita in lavoro (E_{disp}) e energia che non è possibile convertire in lavoro ($E_{nondisp}$):

$$E = E_{disp} + E_{nondisp}$$

Definiamo l'entropia come proprietà di un sistema termodinamico la cui variazione dS a seguito di una trasformazione sia proporzionale alla differenza fra la variazione di energia totale dE e la variazione dell'energia disponibile per produrre lavoro dE_{disp} :

$$dS = C (dE - dE_{disp})$$

Per un sistema isolato che evolva verso una diversa situazione di equilibrio a seguito della rimozione di vincoli il principio di conservazione dell'energia consente di affermare che $dE = 0$ mentre il principio di degradazione dell'energia consente di affermare che $dE_{disp} < 0$ e quindi che $dS_{is} \geq 0$.

Secondo questa interpretazione l'entropia risulta essere una misura dell'energia non disponibile.