

TERMODINAMICA

Sistema termodinamico

Parte dell'universo che puo' essere costituita da una o piu' parti;
In genere si parla di **sistema continuo**.

Trasformazioni T.D. coinvolgono scambi energetici

Ambiente

Insieme con cui il sistema interagisce

Variabili termodinamiche: volume, pressione, temperatura,... si dividono in **extensive** e **intensive**.

Equilibrio Termodinamico

Uno stato termodinamico e' uno stato di equilibrio quando le variabili termodinamiche associate sono costanti nel tempo (si parla di **variabili di stato**).

Ci sono due condizioni per tale equilibrio:

1. Equilibrio meccanico (forze e momenti)
 2. Equilibrio chimico
 3. Equilibrio termico (T costante ovunque)
- } non si implicano l'un l'altro

In uno stato di equilibrio esiste una relazione tra le variabili, ossia una **equazione di stato**. (ad esempio $pV = nRT$)

Osserviamo l'evoluzione tra due stati di equilibrio:

(A) \longrightarrow (B) \longrightarrow (C) \longrightarrow (D)

STATI INTERMEDI

(non necessariamente
in equilibrio)

⚠ La temperatura e' un indicatore dell'equilibrio termico fra sistemi. In particolare due sistemi sono in equilibrio termico quando hanno la stessa temperatura.

Principio dell'equilibrio termico

Se due sistemi A, B sono in equilibrio termico con C, ossia
 $T_A = T_C$, $T_B = T_C$, allora $T_A = T_B$

💡 Come si raggiunge l'equilibrio termico?

- ① Contatto diretto tra i corpi
- ② Parete diatermica (permette scambi di calore)

Parete adiabatica

Non permettono il raggiungimento dell'equilibrio termico

esempio: Termos

Ha uno strato di vuoto e un rivestimento in argento che riflette i raggi luminosi perciò non assorbe molto calore e quello che assorbe non viene trasmesso.

💡 Un sistema adiabatico è circondato da pareti adiabatiche

Temperatura

Si definisce caratteristica termometrica una grandezza che descrive un fenomeno e varia con la temperatura.

$\Theta(x)$ = funzione termometrica

Calore e Lavoro

Esperimento di Joule

Studia il lavoro per aumentare la temperatura di una certa quantità d'acqua in condizioni adiabatiche.

Si scoprì che il lavoro richiesto è proporzionale alla ΔT e ciò è indipendente dal metodo.

$$W = -\Delta U = U_i - U_f$$

💡 U è una funzione di stato perciò dipende solo dalle coordinate di stato, definite a meno di una costante.

Primo principio della termodinamica

Se un sistema compie una trasformazione da A in B, il calore scambiato Q e il lavoro W, dipendono dalla trasformazione specifica, mentre la differenza $(Q - W)$ e' indipendente dalla trasformazione. (ΔU = variazione dell'energia interna)

$$\Delta U = Q - W$$

Lo scambio di energia avviene sotto forma di lavoro o di calore, per cui $[Q] = [W] = [\Delta U] = \text{Joule}$

Caloria: Calore che occorre per portare 1 Kg di acqua da $14,5^\circ\text{C}$ a $15,5^\circ\text{C}$. ($1 \text{ Cal} = 4186,8 \text{ J}$)

$$1 \text{ Kcal} = 4186 \text{ J}$$

1° principio (infinitesimo)

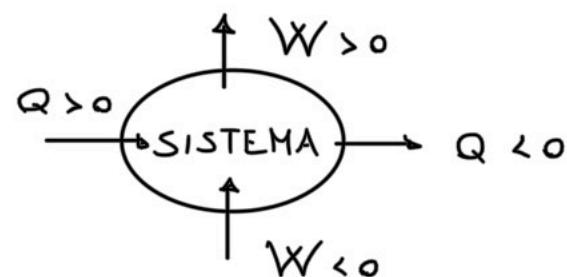
$$dU = dQ - dW$$
$$\Delta U = \int_A^B dU = \int_A^B dQ - \int_A^B dW$$

▀ dU e' un differenziale esatto (non dipende dalla trasformazione) mentre dQ e dW non sono esatti

Segni delle variabili (convenzione)

1. Il calore e' positivo quando entra

2. Il lavoro e' positivo se esce



Osservazione

Con una trasformazione ciclica, il lavoro e' nullo perciò si ha:

$$\Delta U = Q \quad (\text{alla base delle macchine termiche})$$

Trasformazione adiabatica ($Q = 0$)

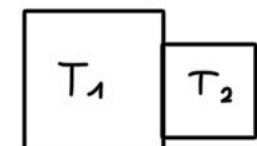
Si ha quando il sistema e' termicamente isolato

Stati intermedi di una trasformazione

Alcuni esempi di trasformazioni:

- ① Contatto tra due corpi a temperatura T_1, T_2 in contenitore adiabatico:

I due corpi raggiungono un equilibrio ad una temperatura intermedia; la differenza di temperatura durante la trasformazione e' finita. \rightarrow stati intermedi non di equilibrio (perche' il ΔT non e' infinitesimo)



- ② Contenitore diviso in due parti (una con gas e una vuota) e viene aperto un setto poroso per far comunicare le due parti.



Il gas si espande fino a riempire tutto il volume, la differenza di pressione e' finita durante la trasformazione, ossia gli stati intermedi non sono di equilibrio.

- ③ Corpo che si ferma per azione d'un attrito



Prima che si ferma $\rightarrow W = -\Delta U$

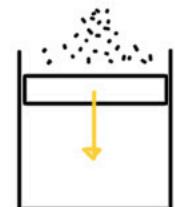
Dopo che si e' fermato $\rightarrow \Delta U = Q$

Anche qua stati intermedi non di equilibrio

⚠ Il lavoro si traduce in calore

- ④ Compressione di un gas mediante un pistone

Mettiamo che muoviamo il pistone aggiungendo o togliendo la sabbia da sopra; in questo caso le variabili termodinamiche subiscono variazioni infinitesime, perciò gli stati intermedi sono di equilibrio



Si deduce che:

"Una trasformazione passa attraverso stati intermedi di equilibrio attraverso variazioni piccole delle variabili termodinamiche (trasformazione quasi-statica)"

Trasformazione reversibile

Se avviene attraverso stati di equilibrio e in assenza di forze dissipative.

La trasformazione può essere arrestata in ogni stato intermedio e può essere invertita variando di poco le condizioni.

Trasformazione irreversibile

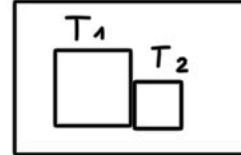
Quando passa attraverso stati di non equilibrio e/o in presenza di forze dissipative.

⚠ Reversibilità / irreversibilità sono legate al 2° principio T.M.

Calorimetria

esempio: Due corpi a T_1, T_2 in un contenitore adiabatico, si raggiunge una T_e intermedia tra le due:

$$\begin{aligned} T_1 &\longrightarrow T_e \\ T_2 &\longrightarrow T_e \end{aligned}$$



$$\Delta U = Q - W \quad (\text{ma } W = 0 \text{ (no forze)} \text{ e } Q = 0 \text{ (adiabatica)})$$

$$\Delta U = 0 = \Delta U_1 + \Delta U_2$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta U_1 &= Q_1 - \boxed{W_1} \\ \Delta U_2 &= Q_2 - \boxed{W_2} \end{aligned} \right\} \quad Q_1 = -Q_2 \longrightarrow \Delta U = Q_2 + Q_1 = 0$$

Il calore scambiato viene scritto così:

$$Q = m c \Delta T$$

con c = calore specifico (calore che occorre scambiare con l'unità di massa per avere $\Delta T = 1K$)

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad [J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$$

$$m_1 c_1 (T_e - T_1) - m_2 c_2 (T_e - T_2) = 0$$

$$T_e = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

(non è la media algebrica tra T_1 e T_2)

Si usa in genere la capacità termica:

$$C = m \cdot c \quad [J/K]$$

per i gas invece:

$$C = \frac{1}{n} dQ/dT \quad (\text{calore specifico molare})$$

⚠ La capacità termica serve per caratterizzare le sorgenti di calore che restano a $T = \text{cost}$ \rightarrow capacità termica infinita

Cambiamenti di fase (o di stato)

La sostanza in esame passa da uno stato all'altro ed è un processo isoltermo.

Il cambiamento di stato coinvolge uno scambio di calore, ma si parla di **calore latente**, definito per unità di massa.

Può essere ceduto o sottratto e si esprime come:

$$Q = m \cdot \lambda \quad \text{con} \quad \lambda [\text{J/Kg}]$$

⚠ I cambiamenti di fase sono reversibili

Esempio:

Acqua $\left\{ \begin{array}{l} \lambda (\text{fusione}) = 3,3 \cdot 10^3 \text{ J/Kg} \\ \lambda (\text{evaporazione}) = 22,6 \cdot 10^5 \text{ J/Kg} \end{array} \right.$

Esercizio:

Massa m_1 (ghiaccio) a T_1 sotto 0°C e immerso in una massa m_2 d'acqua a $T_2 (> 0^\circ\text{C})$ in condizioni adiabatiche, calcolare T_{eq} .

c_a = cal. spec. acqua c_g = cal. spec. ghiaccio

1. Passaggio da $T_1 \rightarrow T_0$ (fusione a 273 K)

$$Q_1 = m_1 c_g (T_0 - T_1)$$

2. Fusione del ghiaccio (isoltermo)

$$Q_2 = m_1 \lambda$$

L'acqua in cui è immerso:

$$Q_3 = m_2 c_a (T_0 - T_2)$$

Analizziamo le varie situazioni:

• $Q_3 > Q_1 + Q_2$ (tutto il ghiaccio fonde, $T_e > T_0$)

a questo punto scrivo i calori:

$$Q_1 + Q_2 + m_1 c_g (T_e - T_0) + m_2 c_a (T_e - T_2) = 0$$

$T_1 \rightarrow T_0$ Fusione
ghiaccio $T_0 \rightarrow T_e$ $T_2 \rightarrow T_e$

• $Q_3 < Q_1 + Q_2$ (si scioglie parte del ghiaccio $T_e < T_0$)

Esercizio:

Muraglia di game of Thrones (di ghiaccio), $h = 200 \text{ m}$, puo' rimanere in piedi? Consideriamo che nel ghiacciai si ha uno scorrimento quando la pressione supera $0,1 \text{ MPa}$:

$$P = \frac{F}{S} = mg/S = \rho V g / S = \rho h g \quad \text{con } \rho = 917 \text{ kg/m}^3$$

$$P = 917 \cdot 200 \cdot 9,81 = 1,8 \text{ MPa} \quad (\text{per cui avviene lo scorrimento})$$

💡 Lo scorrimento porta il muro ad abbassarsi:



Ma perche' allora la calotta dell'Antartide tiene? perche' non arriva mai a 100 m

Trasmissione del calore

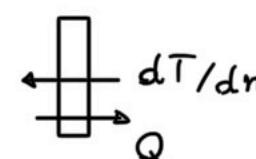
Puo' avvenire tramite:

- | | | |
|------------------|---|--|
| 1. Conduzione | } | Coinvolgono differenze di
Temperatura |
| 2. Convezione | | |
| 3. Irraggiamento | | |

① Conduzione

E' regolata dalla Legge di Fourier:

consideriamo una superficie dS e un gradiente di temperatura dT/dn , orologionale a dS e diretto verso le temperature più grandi e consideriamo un intervallo dt .



Scriviamo ora la Q che attraversa dS in dt :

$$dQ = -K \frac{dT}{dn} \cdot dS \cdot dt$$

Il calore va nel verso opposto al gradiente

💡 K = conducibilità termica
(dipende dal materiale e dalla T , si misura in J/ms K)

② Convezione

Si osserva nei fluidi, ad esempio nel riscaldamento di un fluido:

Si porta vicino alla sorgente di calore raggiunge una temperatura maggiore, diminuisce in densità e riceve una spinta di Archimede; si ha una spostamento di materiale (correnti ascensionale).

esempio:

Moto della massa d'aria nell'atmosfera, moto delle correnti marine

③ Irraggiamento

Un corpo ad una certa temperatura T irraggia onde elettromagnetiche. Si chiama **potere emissivo (ϵ)**, l'energia emessa per unità di tempo e per unità di superficie.

L'irraggiamento è descritto dalla **Legge di Wien**, che afferma:

$$\epsilon = \sigma \epsilon T^4$$

meccanismo con cui
il sole trasmette energia
alla terra

σ = Costante di Stefan - Boltzmann ($5,67 \cdot 10^{-8} \text{ J/m}^2 \text{s K}^4$)

ϵ = emissività, compresa tra 0 e 1, dipende dal tipo di materiale; in particolare $\epsilon = 0$ (riflette tutto), $\epsilon = 1$ (corpo nero, assorbe tutte)

esempio: Dewar (Contenitore per liquidi criogenici)

Riduce molto conduzione, convezione e

irraggiamento.

Si hanno due pareti che agiscono da isolanti termici, tra le cui viene fatto il vuoto (abbatto conduzione e convezione), inoltre le sue pareti sono argenate (riflette molto).

esempio: Conduzione in pareti composte

λ_1 = conduttività fra ① e A

λ_2 = " " A e B

λ_3 = " " B e ②

Negli strati intermedi viene lasciata

aria, ma perché?

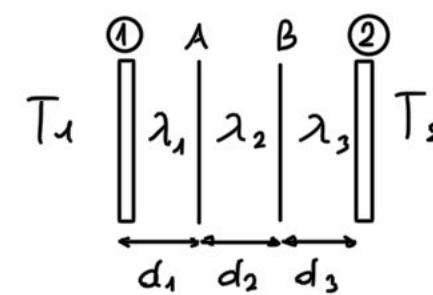
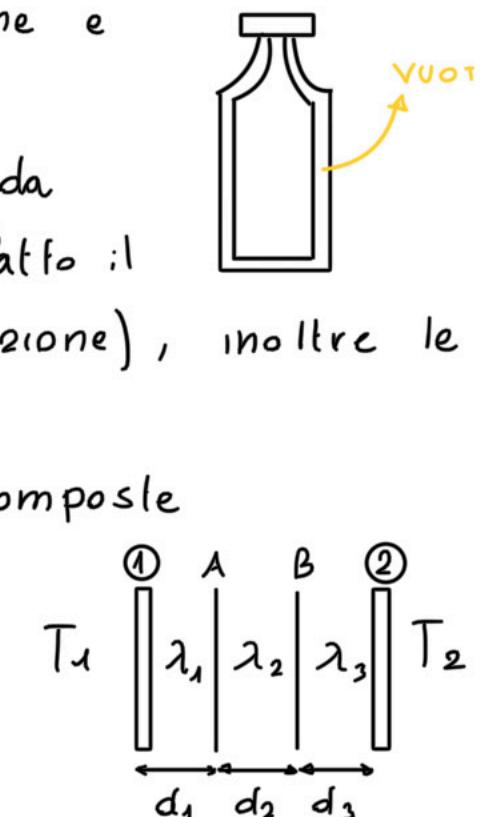
1.

$$Q_1 = \frac{\lambda_1 A \cdot (T_1 - T_A)}{d_1} \quad \text{con } A = \text{sezione della superficie}$$

2.

$$Q_2 = \frac{\lambda_2 \cdot A (T_A - T_B)}{d_2}$$

$$3. Q_3 = \frac{\lambda_3 \cdot A (T_B - T_2)}{d_3}$$



Finestra a
doppi vetri

In realtà, dato che non si hanno perdite:

$$Q_1 = Q_2 = Q_3 = Q$$

a) $T_A - T_A = \frac{d_1 Q}{\lambda_1 A}$

b) $T_A - T_B = \frac{d_2 Q}{\lambda_2 A}$

c) $T_B - T_2 = \frac{d_3 Q}{\lambda_3 A}$

Sommiamo le equazioni:

$$T_A - T_A + T_A - T_B + T_B - T_2 = \frac{d_1 Q}{\lambda_1 A} + \frac{d_2 Q}{\lambda_2 A} + \frac{d_3 Q}{\lambda_3 A}$$

$$T_1 - T_2 = \frac{Q}{A} \left(\frac{d_1}{\lambda_1} + \frac{d_2}{\lambda_2} + \frac{d_3}{\lambda_3} \right)$$

$$T_1 - T_2 = \Delta T = \frac{Q}{A} \left(\frac{d_1}{\lambda_1} + \frac{d_2}{\lambda_2} + \frac{d_3}{\lambda_3} \right)$$

$$Q = \frac{\Delta T}{\frac{1}{A} \left(\frac{d_1}{\lambda_1} + \frac{d_2}{\lambda_2} \right)}$$

analogo a

$$I = \frac{\Delta V}{R_1 + R_2 + R_3}$$

Legge di Newton

Sistemi ad alta o a bassa temperatura tendono ad uniformarsi alla temperatura dell'ambiente.

⚠ ΔT non deve essere molto grande

$$\frac{d(\Delta T)}{dt} = -A^*(\Delta T) \quad \text{con } A^* \text{ costante di unità } [s^{-1}]$$

$$\int_{\Delta T_0}^{\Delta T} \frac{d(\Delta T)}{\Delta T} = -A^* \int_0^t dt$$

$$\left[\ln \Delta T \right]_{\Delta T_0}^{\Delta T_1} = [-A^* t]_0^t$$

$$\ln \frac{\Delta T}{\Delta T_0} = -A^* t$$

$$\Delta T = \Delta T_0 e^{-A^* t}$$

Si deduce che ΔT varia esponenzialmente nel tempo diminuendo ma è governata da A^*

Dilatazione Termica

Per piccole variazioni di temperatura:

$$\Delta l = \lambda l \Delta T \quad \text{con } \lambda = \text{coefficiente di dilatazione termica (dipende dal materiale)}$$

Per corpi isotropi il

coefficiente di dilatazione cubica:

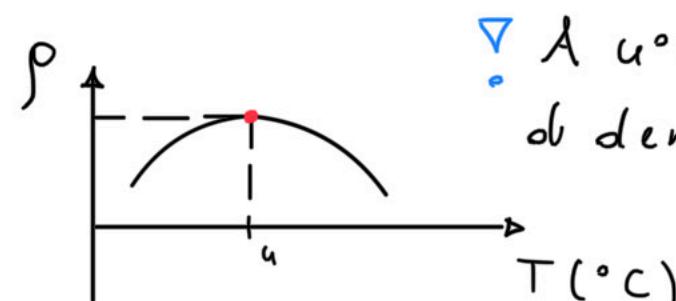
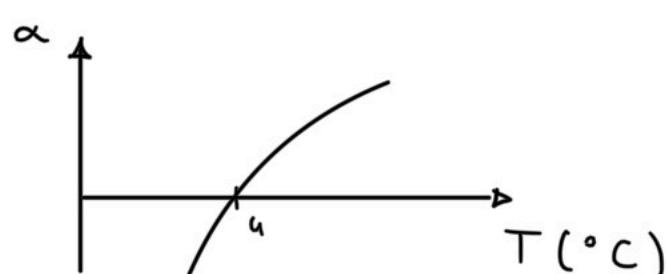
$$\alpha = 3\lambda$$

e superficiale:

$$\sigma = 2\lambda$$

! In generale all'aumentare del volume la densità diminuisce
esempio:

Acqua $\rightarrow \alpha$ e' negativo



! A $4^\circ C$ ho un max
di densità

Ovviamente se a $4^\circ C$ ho un'acqua + densa, questa andrà verso il fondo.

Gas

Piano di Clapeyron



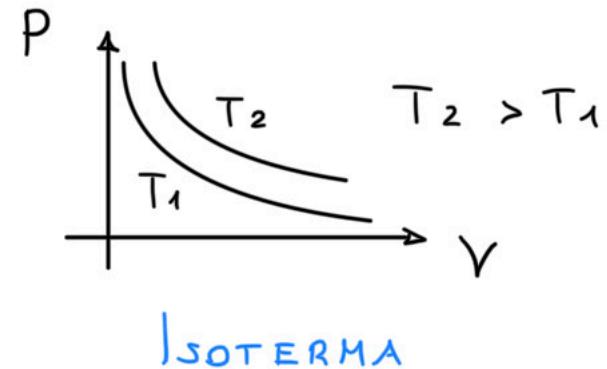
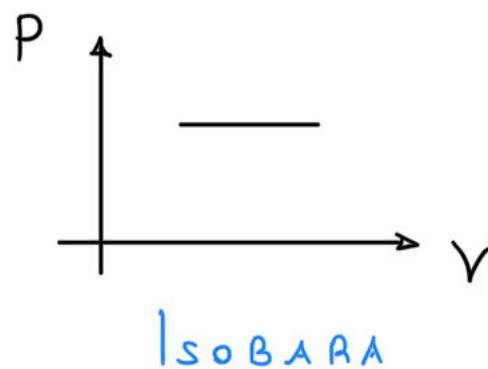
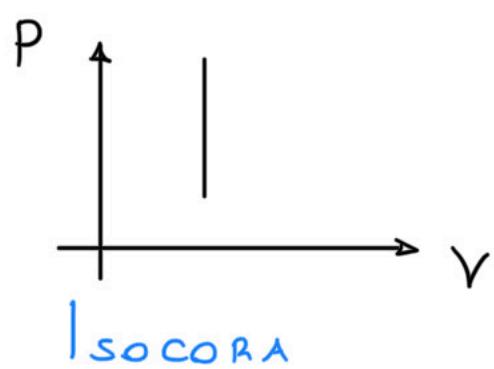
Equazione di Stato dei gas ideali

$$PV = nRT$$

Costante di Boltzmann

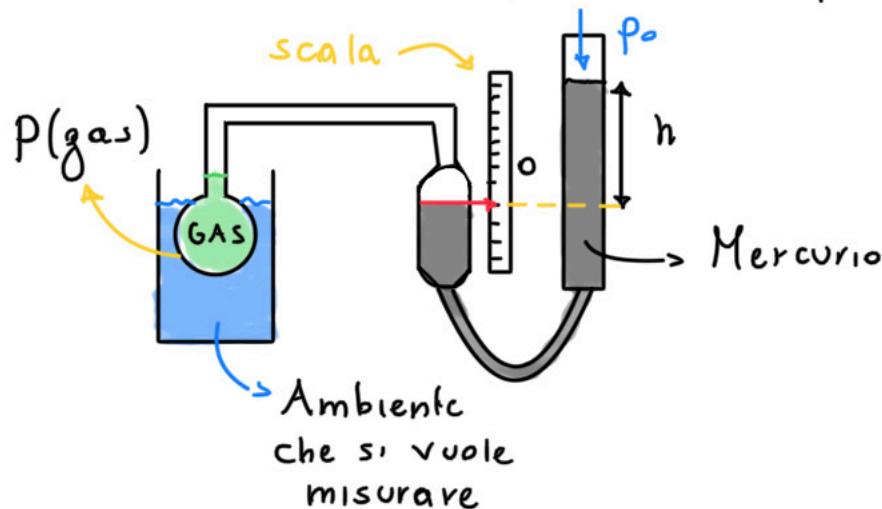
$$K_B = \frac{R}{N_A}$$

Trasformazioni:



esempio: Termometro a gas a volume costante

E' usato come riferimento per termometri (e' molto preciso)



Non e' utilizzabile al di sotto di qualche Kelvin (si liquefanno / solidificano)

$$P = P_0 - \rho g h$$

con $P \rightarrow 0$ tutti i gas hanno la stessa T

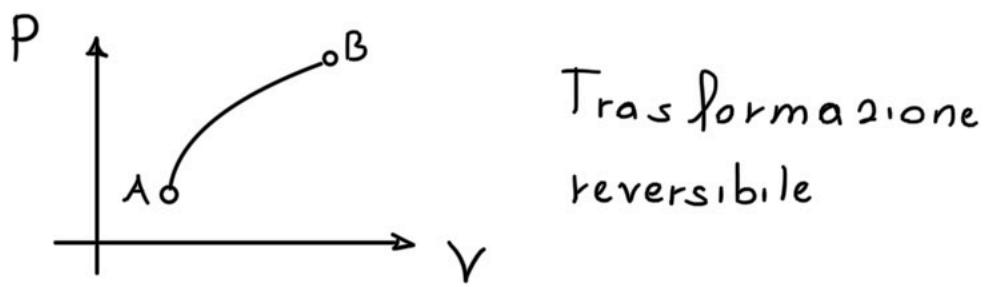
La temperatura empirica e' data da:

$$T = 273,16 \frac{P}{P_{TR}} \quad \text{con}$$

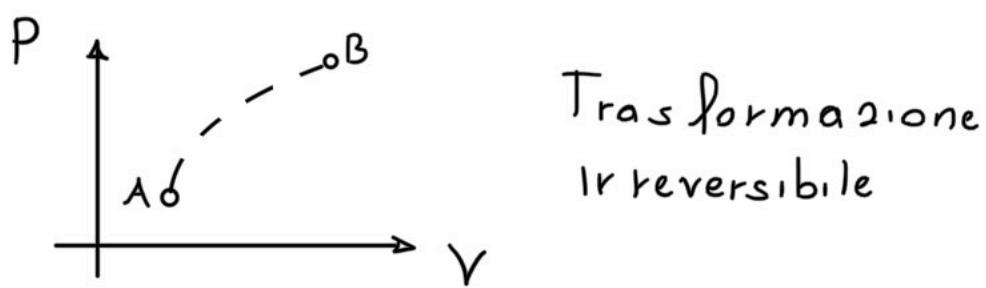
P = pressione gas

P_{TR} = pressione del bulbo quando il gas e' in equilibrio termico alla temperatura del punto triplo (T , in cui coesistono 3 fasi di aggregazione di una sostanza) del liquido del serbatoio (mercurio)

Lavoro in Termodinamica



Trasformazione
reversibile



Trasformazione
irreversibile

Scambio di Lavoro infinitesimo

$$dW = p dV$$

$$\int_A^B dW = p \int_A^B dV$$

$$W = \int p dV$$

ma $p(V)$ e' una funzione, per cui l'integrale e' noto solo se e' reversibile e se la pressione esterna e' nota:

$$W = p_0 (V_B - V_A)$$

⚠ Nell' **isocora** il lavoro e' nullo, mentre se ho una variazione:

$W > 0$ (espansione $V_B > V_A$), il gas compie lavoro

$W < 0$ (compressione $V_A > V_B$), il gas subisce lavoro

Il calore scambiato in un isocora:

$$dQ_v = n C_v dT$$



$$Q = n C_v \Delta T$$

ISOCORA

$$Q = n C_p \Delta T$$

ISOBARA

⚠ Vale sempre la Relazione di Mayer:

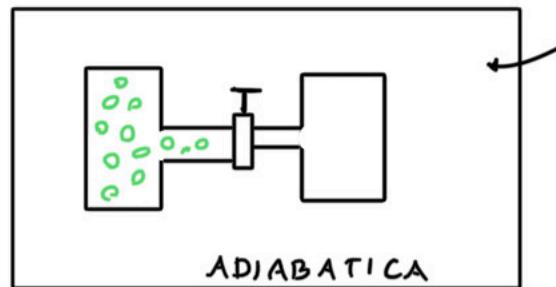
$$C_p > C_v \quad e \quad C_p = C_v + R$$

Inoltre per i gas:

$$C_v = \frac{3}{2} R, \quad C_p = \frac{5}{2} R \quad (\text{monoatomici})$$

$$C_v = \frac{5}{2} R, \quad C_p = \frac{7}{2} R \quad (\text{biatomici})$$

Espansione libera di Joule



Temperatura T

▼ Quando apro il rubinetto
il gas occupa il volume

$$Q = 0, \quad W = 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta U = Q - W = 0$$

L'energia interna dipende solo dalla temperatura

$$dU = nC_v dT$$

$$\Delta U = U_B - U_A = \int_{T_A}^{T_B} nC_v dT$$

} Per ogni trasformazione
(nel mondo dei gas)

Per 1° principio:

$$dQ = dW + dU = nC_v dT + p dV$$

$$Q = \int_{T_A}^{T_B} nC_v dT + \int_{V_A}^{V_B} p dV$$

Isobare

$$Q = n c_p (T_B - T_A)$$

$$W = p (V_B - V_A)$$

Isoferme

$$\Delta U = 0 \text{ (non si ha } \Delta T\text{)}$$

$$W = -Q$$

▼ Si ha una isoferma reversibile quando si ha scambio di calore

$$W = \int_{V_A}^{V_B} P dV = \int_A^B \frac{nRT}{V} dV$$

$$= nRT \int_A^B \frac{1}{V} dV$$

$$W = nRT \ln \frac{V_B}{V_A} \quad (e' \neq 0)$$

TRASFORMAZIONI ADIABATICHE

Sono caratterizzate da $Q = 0$, per cui:

$$W = -\Delta U = -nC_V(T_B - T_A)$$

$$= -nC_V \left(\frac{P_B V_B}{nR} - \frac{P_A V_A}{nR} \right) = -\frac{C_V}{R} (P_B V_B - P_A V_A)$$

$$W = -\frac{C_V}{R} (P_B V_B - P_A V_A)$$

espansione adiabatica di un gas ($W > 0$)

$\Delta U = -W \rightarrow \Delta U < 0$ (si ha un raffreddamento)

Adiabatiche reversibili

$$-\delta U = \delta W \rightarrow nC_V dT + pdV = 0$$

$$\cancel{nC_V dT} + \cancel{\frac{nRT}{V} dV} = 0$$

$$\frac{C_V}{T} dT = -\frac{R dV}{V}$$



$$(\gamma - 1) \frac{dV}{V} = -\frac{dT}{T}$$

$$(\gamma - 1) \cdot \int_{V_A}^{V_B} \frac{1}{V} dV = \int_{T_B}^{T_A} \frac{1}{T} dT$$

$$(y-1) \cdot \ln(V_B/V_A) = \ln(T_A/T_B)$$

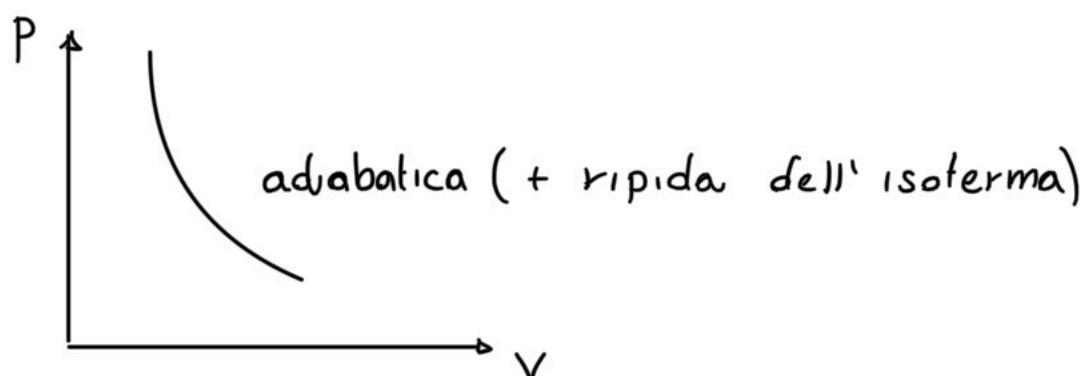
$$\ln(V_B/V_A)^{y-1} = \ln(T_A/T_B)$$

$$(V_B/V_A)^{y-1} = T_A/T_B$$

$$T_A V_A^{y-1} = T_B V_B^{y-1}$$

In generale:

$$\left\{ \begin{array}{l} TV^{y-1} = \text{cost.} \\ PV^y = \text{cost} \\ TP^{\frac{y-1}{y}} = \text{cost} \end{array} \right.$$



Trasformazioni cicliche

$$\Delta U = 0 \text{ ossia } Q = W$$

Si possono avere varie situazioni:

1. $W > 0 \rightarrow$ Lavoro prodotto, ciclo termico

2. $W < 0 \rightarrow$ Lavoro richiesto, ciclo frigorifero

$$Q_{TOT} = Q_A + Q_C \quad \text{dove } Q_A = \text{assorbito } (>0) \\ Q_C = \text{ceduto } (<0)$$

$$W_{TOT} = W_F + W_S \quad \text{dove } W_F = \text{fatto } (W > 0)$$

$$W_S = \text{subito } (W < 0)$$

Rendimento

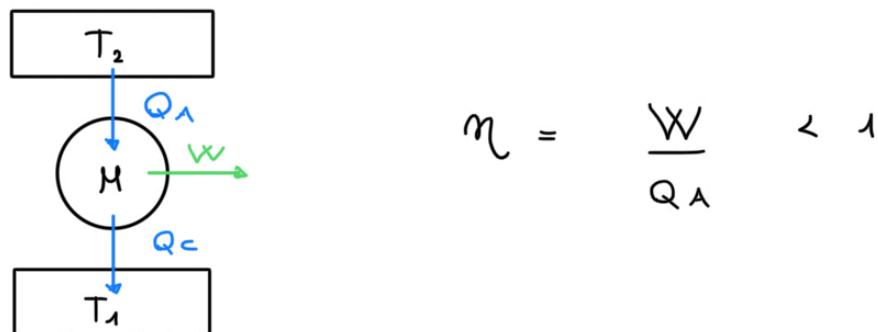
E' il rapporto tra il lavoro e il calore assorbito, ossia la frazione di calore trasformata in lavoro.

$$\eta = \frac{W}{Q_A} = \frac{Q_A + Q_C}{Q_A} = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_A}$$

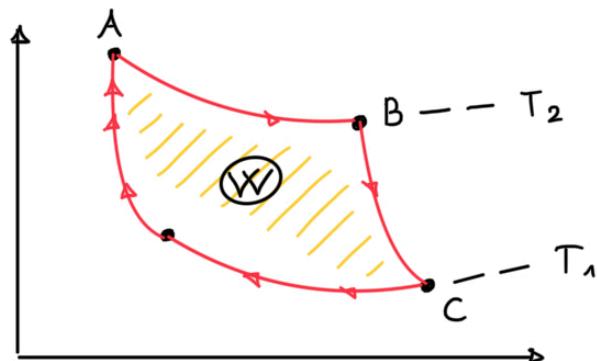
! $0 \leq \eta \leq 1$ (ossia c'e' sempre una perdita), $Q_C \neq 0$

Macchina Termica

Lavora tra due sorgenti a temperature diverse T_2 e T_1 (M e' la macchina) con $T_2 > T_1$.



Ciclo di Carnot



Isoterma AB (espansione)

$$\Delta U_{AB} = 0$$

$$Q_{AB} = W_{AB} = nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

quindi:

$$Q_{AB} = Q_{ASSORBITO}$$

! Nelle adiabatiche vale
• $T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1}$

Adiabatica BC (espansione)

$$Q_{BC} = 0$$

$$W_{BC} = -nC_V(T_1 - T_2) = nC_V(T_2 - T_1)$$

Isoterma CD (compressione)

$$W_{CD} = Q_{CD} = nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} \quad (V_D < V_C)$$

$Q_{CD} = Q_{C\text{EPUTO}}$

Adibatica DA (compressione)

$$W_{DA} = -\Delta U_{DA} = -nC_V (T_2 - T_1)$$

Rendimento

$$\eta = 1 + \frac{Q_C}{Q_A} = 1 + \frac{nRT_1 \ln \left(\frac{V_B}{V_C} \right)}{nRT_2 \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)}$$

$$= 1 - \frac{T_1 \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right)}{T_2 \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)}$$

Ma avevo che $\left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_D}{V_C} \right)^{\gamma-1}$ per adiabatica

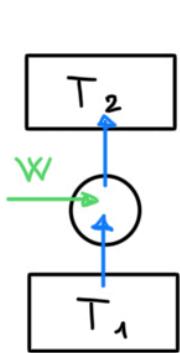
$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

con $T_1 < T_2$ per cui $\eta < 1$

Rendimento macchina di Carnot

Ciclo Frigorifero (di Carnot)

E' un ciclo di Carnot percorso in senso inverso, inoltre il lavoro qua non e' prodotto ma speso. Ossia prelevo calore dalla sorgente a T minore e la fornisco a quella più calda.



Qui si tiene conto del C.O.P. (Coeficiente di prestazionne):

$$\frac{1}{\eta} = \frac{Q_A}{|W|} = (\text{nella macchina di carnot}) = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

Teorema di Carnot

"Tutte le macchine reversibili che lavorano tra le stesse sorgenti hanno rendimento uguale"

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (\text{rendimento massimo})$$

Secondo principio della Termodinamica

"Non è possibile trasformare calore in lavoro integralmente"

⚠ In un non ciclo è possibile, ma lo stato termodinamico cambia e per tornare allo stato iniziale occorre lavoro.

Enunciati:

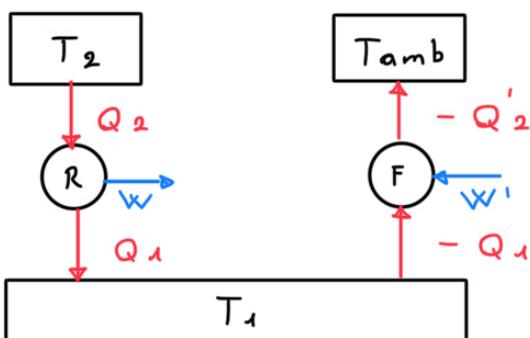
1. Kelvin - Plank

"E' impossibile realizzare un processo che abbia come unico risultato la trasformazione in lavoro del calore, fornito da una sorgente, a temperatura uniforme"

2. Claussius

"E' impossibile realizzare un processo che abbia come unico risultato il passaggio di calore da un corpo a T minore ad uno a T maggiore".

ESEMPIO: Considero una macchina termica di questo tipo, ossia un ciclo frigorifero (reversibile)



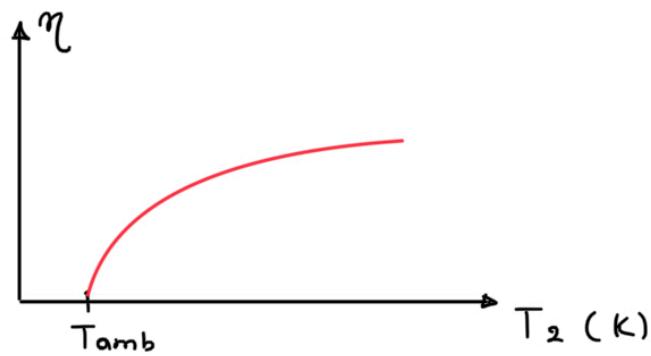
con $T_1 \ll T_{amb}$

Se faccio $R + F$:

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{W + W'}{Q_2} = \frac{Q_2 + Q_1 - Q_1 + Q_2'}{Q_2} \\ &= 1 + \frac{Q_2'}{Q_2}\end{aligned}$$

NON DIPENDE DA T_1

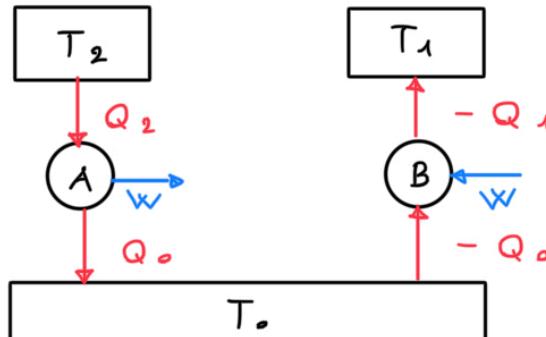
Si deduce che occorre avere $T_2 \gg T_{amb}$, ossia η aumenta proporzionalmente a T_2 .



Temperatura Termodinamica assoluta

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(T_1, T_2)$$

$A + B$ non scambia calore con sorgente T_0 ($Q_0 - Q_0$)



$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q_2}{Q_0} \cdot \frac{Q_0}{Q_1} = \frac{f(T_0, T_2)}{f(T_0, T_1)} = f(T_1, T_2)$$

$$= \frac{g(T_2)}{g(T_1)}$$

! $g(T)$ definisce la T termodinamica assoluta

$$\frac{Q_0}{Q_{PT}} = \frac{g(t)/g_{(pt)}}{\text{punto triplo}} = g(t) / 273,16$$

$$g(t) = 273,16 Q_0 / Q_{PT}$$

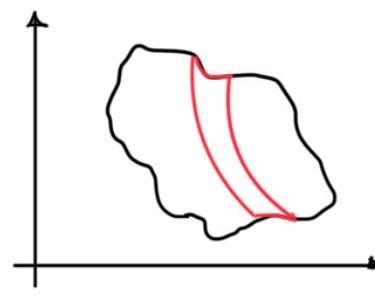
T = temperatura misurata con un termometro a gas
(Temperatura assoluta)

t = temperatura misurata con un Termometro a ciclo di Carnot (dedotta dalla misura dei calori scambiati)

Teorema di Claussius

Ciclo reversibile (casuale),
posso approssimarla con una
serie di cicli di Carnot, quindi
avrò una serie di sorgenti.

Per ogni ciclo: (ciascuna sorgente e' i)



$$\frac{Q_{2,i}}{T_{2,i}} + \frac{Q_{2,i-1}}{T_{2,i-1}} = 0 \quad \xrightarrow{\text{Somma per ogni ciclo}}$$

$$\sum_{i=1}^{2n} \left(\frac{Q_{2,i}}{T_{2,i}} + \frac{Q_{2,i-1}}{T_{2,i-1}} \right) = 0 \quad \text{con } 2n = N \text{ (n° cicli)}$$

(Claussius)

① Ciclo reversibile

$$\sum_{j=1}^{2n} \frac{Q_j}{T_j} = 0 \quad \text{e} \quad \int \frac{dQ}{dT} = 0$$

② Ciclo irreversibile

$$\sum_{j=1}^{2n} \frac{Q_j}{T_j} < 0 \quad \text{e} \quad \int \frac{dQ}{dT} < 0$$

Enunciato:

Una macchina che compie un ciclo reversibile:

$$\sum_{j=1}^N \frac{Q_j}{T_j} = 0 \quad \int \frac{dQ}{T} = 0$$

Una macchina che compie un ciclo irreversibile

$$\sum_{j=1}^N \frac{Q_j}{T_j} < 0 \quad \int \frac{dQ}{dT} < 0$$

con T = Temperatura della sorgente con cui avviene lo scambio di calore

Entropia:

Consideriamo due stati A, B e due trasformazioni reversibili da A a B. Si puo' fare un ciclo con 1 + 2 (al contrario). Usiamo il teorema di Clausius:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{①}} + \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{②}}$$

$$= \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{①}} - \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{②}} = 0$$

$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{①}} = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{②}} = \text{qualsiasi trasformazione}$$

$\xrightarrow{\text{A} \longrightarrow \text{B}}$
(reversibile)

Si ottiene che:

$\oint \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{REV}}$ non dipende dal tipo di trasformazione

Penso che questa quantita' sia uguale alla variazione di una certa funzione S:

$$\int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = S_B - S_A = \Delta S \quad (\text{FUNZIONE DISTATO ENTROPIA})$$

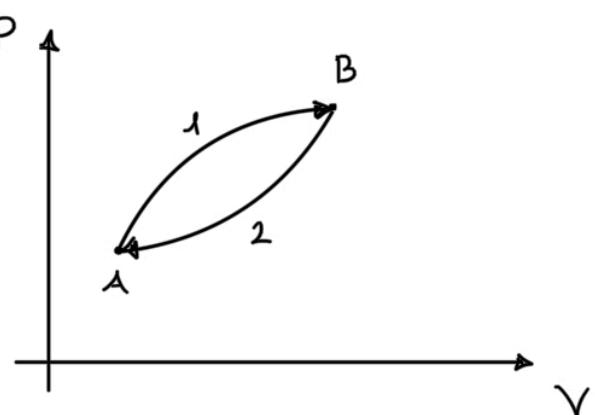
Definisco quindi (a meno di una costante):

$$\boxed{\Delta S = \int_A^B \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \quad [\text{J/K}]}$$

⚠ E' UNA QUANTITA'
⚠ ADDITIVA

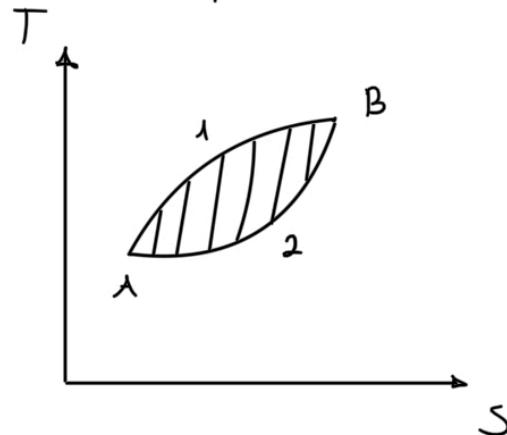
In forma infinitesima:

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$



Per trasformazione irreversibile:

Sì sceglie una possibile trasformazione reversibile tra gli stessi stati (poiché è una funzione di stato)



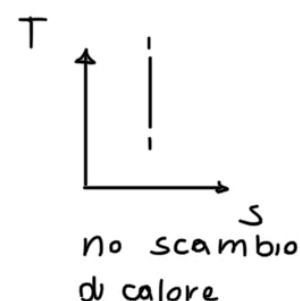
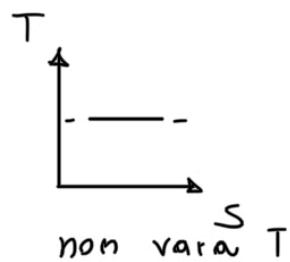
L'area sottesa è il lavoro:

Q_A (area sotto ①)

Q_C (area sotto ②)

$$W = Q_A + Q_C$$

Le trasformazioni che ci conviene usare sono l' **isoterma reversibile** e l' **adabatica reversibile**.

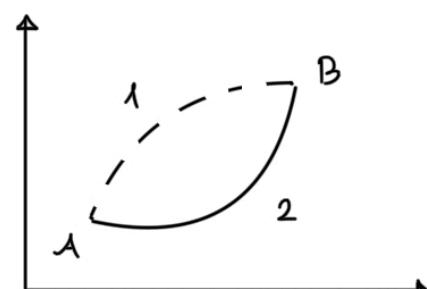


$\Delta S = 0$ in un ciclo (reversibile)

Princípio d'aumento di entropia

Prendiamo due trasformazioni $A \rightarrow B$, con ① irreversibile e ② reversibile, costruisco un ciclo:

$$\begin{aligned} \oint \frac{dQ}{T} &= \int_A^B \frac{dQ}{T} \textcircled{1} + \int_A^B \frac{dQ}{T} \textcircled{2} \\ &= \int_A^B \frac{dQ_{REV}}{T} \textcircled{1} - \int_A^B \frac{dQ_{REV}}{T} \textcircled{2} \end{aligned}$$



per clausius questa è ≥ 0 :

$$dS = \int_A^B \frac{dQ_{REV}}{T} \textcircled{2} \geq \int_A^B \frac{dQ_{IRR}}{T} \textcircled{1}$$

Cosa succede in un sistema isolato? ($Q=0$)

$$S_B - S_A \geq 0 \rightarrow S_B \geq S_A$$

L'entropia di un sistema isolato termicamente, non puo' diminuire e aumenta se la trasformazione e' irreversibile, senno' rimane costante. **PRINCIPIO DELL'AUMENTO DELL'ENTROPIA**
 $dS \geq 0$ (SISTEMA ISOLATO)

COSA SUCCIDE ALL'UNIVERSO?

$$\Delta S_u \geq \Delta S_{\text{AMB}} + \Delta S_{\text{sis}}$$

In una reversibile $\Delta S_u = 0$, per cui:

$$\Delta S_{\text{amb}} = -\Delta S_{\text{sis}}$$

In una irreversibile:

$$\Delta S_u > \Delta S_{\text{amb}} + \Delta S_{\text{sis}}$$

Per cui in un ciclo:

$$\boxed{\text{REVERSIBILE} \longrightarrow \Delta S_u = \Delta S_a = 0}$$

$$\boxed{\text{IRREVERSIBILE} \longrightarrow \Delta S_u > 0}$$

Calcolo di variazioni di entropia:

① ADIABATICHE ($dQ = 0$)

$$\Delta S_{\text{amb}} = 0 \longrightarrow \Delta S_{\text{sis}} \geq \Delta S_u \quad (\text{rev o irrev})$$

! $dQ = 0$ NON IMPLICA $\Delta S = 0$ (SE E' IRREV. SI HA $\Delta S > 0$)

② Consideriamo ΔS tra due sorgenti di calore T_1, T_2 con
 $T_1 < T_2$

$$\Delta S_1 = \oint_A^B \frac{dQ}{T_1} = \frac{1}{T_1} \oint_A^B dQ = \frac{Q}{T_1}$$

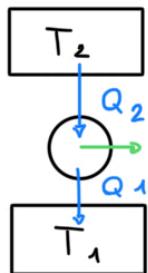
con Q = calore scambiato da T_2 a T_1

$$\Delta S_2 = -\frac{Q}{T_2}$$

$$\Delta S_u = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} = Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0$$

Inoltre la trasformazione è irreversibile.

③ Macchina Termica tra 2 sorgenti



$$\Delta S_{\text{sist}} = 0 \text{ (e' un ciclo)}$$

$$\Delta S_{\text{amb}} = \Delta S_u$$

$$\Delta S_{\text{amb}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\left(\frac{Q_2}{T_1} + \frac{Q_1}{T_2} \right)$$

$$\Delta S_{\text{amb}} \geq 0$$

Si hanno Q_1, Q_2 scambiati dal sistema e $-Q_1, -Q_2$ scambiati dall'ambiente

④ Scambio di calore tra due corpi in un contenitore isolato con m_1, c_1, T_1 e m_2, c_2, T_2 (ADIABATICO IRREVERSIBILE)

$$T_e = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} \quad \text{con } T_2 > T_1$$

$$dQ = mc dT$$

$$\Delta S = \int_i^f \frac{mc dT}{T} = mc \int_i^f \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$\Delta S_1 = m_1 c_1 \cdot \ln \frac{T_e}{T_1} > 0$$

$$\Delta S_2 = m_2 c_2 \ln \frac{T_e}{T_2} < 0$$

⑤ Cambiamento di Stato (isoterma)

$$Q = m\lambda$$

$$\Delta S = \frac{m\lambda}{T}$$

⑥ Corpo frenato da attrito

$W = -\Delta U$ con $W < 0$ e $\Delta U > 0 \rightarrow$ il corpo si scalda, il calore che si sviluppa verrà ceduto all'ambiente in seguito: $Q = W$ (dovuto al fatto che i corpi ritornano a T_{amb}) e l'energia interna torna al valore iniziale.

In realtà questo è un ciclo, per cui l'entropia aumenta nella fase di riscaldamento (scelgo una trasformazione reversibile); successivamente diminuisce quando viene ceduto calore all'ambiente (per entrambi i corpi). La variazione di entropia è quella dell'ambiente \rightarrow riceve calore $-Q$ (> 0 perché acquistato)

$$\Delta S_{amb} = - \int \frac{Q}{T_{amb}} = - \frac{Q}{T_{amb}} = \Delta S_u$$

COSTANTE

$$\text{con } W = Q \quad (W < 0) \rightarrow \Delta S_u = - \frac{W}{T_{amb}} > 0$$

⑦ Entropia di un gas ideale

$$dQ = nC_v dT + dW \quad (\text{1}^{\circ} \text{ PRINCIPIO})$$

$$\Delta S = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{rev} = \int_A^B \frac{nC_v dT}{T} + \int_A^B \frac{p dV}{T}$$

$$\text{ma } pV = nRT \rightarrow p = n \frac{RT}{V}$$

$$= \int_A^B \frac{nC_v dT}{T} + \int_A^B \frac{nR}{V} dV$$

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

si può anche scrivere che: (da eq. di stato)

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{P_B}{P_A} + nC_p \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_B}{T_A} - nR \ln \frac{P_B}{P_A}$$

Trattiamo i vari casi:

1. ISOTERMA

$$\Delta S = \underbrace{n c_v \ln \frac{T_B}{T_A}}_T + n R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Delta S = n R \ln \frac{V_B}{V_A} = - n R \ln \frac{P_A}{P_B}$$

2. ISOCORA

$$\Delta S = n c_v \ln \frac{T_B}{T_A} = n c_v \ln \frac{P_B}{P_A}$$

3. ISOBARA

$$\Delta S = n c_p \ln \frac{V_B}{V_A} = n c_v \ln \frac{T_B}{T_A}$$

Energia inutilizzabile

L'irreversibilità dei processi porta ad una degradazione dell'energia, ossia una perdita di disponibilità del lavoro.

Esempio: Espansione libera (un gas non produce lavoro e non scambia calore, perché lo isoliamo)

$W = Q = 0$ ma $V_B > V_A$, si ha che $\Delta S_{sis} = \Delta S_u$
con $\Delta S = n R \ln \frac{V_B}{V_A}$

Proviamo a collegare $A \rightarrow B$ con una isotermia reversibile, il gas per cui assorbe calore e produce lavoro

$$W_R = nRT \ln \frac{V_B}{V_A} = T \Delta S_u$$

Tuttavia questo è il lavoro ottenibile considerando una isotermia reversibile, calcolo per cui la differenza del lavoro prodotto in modo reversibile e quello effettivamente ottenuto.

$$W_R - \underbrace{W}_T = nRT \ln \frac{V_B}{V_A} = T \Delta S_u$$

$\downarrow T \text{ COSTANTE}$

Cio' e' spiegato

In un processo irreversibile in cui l'entropia dell'universo aumenta di ΔS_u , la grandezza:

$$E_{in} = T_0 \Delta S_u \quad (\text{ENERGIA INUTILIZZABILE})$$

e' la differenza tra il lavoro ottenibile se il processo fosse stato reversibile e il lavoro ottenuto effettivamente (T_0 = Temperatura più bassa tra quelle delle sorgenti)

Pompa di Calore

Macchina reversibile che lavora tra T_1 e T_2 :

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \frac{\Delta T}{T_2}$$

Se considero un rendimento piccolo, avremmo che una quantità molto piccola $(1 - \eta)Q_2$ va in lavoro, ma c'è una parte che viene ceduta alla sorgente a T_1 .

Kelvin scoprì che si poteva che con un piccolo W , si poteva far passare calore da T_1 a T_2 (se la differenza tra T_1 e T_2 era piccola) \rightarrow POMPE DI CALORE

In pratica cerco di recuperare $(1 - \eta_R)Q_2$ con un ciclo Frigorifero (assunto come reversibile).

$$T_1 = 4^\circ C \quad T_2 = 20^\circ C$$

$$\xi = \frac{Q_0}{|W|} = \frac{T_2}{T_2 - T_1} \approx 15,7$$

$$W = 0,065 Q_0$$

Il calore ceduto a T_2 sarà quindi:

$$|Q| = |W| + Q_0 = 1,065 Q_0$$

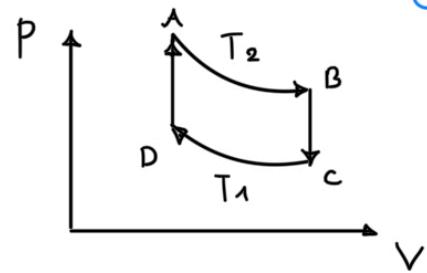
Inoltre si nota che:

$$\frac{|W|}{Q} = \eta = 0,061 \quad (\text{reversibile})$$

con Q (calore da fornire), Q_0 (calore prelevato da sorgente fredda), si scopre che il lavoro e' il $10\% Q$.

Nel riscaldamento l'energia da spendere e' Q , quindi se io inserisco il 10% di Q risparmio il 90% di Q e' l' $E_{in} \propto Q$.

Ciclo di Stirling



AB, CD = ISOTERME REVERSIBILE

BC, DA = ISOCORA REV

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} \text{ (UGUALE CARNOT)}$$