

La Termodinamica

Introduzione

La **termodinamica** nasce nel XIX secolo con l'intento di migliorare il funzionamento e il rendimento delle macchine termiche. Essa studia gli scambi energetici che avvengono fra un sistema e l'ambiente esterno. In particolare studia le trasformazioni di lavoro in calore e di calore in lavoro.

Il principio di equivalenza

Il principio di **conservazione dell'energia**, studiato in Meccanica, è valido solo in condizioni ideali.

Negli esempi reali questo non risulta valido se non si considerano, a completamento della legge, anche altre forme di energia, come quella termica, che entrano in gioco nei processi.

Ad esempio: una ruota di bicicletta messa in movimento da una forza iniziale, dovrebbe continuare a ruotare all'infinito; invece essa, a causa delle forze di attrito, rallenta fino a fermarsi, annullando l'energia meccanica posseduta.

In questo, come in tutti gli esperimenti in cui si osserva una diminuzione di energia meccanica, dovuta alla presenza di resistenze che si oppongono al moto, si ha sempre una produzione di una quantità di calore.

Un esperimento molto semplice che conferma questa osservazione è:

“Il riscaldamento dei freni e del cerchio di una bicicletta durante una brusca frenata”.

L'energia cinetica della bicicletta si è trasformata in energia termica.

Alla fine del XVIII secolo l'inglese Benjamin Thomson (1753-1814) detto il conte Rumford dimostrò che tra lavoro e calore esiste uno stretto legame. Entrambi si misurano in unità di energia, ma nessuno dei due “risiede” in un corpo. Il lavoro è una misura del flusso di energia da un sistema ad un altro. Per esempio la forza di gravità compie lavoro su una palla in caduta libera, facendone aumentare l'energia cinetica.

Allo stesso modo il calore non risiede in un corpo, ma è un flusso di energia che entra o esce dal corpo. L'energia che un corpo scambia con l'ambiente, in virtù di una differenza di temperatura, prende il nome di energia termica.

Queste osservazioni indussero il tedesco Julius Mayer (1814-1878), nel 1842 ad asserire che doveva esistere un rapporto costante fra lavoro e calore; lo stesso non riuscì però a dimostrare tale affermazione.

L'anno successivo l'inglese **James Prescott Joule** (1818-1889), riuscì a determinare sperimentalmente, per mezzo di un dispositivo, il rapporto di conversione fra lavoro e calore.

Il congegno è composto da un recipiente cilindrico, contenente una massa nota di acqua ad una temperatura nota, termicamente isolato con l'ambiente esterno.

All'interno del cilindro è posizionato un asse collegato a delle palette che possono essere messe in rotazione rispetto ad un altro insieme di palette fisse collegate alle pareti del recipiente e che agitano l'acqua in esso contenuta producendo elevate forze di attrito.

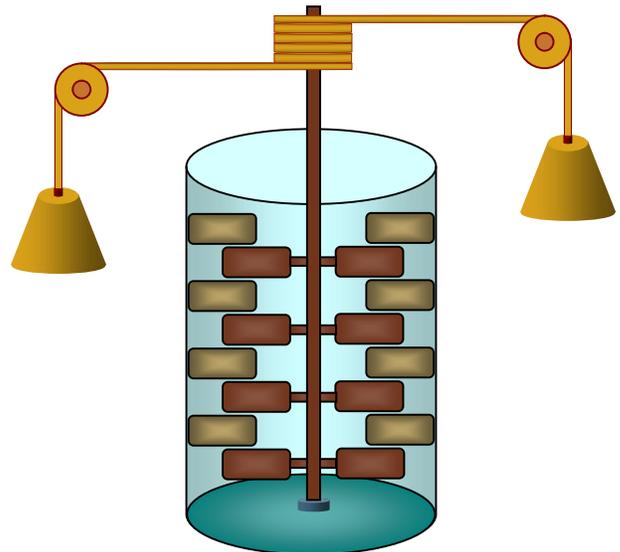
Il sistema è messo in rotazione da un congegno collegato a due masse che cadono sotto l'azione della forza di gravità.

Dopo che il sistema delle palette rotanti si ferma, a causa delle forze di attrito, si introduce nel recipiente una massa nota di ghiaccio. Misurando la parte della massa di ghiaccio che si scioglie si ottiene la misura del calore assorbito dalla sostanza introdotta.

Confrontando tale valore (maggiore) con quello ottenuto effettuando lo stesso esperimento, ma senza mettere in movimento le palette, si determina la quantità di calore prodotta dalle forze di attrito del sistema.

Ricapitolando: Le due masse, cadendo, trasformano la loro energia potenziale di posizione $E_P = m \cdot g \cdot h$ in

energia cinetica di rotazione del mulinello $E_C = \frac{1}{2} \cdot I \cdot \omega^2$, che si ferma dopo un certo intervallo di tempo;



l'energia meccanica si dissipa nell'attrito delle palette con l'acqua, trasformandosi in un'altra forma di energia che provoca un innalzamento della temperatura dell'acqua.

Poiché si è definito il calore come la causa della variazione di temperatura dei corpi si deduce che:

“L'energia meccanica si è trasformata in calore assorbito dall'acqua”.

A questo punto Joule dovette risolvere il problema del confronto fra l'energia potenziale gravitazionale $E_P = m \cdot g \cdot h$ e la quantità di calore $Q = c \cdot m \cdot \Delta T$.

Joule misurò separatamente l'energia potenziale E_P in Newton·metri e la quantità di calore Q in calorie, trovando (con diversi esperimenti effettuati con quantità differenti di masse di acqua e di energia potenziale) che il rapporto tra le due grandezze era sempre costante e pari a: $\frac{E_P}{Q} = 4,186 \frac{N \cdot m}{\text{calorie}}$

In suo onore, l'unità di misura del lavoro e dell'energia fu, poi, chiamata joule. Cioè **$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}$** .

In definitiva: $\frac{E_P}{Q} = 4,186 \frac{\text{J}}{\text{calorie}}$

Il numero 4,186 J/cal rappresenta l'**equivalente meccanico del calore**.

In pratica **$1 \text{ caloria} = 4,186 \text{ J}$** .

Oltre a quello descritto, Joule effettuò altri esperimenti, usando anche l'energia elettrica per studiare in che misura il passaggio di corrente provocasse il riscaldamento di un filo di rame (effetto Joule).

Da tutte le prove effettuate concluse che l'equivalenza fra lavoro e calore è indipendente dalla modalità con cui il lavoro viene eseguito.

La scoperta di Joule poggia le sue basi sulla teoria cinetica molecolare, che si dimostra sempre più soddisfacente per la spiegazione dei fenomeni termici.

Da questo esperimento appariva evidente che fosse il movimento a generare il calore, e che quindi la teoria del fluido calorico non potesse più reggere.

Il principio di equivalenza fra calore e lavoro divenne uno dei capisaldi della Fisica.

Trasformazioni termodinamiche

Un **termostato** è un sistema fisico capace di cedere o assorbire una qualsiasi quantità di calore senza mutare la propria temperatura. In pratica si comportano da termostati i corpi con elevata capacità termica ($C = c \cdot m$). Maggiore è la capacità termica minore è, infatti, la variazione di temperatura prodotta quando si fornisce o si sottrae calore al corpo ($C = \frac{Q}{\Delta T}$).

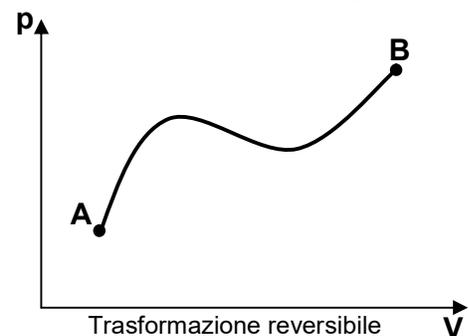
Una grande massa d'acqua, grazie anche al suo elevato calore specifico, costituisce un ottimo termostato.

Un sistema (ad esempio un gas) si dice che è in **equilibrio** quando i parametri p , V e T (pressione, Volume e Temperatura) che ne individuano lo stato sono perfettamente definiti e uniformi in tutto il sistema.

Una trasformazione termodinamica è una modificazione dello stato di un sistema che interagisce con l'ambiente esterno.

Una trasformazione è detta **reversibile** quando:

- è composta da una successione di stati di equilibrio;
- è possibile riportare il sistema allo stato iniziale attraverso la stessa successione di stati, in ordine inverso, percorsi dal sistema dallo stato iniziale A allo stato finale B.



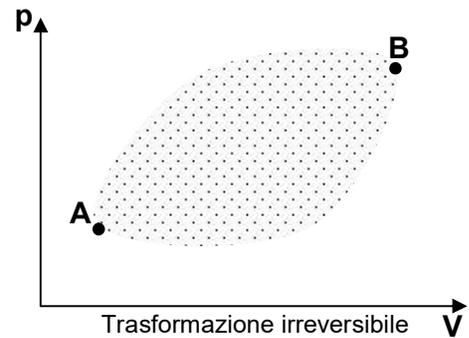
Quando ciò non è possibile si ha una trasformazione **irreversibile**.

Il grafico di una trasformazione reversibile nel piano (p,V) è rappresentata da una linea continua che può essere percorsa nei due versi.

Il grafico di una trasformazione irreversibile nel piano (p,V) è rappresentata da una zona punteggiata. Gli stati iniziale e finale, di equilibrio, sono indicati ciascuno da un punto ben definito; quelli intermedi da un insieme di punti sparpagliati che individuano un'area del piano.

Dentro quest'area le coordinate di un punto rappresentano i parametri di stato solo di una piccola porzione del sistema.

I parametri dell'intero sistema non sono invece definibili.



Consideriamo ad esempio un gas contenuto in un cilindro con pareti rigide e termicamente isolanti e con la base invece conduttrice di calore.

Il gas nello stato iniziale A si trova in equilibrio (i parametri p , V e T che ne individuano lo stato sono perfettamente definiti e uniformi in tutto il gas).

Forniamo al cilindro una quantità di calore ponendo la sua base a contatto con un termostato avente una temperatura $T_2 > T$.

Il gas assorbe il calore del termostato in maniera graduale: all'interno della massa gassosa si creano strati con temperature intermedie fra quella iniziale T e quella del termostato T_2 . Solo dopo un certo tempo tutto il gas raggiungerà la temperatura finale T_2 del termostato.



Soltanto lo stato iniziale e quello finale sono di equilibrio, mentre gli stati intermedi non lo sono, in quanto durante il riscaldamento la temperatura non è uniforme, ma varia da punto a punto. Di conseguenza anche la pressione varia da punto a punto, per cui nel piano (p, V) gli stati intermedi non possono essere rappresentati da singoli punti.

Gli stati intermedi sono tanti più lontani dalla condizione di equilibrio, quanto più marcata è la differenza di temperatura fra lo stato iniziale e quello finale.

Per ottenere quindi una trasformazione reversibile (composta da una successione di stati di equilibrio) occorre mettere il gas a contatto con una serie di termostati aventi temperature via via lievemente maggiori, e comprese fra quella iniziale T e quella finale T_2 .

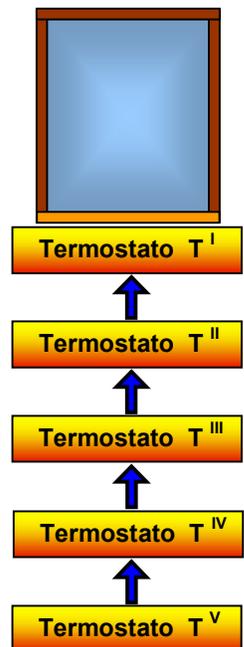
Una siffatta trasformazione si può realizzare facilmente, ponendo il cilindro in un bagno di acqua e riscaldare poi questa molto lentamente. Quanto più lento è il processo, tanto più gli stati intermedi si avvicinano a stati di equilibrio.

In una trasformazione ideale infinitamente lenta, la temperatura assume in ogni istante lo stesso valore in ogni punto del gas.

In generale quindi, le trasformazioni "lente" possono essere considerate approssimativamente reversibili, mentre quelle "rapide" sono sicuramente irreversibili.

Le trasformazioni che avvengono spontaneamente in natura sono irreversibili.

Sono irreversibili tutti i processi nei quali intervengono forze di attrito. Queste forze sono caratterizzate da un'irreversibilità intrinseca, in quanto, invertendo il verso del moto, non è possibile cambiare il segno del lavoro da esse compiuto. In pratica l'energia dissipata per attrito non può essere più recuperata.



Lavoro in una trasformazione isobara

Consideriamo un gas contenuto in un cilindro con pareti rigide e termicamente isolanti, chiuso superiormente da un pistone mobile privo di attrito e avente la base invece conduttrice di calore.

Il gas nello stato iniziale A si trova in equilibrio; la pressione del gas inoltre uguaglia la pressione atmosferica esterna.

Per effettuare una trasformazione reversibile mettiamo il gas a contatto con una serie di termostati aventi temperature via via lievemente maggiori, e comprese fra quella iniziale T_1 e quella finale T_2 .

A causa dell'aumento dell'energia cinetica interna del gas, il pistone mobile di area S , vincendo la pressione atmosferica p_{Atm} , si solleva lentamente di un tratto h .

Quindi il volume del gas aumenterà di un valore $\Delta V = V_B - V_A = S \cdot h$.

Pertanto il gas, esercitando sul pistone una forza costante $F = p \cdot S$ (la superficie S e la pressione si mantengono costanti durante tutta la trasformazione), produce uno spostamento h del pistone, nella direzione della forza.

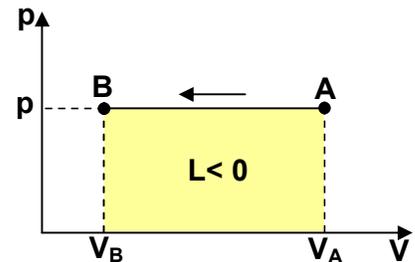
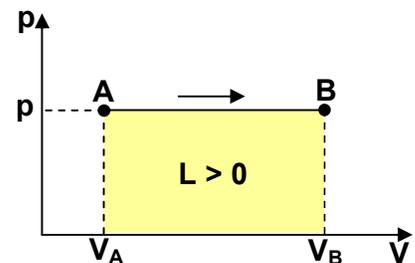
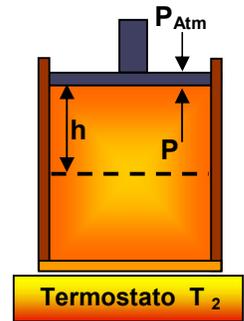
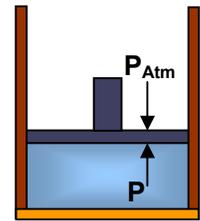
In definitiva il gas compie un lavoro:

$$L = F \cdot h ; \quad L = p \cdot S \cdot h ; \quad \boxed{L = p \cdot (V_B - V_A)}$$

In questo caso, trattandosi di un'espansione ($V_B > V_A$ e quindi $V_B - V_A > 0$), il lavoro è positivo.

La formula ottenuta per il calcolo del lavoro in una trasformazione isobara $L = p \cdot (V_B - V_A)$ rappresenta graficamente nel piano (p, V) l'area del rettangolo di base $V_B - V_A$ ed altezza p .

Quando invece, a seguito di una diminuzione di temperatura, il gas viene compresso ($V_B < V_A$ e quindi $V_B - V_A < 0$), il lavoro è negativo.



Il lavoro in una trasformazione isobara reversibile di un gas perfetto si ottiene anche con la formula:

$$\boxed{L = n \cdot R \cdot (T_B - T_A)}$$

Dimostrazione

Utilizzando l'equazione di stato: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$, si ha che il lavoro è:

$$L = p \cdot (V_B - V_A) = p \cdot V_B - p \cdot V_A = n \cdot R \cdot T_B - n \cdot R \cdot T_A = n \cdot R \cdot (T_B - T_A) .$$

Lavoro in una trasformazione non isobara

Se in una data trasformazione invece, la pressione non si mantiene costante, si può pensare di suddividere la trasformazione in una serie di trasformazioni infinitesime, in ciascuna delle quali la pressione p si può ritenere costante. Chiamando ΔV la variazione infinitesima di volume, e ΔL il lavoro infinitesimo, si ha: $\Delta L = p \cdot \Delta V$.

Il lavoro totale L compiuto durante l'intera trasformazione è data dalla somma di tutti i lavori infinitesimi ΔL .

Cioè: $L = \Delta L = p \cdot \Delta V$.

Il calcolo del lavoro di una trasformazione non isobara è tanto più preciso, quanto più piccola è l'ampiezza ΔV degli intervalli in cui è suddivisa la variazione totale del volume.

Pertanto facendo tendere a zero questa ampiezza ΔV , il lavoro diventa uguale all'area del trapezoide ABV_BV_A .

Introducendo il concetto di integrale si ha:

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

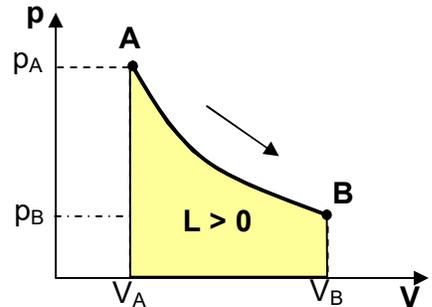
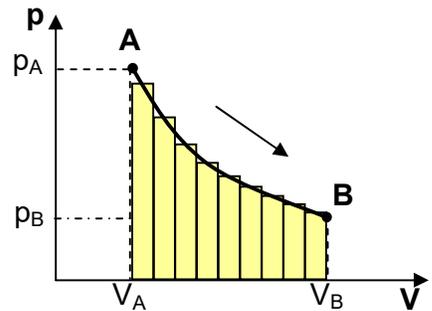
Il lavoro compiuto è positivo se la curva che rappresenta la trasformazione nel piano (p, V) è percorsa da sinistra verso destra, cioè se si ha un aumento di volume (espansione).

Il lavoro compiuto è negativo se la curva che rappresenta la trasformazione nel piano (p, V) è percorsa da destra verso sinistra, cioè se si ha una diminuzione di volume (compressione).

In definitiva:

“Il lavoro compiuto da un gas in una trasformazione reversibile è sempre dato dall'area sottesa dalla curva che rappresenta la trasformazione nel piano (p, V) ”.

Il lavoro dipende non solo dallo stato iniziale e da quello finale, ma anche da quelli intermedi, cioè dalla particolare trasformazione seguita.



Lavoro in una trasformazione isoterma di un gas perfetto

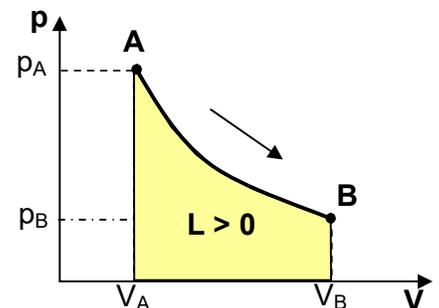
Il calcolo del lavoro in una trasformazione isoterma reversibile di un gas perfetto è effettuato utilizzando la formula:

$$L = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} \quad \text{oppure} \quad L = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{p_A}{p_B}$$

Dimostrazione

La dimostrazione fa uso del calcolo integrale.

$$\begin{aligned} L &= \int_A^B p dV = \int_A^B \frac{n \cdot R \cdot T}{V} dV = n \cdot R \cdot T \cdot \int_A^B \frac{1}{V} dV = \\ &= n \cdot R \cdot T \cdot [\ln V]_A^B = n \cdot R \cdot T \cdot [\ln V_B - \ln V_A] = \\ &= n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} \end{aligned}$$

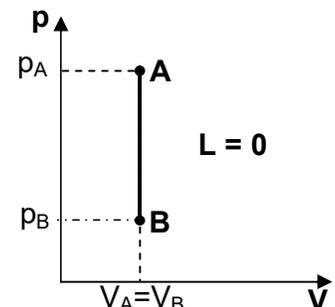


Lavoro in una trasformazione isocora di un gas perfetto

Il lavoro in una trasformazione isocora reversibile è nullo: $L = 0$.

Dimostrazione

Infatti essendo il volume costante: $V_B = V_A \Rightarrow V_B - V_A = 0 \Rightarrow$
 $L = p \cdot (V_B - V_A) = p \cdot 0 = 0$



Lavoro in una trasformazione ciclica

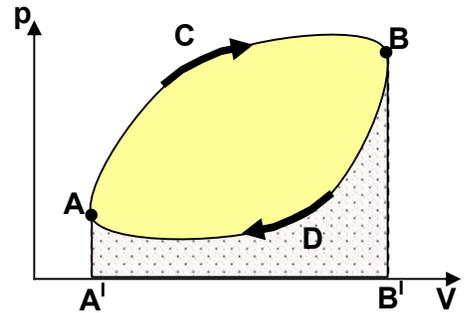
Una trasformazione ciclica è una trasformazione in cui lo stato finale coincide con lo stato iniziale.

Il lavoro in una trasformazione ciclica reversibile è rappresentato nel piano (p, V) dall'area compresa entro la curva che definisce la trasformazione.

Il lavoro è data dalla somma algebrica delle due trasformazioni

ACB e BDA. Cioè: $L = L_{ACB} - L_{BDA}$.

Graficamente è data dalla differenza delle due aree: $ACBB'A'$ e $BDAA'B'$.



Principio zero della termodinamica

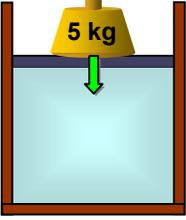
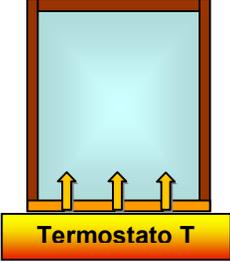
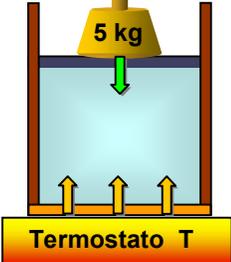
Se due corpi sono ciascuno in equilibrio termico con un terzo corpo, allora sono in equilibrio termico tra loro.

Sebbene questa affermazione sembri ovvia da non valer la pena di elevarla a rango di principio fisico, tuttavia essa gioca un ruolo fondamentale nella termodinamica perché è alla base della definizione di temperatura. Due oggetti in equilibrio termico hanno la stessa temperatura. D'altra parte, se due oggetti non sono in equilibrio termico allora hanno temperature differenti.

Primo principio della termodinamica

Un sistema termodinamico è un qualsiasi corpo o insieme di corpi il cui comportamento può essere studiato dal punto di vista degli scambi di lavoro e di calore sia fra le diverse parti del sistema, che fra queste e altri corpi che non appartengono al sistema ma costituiscono l'ambiente che lo circonda.

Il calore ed il lavoro sono i protagonisti di questo scambio, che modificano l'energia interna del STD.

L'energia interna di un STD può essere modificata con diverse modalità:		
compiendo lavoro su di esso mediante una forza.	somministrando a esso calore, ponendolo a contatto con un corpo a temperatura maggiore.	compiendo lavoro su di esso mediante una forza e somministrando a esso calore, ponendolo a contatto con un corpo a temperatura maggiore.
 <p style="text-align: center;">$\Delta U = L$</p>	 <p style="text-align: center;">$\Delta U = Q$</p>	 <p style="text-align: center;">$\Delta U = Q - L$</p>

L'ultima modalità $\Delta U = Q - L$, logicamente, può essere effettuata in infinite diverse combinazioni di quantità di lavoro e di calore impiegati. Sperimentalmente si trova che queste infinite modalità hanno tutte lo stesso valore costante: $Q_1 - L_1 = Q_2 - L_2 = \dots = Q_n - L_n = \text{costante}$.

Mentre Q e L , separatamente, dipendono dalla particolare trasformazione seguita, la differenza $Q - L$ non dipende dalla trasformazione seguita, ma soltanto dallo stato iniziale e finale del sistema.

Tale differenza $\Delta U = Q - L$ è detta **energia totale** del STD. Poiché nelle trasformazioni termodinamiche non c'è, in genere, alcuna variazione delle energie macroscopiche esterne, la quantità $\Delta U = Q - L$ può essere considerata come la variazione dell'energia microscopica interna del STD.

L'espressione $\Delta U = Q - L$ rappresenta il 1° Principio della termodinamica. Essa dice che:

In un sistema termodinamico, qualunque sia la trasformazione che esso subisce, la variazione dell'energia interna ΔU è uguale alla somma algebrica del calore Q che il sistema assorbe dall'esterno e del lavoro L che il sistema compie verso l'ambiente esterno.

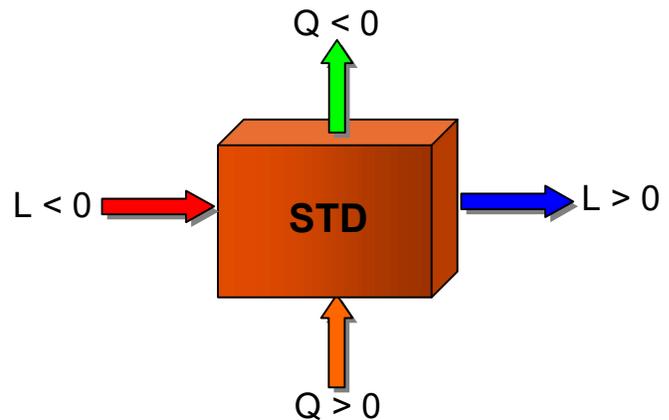
I segni positivo e negativo sono dati dal seguente schema:

Il calore che il STD riceve dall'ambiente esterno è positivo.

Il calore che il STD cede all'ambiente esterno è negativo.

Il lavoro che il STD effettua sull'ambiente esterno è positivo (espansione).

Il lavoro che il STD subisce dall'ambiente esterno è negativo (compressione).



La legge può essere riscritta nella forma: $Q = \Delta U + L$ ed interpretata nel seguente modo:

In un scambio energetico fra un sistema termodinamico e l'ambiente esterno, una parte del calore Q che viene scambiata viene trasformata in energia interna U e una parte in lavoro L .

Lavoro in una trasformazione adiabatica

Una trasformazione adiabatica è una trasformazione in cui non c'è scambio di calore fra il sistema e l'ambiente esterno. In essa possono variare tutte e tre le variabili termodinamiche: pressione volume e temperatura.

Per una trasformazione adiabatica, il primo principio della termodinamica $\Delta U = Q - L$, essendo $Q = 0$, diventa: $L = -\Delta U$.

Appare strano il fatto che, non essendoci la possibilità di assorbire o cedere calore, si possa comunque compiere lavoro.

Il lavoro viene prodotto a spesa della variazione di energia interna del corpo. L'energia interna del corpo rappresenta il serbatoio energetico del corpo.

Facendo uso del calcolo infinitesimale si ricava la relazione che lega tra loro i parametri di stato di una data quantità di gas perfetto durante una trasformazione adiabatica reversibile.

Tale relazione, chiamata anche **equazione di Poisson** è: $p \cdot V^\gamma = \text{costante}$.

Dove γ è il rapporto fra i calori specifici a pressione costante e volume costante:

$$\gamma = \frac{C_{mP}}{C_{mV}} = \begin{cases} 1,67 & \text{per un gas monoatomico} \\ 1,40 & \text{per un gas biatomico} \\ 1,29 & \text{per un gas di tre o più atomi} \end{cases}$$

Valgono anche le seguenti altre due leggi:

$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{costante}$$

e

$$T \cdot p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{costante}$$

Dimostrazione

Dall'equazione di stato $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$, si ha: $p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$.

Sostituendo tale espressione nell'equazione di Poisson, si ha:

$$p \cdot V^\gamma = \text{cost}, \quad \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot V^\gamma = \text{cost}, \quad \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot V^\gamma = \text{cost}, \quad n \cdot R \cdot T \cdot V^{\gamma-1} = \text{cost}, \quad T \cdot V^{\gamma-1} = \frac{\text{cost}}{n \cdot R}$$

Ed essendo il rapporto $\frac{\text{cost}}{n \cdot R}$ un numero costante $\Rightarrow T \cdot V^{\gamma-1} = \text{costante}$.

Nel piano di Clapeyron (p, V), una trasformazione adiabatica decresce più rapidamente di una curva isoterma.

Dimostrazione

Infatti, una trasformazione adiabatica, in una espansione che va da un punto A, caratterizzato da una temperatura T_A , ad un punto B, caratterizzato da una temperatura T_B inferiore (in una espansione l'energia interna diminuisce come pure la temperatura), deve prima incontrare l'isoterma a temperatura T_A e poi l'isoterma temperatura T_B . La sua pendenza deve essere per forza maggiore delle due isoterme.

Il lavoro L compiuto da una trasformazione adiabatica coincide con la variazione di energia interna cambiata di segno $L = -\Delta U$.

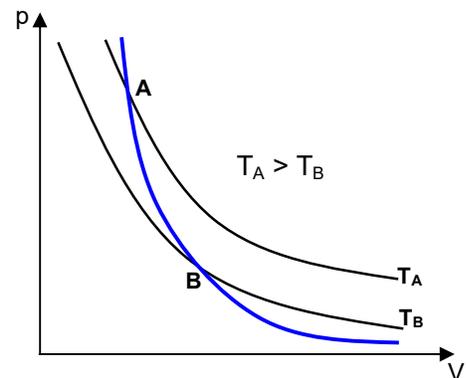
Se n è il numero dei moli del gas perfetto e C_{mV} il suo calore molare a volume costante, a una variazione di temperatura dal valore T_A al valore T_B corrisponde una variazione di energia interna:

$$\Delta U = n \cdot C_{mV} \cdot (T_B - T_A).$$

Pertanto il lavoro in una trasformazione adiabatica è: $L = -\Delta U = -n \cdot C_{mV} \cdot (T_B - T_A)$.

Facendo uso dell'equazione di stato $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

Il lavoro può essere espresso anche nella forma: $L = \frac{p_B \cdot V_B - p_A \cdot V_A}{1 - \gamma}$.



Applicazione del primo principio della termodinamica ad una trasformazione adiabatica

In una trasformazione adiabatica non c'è scambio di calore fra il sistema e l'ambiente esterno.

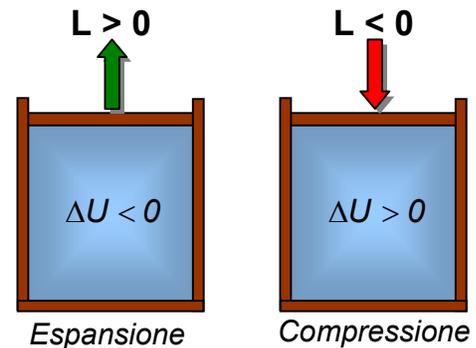
Il I° principio della termodinamica $\Delta U = Q - L$,

essendo $Q = 0$, diventa: $\Delta U = -L$

In una trasformazione adiabatica è possibile soltanto effettuare una compressione o una espansione.

Se il STD subisce un lavoro dall'ambiente esterno ($L < 0$ = compressione), l'energia interna U aumenta.

Se il STD compie un lavoro verso l'ambiente esterno ($L > 0$ = espansione), l'energia interna U diminuisce.

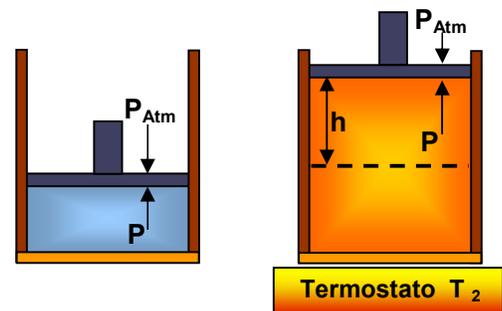


Applicazione del primo principio della termodinamica ad una trasformazione isobara

In una trasformazione isobara la pressione resta costante.

Il calore fornito al sistema serve per aumentare l'energia interna e per compiere lavoro verso l'esterno $Q = \Delta U + L$,

essendo $L = p \cdot \Delta V$, il I° principio della termodinamica diventa: $Q = \Delta U + p \cdot \Delta V$



Applicazione del primo principio della termodinamica ad una trasformazione isocora

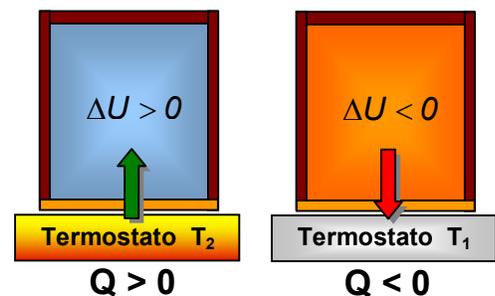
In una trasformazione isocora il volume resta costante.

Il I° principio della termodinamica $\Delta U = Q - L$,

essendo $L = 0$, diventa: $\Delta U = Q$

Se il STD riceve calore ($Q > 0$), l'energia interna aumenta.

Se il STD cede calore ($Q < 0$), l'energia interna diminuisce.



Applicazione del primo principio della termodinamica ad una trasformazione isoterma

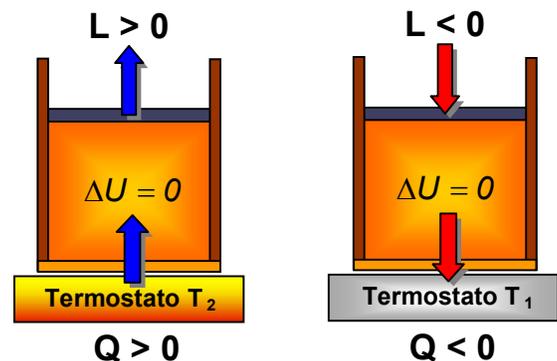
In una trasformazione isoterma la temperatura resta costante.

Il I° principio della termodinamica $\Delta U = Q - L$,

essendo $\Delta U = 0$, diventa: $Q = L$

Il calore fornito ($Q > 0$) al STD dall'ambiente esterno serve per compiere un lavoro verso l'ambiente esterno, espansione ($L > 0$).

Il lavoro subito, compressione ($L < 0$), dal STD dall'ambiente esterno serve a riscaldare l'ambiente esterno ($Q < 0$).



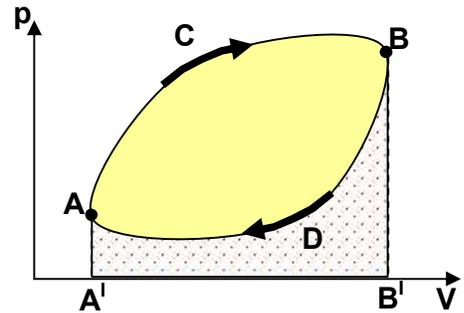
Applicazione del primo principio della termodinamica ad una trasformazione ciclica

Una trasformazione ciclica è una trasformazione in cui lo stato finale coincide con lo stato iniziale.

$$\text{Pertanto } \Delta U = U_f - U_i = U_A - U_A = 0$$

Il I° principio della termodinamica $\Delta U = Q - L$,

essendo $\Delta U = 0$, diventa: $Q = L$



Moto perpetuo

Sin dall'inizio della rivoluzione industriale inventori di d'ogni tipo cercarono di progettare e costruire un dispositivo capace di restare in movimento per sempre, cioè una macchina in moto perpetuo.

Il I° principio della termodinamica implica l'impossibilità tecnica e concettuale del cosiddetto moto perpetuo di I° specie (con questo termine si intende un processo capace di generare lavoro continuativo senza spendere una equivalente quantità di energia).

Dimostrazione

Un sistema, per sviluppare lavoro continuativo, deve operare ciclicamente. Ma in un qualsiasi ciclo $\Delta U = 0$. Pertanto per il I° principio della termodinamica si ha: $Q = L$. D'altra parte, se non si fornisce una certa quantità di energia termica, cioè se $Q = 0$, conseguentemente anche $L = Q = 0$.

Energia interna

Calore e temperatura sono due grandezze fisiche diverse. **Il calore è un flusso di energia**, mentre la temperatura è un proprietà macroscopica dei corpi.

Due corpi possono avere la stessa temperatura e tuttavia essere in grado di trasferire quantità di calore molto diverse ad un terzo oggetto.

Per esempio, due masse d'acqua assai differenti, come quella che riempie una piscina e quella contenuta in un bicchiere, pur essendo alla stessa temperatura, sono in grado di fondere quantità di ghiaccio ben diverse (capacità termiche differenti).

Un altro esempio è dato da una candela e da un pezzo di legno che brucia. Con il pezzo di legno che brucia riusciamo a portare in ebollizione una pentola di acqua; ciò non lo riusciamo a fare con la candela.

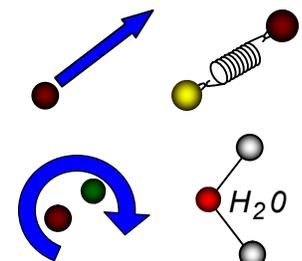
Questo è spiegato dal fatto che a livello microscopico, la temperatura è proporzionale all'energia cinetica

media delle molecole $E_C = \frac{3}{2}kT$.

Nella piscina e nel bicchiere ogni molecola ha mediamente la stessa energia delle altre, ma nella piscina, evidentemente, vi è un numero maggiore di molecole d'acqua e quindi è immagazzinata un'energia totale maggiore che nel bicchiere. Poiché il calore è un flusso di energia, la quantità di energia che può fluire da un corpo sia tanto maggiore quanto più grande è la quantità di energia in esso immagazzinata.

Precisando il termine di energia interna di un corpo, ricordiamo che contribuiscono al suo calcolo, oltre i moti incessanti di **traslazione** delle molecole, anche i moti di **rotazione** delle molecole attorno ad un centro comune, i moti di **vibrazione** con cui essi oscillano come se fossero legate fra loro mediante molle e l'**energia** immagazzinata nei **legami molecolari**.

Pertanto **l'energia interna di un corpo è la somma dell'energia di traslazione, l'energia di rotazione, l'energia di vibrazione e l'energia dovuta ai legami molecolari.**



L'energia interna di un corpo, in un determinato istante, è funzione solo dello stato del sistema in tale istante, cioè non dipende dalle trasformazioni che esso può aver subito prima; ciò equivale a dire che **l'energia interna è una funzione di stato.**

L'energia interna è una funzione delle tre variabili: pressione, volume e temperatura, cioè: $U = f(p, V, T)$

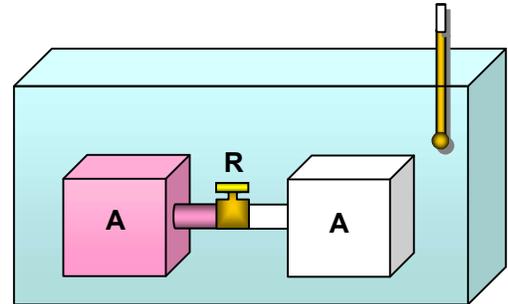
Energia interna di un gas perfetto

Per esprimere in forma esplicita la dipendenza dell'energia interna di un gas perfetto dalle variabili di stato p , V , T , **Joule** effettuò il seguente esperimento noto con il nome di **espansione libera**.

Due recipienti **A** e **B** conduttori di calore, comunicanti mediante un rubinetto **R**, sono posti in un calorimetro, contenente acqua, isolato con l'ambiente esterno. Nel recipiente **A** si trova un gas alla pressione iniziale p , mentre il recipiente **B** è sotto vuoto. Tutto il sistema è in equilibrio termico a una temperatura T .

Aperto il rubinetto **R**, il gas si espande nel recipiente **B** fino a raggiungere un nuovo valore di equilibrio p' .

Attraverso il termometro inserito nel calorimetro si rileva che, con buona approssimazione, non vi sono scambi termici fra il liquido del calorimetro e il gas, cioè la temperatura è rimasta costante.



Poiché non è stato sottratto o fornito calore si ha $Q = 0$. Inoltre il gas ha sempre esercitato

Inoltre, poiché il gas ha sempre esercitato una pressione su pareti immobili, non è stato eseguito alcun lavoro meccanico, quindi è anche $L = 0$.

Alla fine dell'esperienza è mutata sia la pressione, sia il volume occupato dal gas.

Infatti il gas si trova a una pressione $p' < p$ e a un volume finale $V_A + V_B > V_A$,

Applicando il primo principio si ha: $0 = 0 + \Delta U$, cioè $\Delta U = 0$.

e quindi l'energia interna del gas nello stato finale è uguale a quella nello stato iniziale, cioè: $U_f = U_i$.

Si conclude pertanto che, nonostante siano mutati il volume e la pressione del gas (ma non la temperatura), l'energia interna è rimasta costante. Essa perciò non è funzione delle variabili di stato p e V , ma dipende solo dalla temperatura T . Cioè $U = U(T) + \text{costante}$.

Stabilito che l'energia interna è funzione della sola temperatura, per determinare la sua variazione quando il gas passa da uno stato a un altro a differente temperatura, basta prendere in esame una particolare trasformazione. Il risultato che così si trova vale naturalmente per qualsiasi altra trasformazione, in quanto essendo ΔU una funzione di stato, il suo valore non dipende dalla trasformazione seguita.

La trasformazione più comoda per il calcolo dell'energia è quella a volume costante per la quale è $L = 0$.

Indicando con m la massa di gas, con c_v il calore specifico a volume costante e con ΔT la variazione di temperatura si ha che la quantità di calore Q che il gas assorbe per aumentare la sua temperatura di ΔT è: $Q = m \cdot c_v \cdot \Delta T$.

Per il 1° principio della termodinamica, essendo $L = 0$ (isocora), si ha: $\Delta U = Q$, cioè: $\Delta U = m \cdot c_v \cdot \Delta T$.

Se n è il numero di moli contenute nella massa m , e M è la massa di una mole di gas, risulta: $m = n \cdot M$.

Introducendo il **calore molare a volume costante** $C_{mV} = M \cdot c_v$ (capacità termica a volume costante di una mole della sostanza) si ottiene: $\Delta U = m \cdot c_v \cdot \Delta T = n \cdot (M \cdot c_v) \cdot \Delta T = n \cdot C_{mV} \cdot \Delta T$.

Pertanto:

$$\Delta U = n \cdot C_{mV} \cdot \Delta T$$

Tale formula permette di calcolare la variazione di energia interna di un gas perfetto in una trasformazione di qualsiasi tipo (non solo isocora), che comporti una variazione di temperatura.

Relazioni tra i calori specifici dei gas perfetti

Il calore specifico di un gas dipende dalle condizioni nelle quali esso assorbe o cede calore.

Un gas contenuto in un recipiente a forma di cilindro, munito di stantuffo, può essere riscaldato a volume costante mantenendo fermo lo stantuffo, oppure a pressione costante, lasciando lo stantuffo libero di salire.

Nel caso di riscaldamento a volume costante, essendo il lavoro di sollevamento nullo, per il 1° principio della termodinamica, il calore Q ad esso fornito viene utilizzato unicamente per aumentare la sua energia interna $Q = \Delta U$, e conseguentemente per aumentare di ΔT la sua temperatura.

Nel caso di riscaldamento a pressione costante, una parte del calore viene utilizzato per compiere il lavoro di espansione. Pertanto per produrre lo stesso aumento ΔT di temperatura è necessario fornire al gas una quantità maggiore di calore. Da ciò si deduce che: $C_p > C_v$.

Consideriamo n moli di un gas perfetto e riscaldiamolo a pressione costante p , in modo da ottenere un incremento ΔV del suo volume e un incremento ΔT della sua temperatura.

Per il 1° principio della termodinamica si ha: $Q = \Delta U + L$.

Sostituendo in essa le espressioni: $Q = n \cdot C_{mp} \cdot \Delta T$, $\Delta U = n \cdot C_{mv} \cdot \Delta T$, $L = p \cdot \Delta V$ (isobara)

si ha: $n \cdot C_{mp} \cdot \Delta T = n \cdot C_{mv} \cdot \Delta T + p \cdot \Delta V$;

Sostituendo l'equazione di stato dei gas perfetti: $p \cdot \Delta V = n \cdot R \cdot \Delta T$ si ottiene:

$n \cdot C_{mp} \cdot \Delta T = n \cdot C_{mv} \cdot \Delta T + n \cdot R \cdot \Delta T$ dividendo per $n \cdot \Delta T$ si ricava la **Relazione di Mayer** $C_{mp} = C_{mv} + R$

Confrontando la formula di Clausius $p \cdot V = \frac{1}{3} N \cdot m \cdot \bar{v}^2$ con l'equazione di stato dei gas $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ si ha:

$\frac{1}{3} N \cdot m \cdot \bar{v}^2 = n \cdot R \cdot T$. Ricordando che una mole di gas $n = \frac{N}{N_A}$ si ha: $\frac{1}{3} N \cdot m \cdot \bar{v}^2 = \frac{N}{N_A} \cdot R \cdot T$.

Dividendo per N si ottiene: $\frac{1}{3} m \cdot \bar{v}^2 = \frac{1}{N_A} \cdot R \cdot T$ moltiplicando poi per $\frac{3}{2}$ si ha: $\frac{1}{2} m \cdot \bar{v}^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N_A} \cdot T$.

Ponendo $K = \frac{R}{N_A} = \frac{8,314 \text{ J}/(\text{mol K})}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ Particelle./mol}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ detta **costante di Boltzmann** si ottiene:

$\frac{1}{2} \cdot m \cdot \bar{v}^2 = \frac{3}{2} \cdot K \cdot T$, cioè: $\bar{E}_c = \frac{3}{2} \cdot K \cdot T$ (\bar{E}_c rappresenta l'energia cinetica media di traslazione).

Nei calcoli precedenti si è supposto che il gas sia formato da molecole di un solo atomo (monoatomiche) il cui unico movimento possibile è la traslazione nello spazio.

Il vettore spostamento nello spazio può essere scomposto nelle tre direzioni principali x , y e z e pertanto anche le velocità sono scomponibili lungo queste direzioni, cioè: $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

per cui possiamo indicare l'energia cinetica media come: $\frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$

A questo punto non si può fare distinzione tra le tre direzioni spaziali e si deve supporre che esse siano equivalenti, non essendoci alcuna ragione per affermare che una componente della velocità sia superiore o inferiore alle altre.

Per ogni direzione il contributo dell'energia cinetica media di ogni particella è uguale a un terzo del totale:

$\frac{1}{2} m v_x^2 = \frac{1}{2} m v_y^2 = \frac{1}{2} m v_z^2 = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} m v^2 \right) = \frac{1}{3} \left(\frac{3}{2} K T \right) = \frac{1}{2} K T$.

Si può quindi affermare che:

A ogni direzione principale di spostamento (traslazione) corrisponde, per ogni molecola, un'energia cinetica media pari a $\frac{1}{2} kT$.

Grado di libertà di un sistema meccanico

È opportuno approfondire questa relazione che intercorre tra la direzione di spostamento e l'energia associata introducendo il concetto di grado di libertà.

Occorre ricordare che per **grado di libertà** di un punto materiale o di un sistema meccanico si intende il numero di coordinate indipendenti che sono necessarie e sufficienti a determinarne la posizione nello spazio.

Esistono tre tipologie di gradi di libertà, legate alla natura stessa del movimento:

✗ gradi di libertà traslazionali:

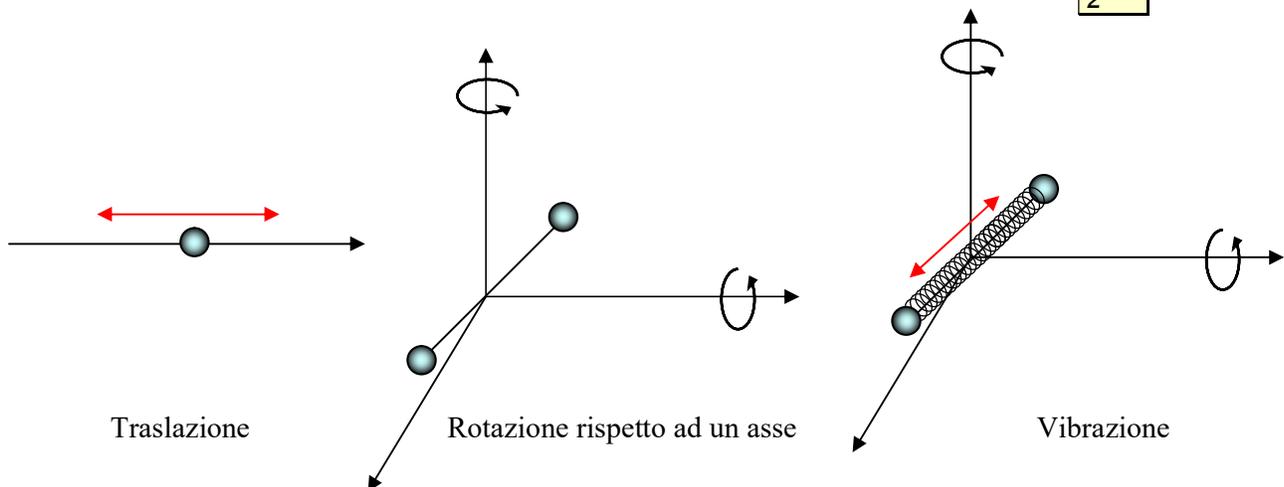
- nei moti unidimensionali la particella possiede 1 grado di libertà (la sua posizione è univocamente determinata dalla coordinata x);
- nei moti nel piano la particella ha 2 gradi di libertà (x e y),
- nello spazio ne ha 3 (x , y , e z);

✗ **gradi di libertà rotazionali:** se si considera un sistema di due particelle, vincolate a rimanere alla stessa distanza l'una dall'altra, il centro di massa del sistema possiede 3 gradi di libertà traslazionali e 2 rotazionali (movimenti attorno all'asse x e all'asse z). Il sistema è dunque descritto da 5 gradi di libertà;

✗ **gradi di libertà vibrazionali:** se le due particelle possono anche avvicinarsi e allontanarsi reciprocamente (come se fossero unite da una molla), ai 5 precedenti gradi di libertà se ne aggiunge 1, detto vibrazionale; complessivamente il sistema è descritto da 6 gradi di libertà.

Teorema o principio di equipartizione dell'energia:

A ogni grado di libertà di una molecola compete una quantità di energia uguale a $\frac{1}{2}kT$.



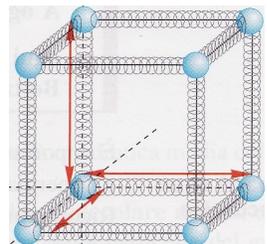
Solido cristallino

Un solido cristallino può essere descritto molto bene da un reticolo rigido composto da atomi che possono traslare nello spazio, ma anche vibrare reciprocamente.

Il solido ha tre gradi di libertà traslazionali lungo le direzioni principali x , y e z e tre gradi di libertà vibrazionali lungo gli stessi assi (indicati dalle frecce in rosso).

Data la rigidità della struttura sono praticamente assenti i gradi rotazionali attorno agli assi.

Complessivamente un solido descritto da un reticolo cristallino ha 6 gradi di libertà.



Calore specifico molare a volume costante e a pressione costante

Gas monoatomico

Esso è formato da molecole singole e libere di traslare nello spazio. Per il teorema dell'equipartizione dell'energia, a ogni grado di libertà corrisponde, per ogni molecola, un'energia pari a $E = \frac{1}{2}kT$, con k , costante di Boltzmann e T temperatura del gas.

Avendo tre gradi di libertà, il contributo dovrà essere moltiplicato per tre: $E = \frac{3}{2}kT$

Poiché il numero di moli è definito come $n = \frac{N}{N_A}$ dove N è il numero di molecole ed N_A il numero di

Avogadro, per un gas conviene usare come unità di misura la mole, per cui per n moli l'energia totale vale:

$U = \frac{3}{2}n \cdot R \cdot T$ che rappresenta anche l'energia interna del gas.

La variazione di energia interna è, conseguentemente: $\Delta U = \frac{3}{2}n \cdot R \cdot \Delta T$ oppure $\frac{\Delta U}{n \cdot \Delta T} = \frac{3}{2}R$

Per il calcolo del calore specifico dei gas dobbiamo distinguere se lo scambio di calore avviene a volume costante o a pressione costante.

A volume costante, per il primo principio della termodinamica, si ha $Q = \Delta U$.

Pertanto il calore specifico molare a volume costante si può esprimere come:

$$C_{mV} = \left(\frac{Q}{n \cdot \Delta T} \right)_{V=\text{cost}} = \left(\frac{\Delta U}{n \cdot \Delta T} \right)_{V=\text{cost}} = \frac{3}{2}R \quad \Rightarrow \quad C_{mV} = \frac{3}{2}R$$

Dalla relazione di Mayer $C_{mp} = C_{mV} + R$ ricaviamo quindi il calore specifico a pressione costante:

$$C_{mp} = C_{mV} + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R \quad \Rightarrow \quad C_{mp} = \frac{5}{2}R$$

$$\text{Il coefficiente } \gamma = \frac{C_{mP}}{C_{mV}} = \frac{5}{3} \cong 1,67$$

Gas biatomico

Per un gas biatomico i gradi di libertà sono 5.

la variazione dell'energia vale: $\Delta U = \frac{5}{2}n \cdot R \cdot \Delta T$

il calore specifico a volume costante è: $C_{mV} = \frac{5}{2}R$

il calore specifico a pressione costante è: $C_{mp} = C_{mV} + R = \frac{5}{2}R + R = \frac{7}{2}R \quad \Rightarrow \quad C_{mp} = \frac{7}{2}R$

$$\text{Il coefficiente } \gamma = \frac{C_{mP}}{C_{mV}} = \frac{7}{5} \cong 1,4$$

Secondo principio della termodinamica

Introduzione

Il I° principio della termodinamica generalizza la legge della conservazione dell'energia: "le varie forme di energia si possono trasformare le une nelle altre mantenendo sempre costante l'energia totale del sistema".

Esso, però, non stabilisce alcun vincolo sulla possibilità di trasformare l'energia da una forma all'altra.

Nella realtà:

- ✘ l'energia meccanica può essere convertita completamente in energia termica
- ✘ l'energia termica non può essere trasformata integralmente in energia meccanica.

Se per esempio si lascia cadere una biglia da una altezza h , essa, cadendo al suolo si riscalda. Viceversa, nessuna quantità di calore fornita direttamente alla biglia potrà farla spontaneamente risalire all'altezza h .

Ogni volta che un oggetto in moto si ferma per effetto delle forze di attrito: tutta l'energia cinetica viene trasformata in energia di agitazione termica delle sue molecole.



Durante l'esperimento di Joule l'energia gravitazionale posseduta dalle due masse all'altezza h (spontaneamente) si trasforma interamente in energia termica dell'acqua.

Se si prova a far funzionare a rovescio il dispositivo dell'esperimento di Joule, si potrebbe aspettare tutto il tempo che si vuole, ma le due masse del dispositivo resterebbero sempre ferme a terra e non si alzerebbero di un millimetro.

In altri termini la trasformazione dell'energia potenziale in energia termica, tramite l'apparato di Joule, è una trasformazione irreversibile.

Tutte le trasformazioni di energia che avvengono nei sistemi reali (non ideali) sono del tutto o in parte irreversibili.

La causa di tale irreversibilità sta nel fatto che l'energia si disperde in modo casuale in tutte le molecole che compongono il sistema.

Nell'esperimento di Joule l'energia potenziale è tutta ordinatamente concentrata nella posizione delle due masse. Durante la caduta questa energia si distribuisce in maniera disordinata alle molecole dell'acqua.

La probabilità che questa energia disordinata si trasferisca in maniera ordinata al dispositivo (ad esempio tutte le molecole dell'acqua urtassero, tutte nella stessa direzione e verso, le palette del dispositivo in modo da metterle in rotazione), in modo da far risalire le due masse nella posizione iniziale, è così piccola che nemmeno aspettando per un tempo grandissimo (miliardi di miliardi di anni) si potrebbe osservare tale fenomeno.

Tutto ciò può essere interpretato introducendo una nuova grandezza fisica chiamata **Entropia** che ha la caratteristica di aumentare ogni volta che si verifica un processo irreversibile.

Se fosse possibile convertire incondizionatamente calore in lavoro, si potrebbe costruire una macchina termica capace di prelevare calore dall'ambiente esterno (dalla crosta terrestre, dal mare, ecc..) e trasformarlo in lavoro. Essendo la capacità termica della terra praticamente illimitata, si realizzerebbe così un moto perpetuo di seconda specie: cioè una macchina che, senza violare alcuna legge di conservazione, trasformerebbe indefinitivamente nel tempo e senza spesa di produzione, calore in energia meccanica utilizzando una sola sorgente di calore.

La possibilità tecnica e concettuale di realizzare un tale processo è negata però dal **II° Principio della termodinamica**. Questo principio qualifica il calore come una sorte di **energia degradata**: il calore è tanto meno utilizzabile, quanto minore è la temperatura alla quale è disponibile.

Il II° Principio della termodinamica fu enunciato per primo, nel 1824, da Sadi Carnot, quando ancora non era stato formulato il I° Principio della termodinamica.

Macchine termiche

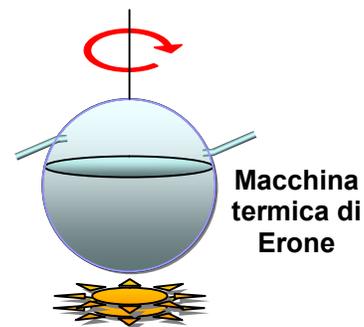
Similmente ad un fiume che scorre da un punto ad altitudine più alta verso un punto ad altitudine inferiore, così il calore fluisce spontaneamente da corpi a temperatura più alta verso corpi a temperatura più bassa.

Tale flusso di calore comunque non produce alcuno spostamento macroscopico, cioè non produce alcun lavoro meccanico. Tuttavia, in alcuni casi, è possibile trasformare una parte di questo flusso di calore in energia meccanica.

Una **macchina termica** è un dispositivo in grado di convertire, in parte, un flusso di calore in lavoro. Essa sfrutta le proprietà termodinamiche di un fluido: quando infatti un fluido viene riscaldato, esso si espande compiendo un lavoro verso l'esterno a spese del calore sottratto alla sorgente.

La macchina termica più semplice e più antica è stata progettata da Erone, attorno al 50 d.C.

Il fuoco riscalda l'acqua contenuta in un'ampolla di vetro sospesa e libera di ruotare. L'acqua, trasformatasi in vapore, fuoriesce ad alta pressione dai due beccucci laterali, i quali mettono in rotazione la boccia di vetro.



Evidentemente però, per ottenere un processo continuativo, è necessario ricorrere ad un dispositivo che possa ritornare periodicamente nelle condizioni iniziali, cioè che lavori mediante una successione di operazioni cicliche. Infatti un sistema non può modificarsi all'infinito in uno stesso senso.

In pratica, per riportare il sistema nelle condizioni iniziali, dopo un'espansione, basta comprimere il fluido sottraendo il calore prodotto con la compressione mediante il contatto termico con una sorgente a temperatura minore della prima. Questa seconda sorgente (generalmente l'ambiente esterno) è comunemente chiamata refrigerante.

Usufruendo almeno di due sorgenti a diversa temperatura, mediante un processo ciclico che consenta il trasferimento di una parte del calore da quella a temperatura maggiore a quella a temperatura minore, si può produrre energia e compiere un lavoro meccanico.

Indicando con Q_2 il calore sottratto dal fluido alla sorgente a temperatura T_2 e con Q_1 quello ceduto al refrigerante a temperatura T_1 , la quantità netta di calore assorbito dal sistema in un ciclo è $Q_2 - Q_1$.

Essendo inoltre, per ogni ciclo, la variazione di energia interna nulla, ossia $\Delta U = 0$, dal primo principio della termodinamica $\Delta U = \Delta Q - L$ discende: $L = \Delta Q$, cioè: $L = Q_2 - Q_1$.

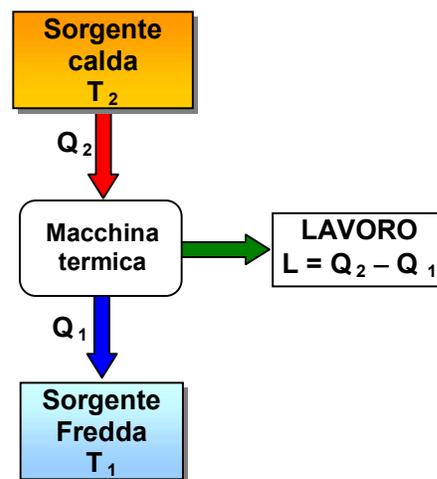
Cioè solo la differenza $Q_2 - Q_1$ fra il calore assorbito alla temperatura T_2 e il calore ceduto alla temperatura T_1 si trasforma in lavoro utile. Il calore Q_1 rappresenta il calore dissipato, cioè il calore non più utilizzabile.

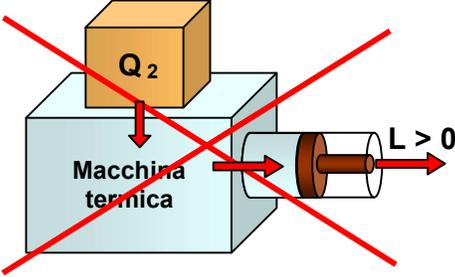
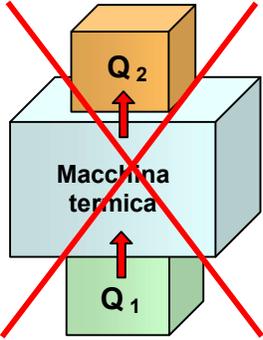
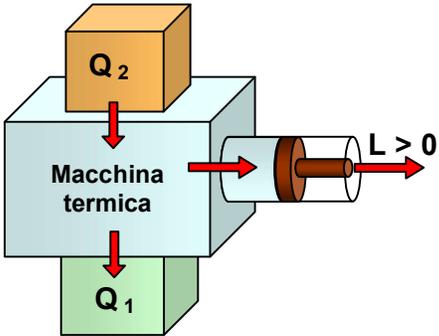
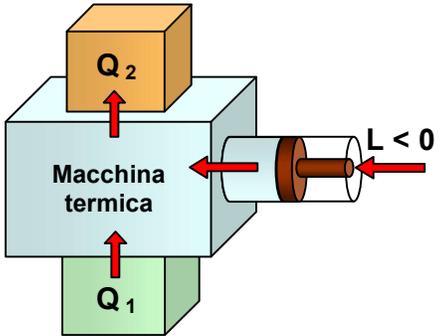
Le macchine termiche sono di diversi tipi ma tutte sono schematizzate con un unico diagramma che ne descrive i flussi di energia.

Tutte le macchine termiche sfruttano una fonte di calore a temperatura elevata e hanno una zona a temperatura più bassa verso la quale far fluire l'energia termica.

Senza la zona a temperatura più bassa, che nella maggior parte dei casi è l'ambiente esterno, non sarebbe possibile ripristinare lo stato iniziale del ciclo ripetitivo che la macchina termica compie nel suo funzionamento, in modo che possa continuare ad utilizzare l'energia della sorgente a temperatura più alta.

Una macchina termica è un dispositivo che, situato tra una sorgente a temperatura elevata e una a temperatura inferiore, è in grado di estrarre lavoro dal flusso termico.



II° Principio della Termodinamica	
Enunciato di Kelvin Limiti e modalità delle trasformazioni di calore in lavoro	Enunciato di Clausius Irreversibilità dei processi spontanei
È impossibile compiere lavoro ciclicamente estraendo calore da una sola sorgente.	È impossibile trasferire spontaneamente calore da una sorgente fredda ad una sorgente calda.
	
	

Equivalenza fra gli enunciati di Kelvin e di Clausius

L'equivalenza fra i due enunciati è effettuata dimostrando le due implicazioni: Kelvin \Rightarrow Clausius e Clausius \Rightarrow Kelvin con un ragionamento per assurdo.

Kelvin \Rightarrow Clausius

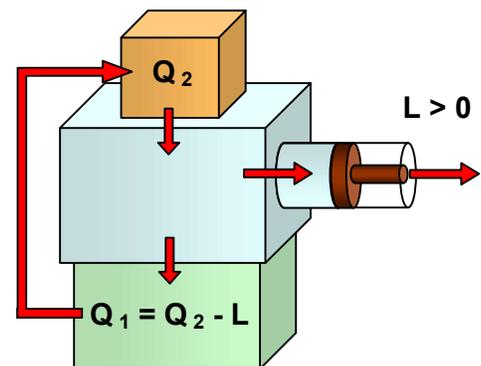
Dimostrazione per assurdo

Supponiamo, per assurdo, che l'enunciato di Clausius sia falso e verifichiamo che ciò porta alla falsità dell'enunciato di Kelvin.

Consideriamo una macchina termica che assorbe calore Q_2 da una sorgente calda, cede una quantità di calore $|Q_1| < |Q_2|$ ad una sorgente fredda e produce un lavoro $L = |Q_2| - |Q_1|$.

Il calore di scarto della macchina $|Q_1| = |Q_2| - L$, essendo, per assurdo, falso l'enunciato di Clausius, viene trasferito, senza compiere un lavoro dall'esterno, dalla sorgente fredda alla sorgente calda.

In definitiva con questo procedimento si è ottenuto un risultato che contraddice l'enunciato di Kelvin, cioè si è prelevata una quantità di calore Q_2 dalla sorgente calda e la si è trasformata integralmente in lavoro.



Clausius \Rightarrow Kelvin

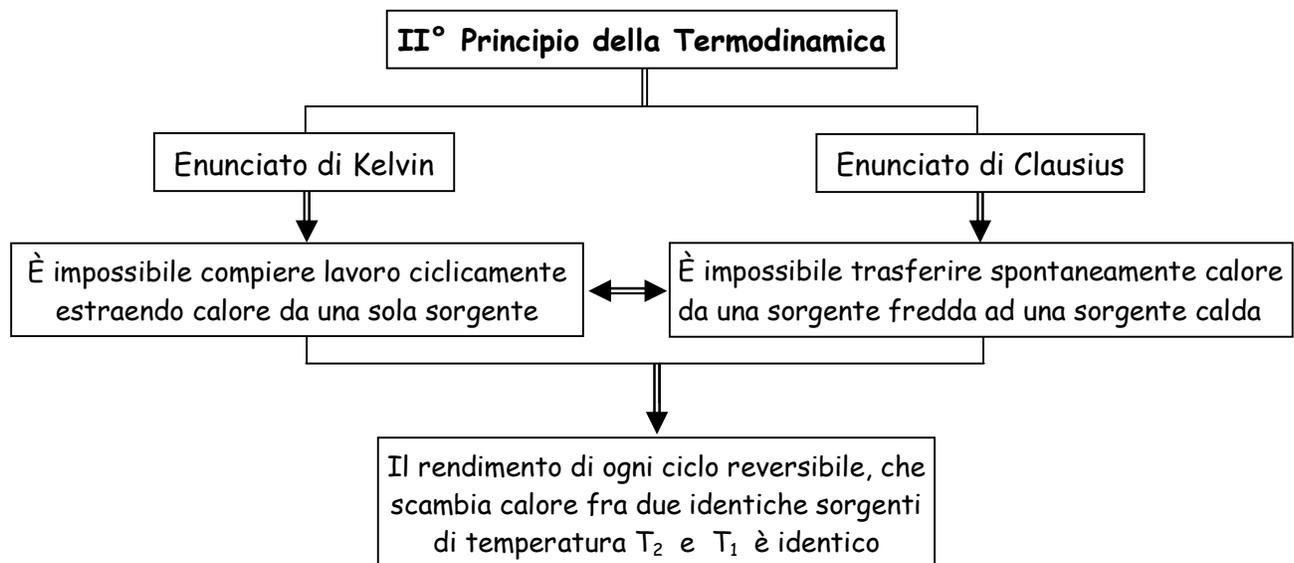
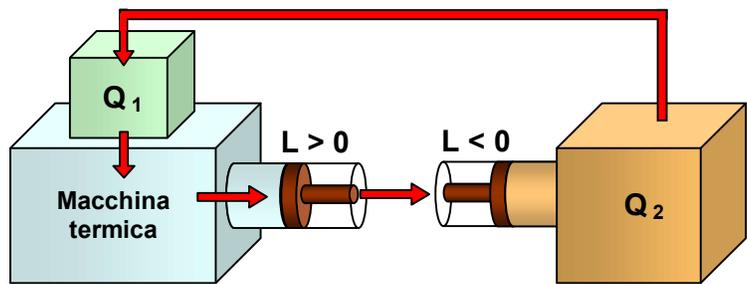
Dimostrazione per assurdo

Supponiamo ora, sempre per assurdo, che l'enunciato di Kelvin sia falso e verifichiamo che ciò porta alla falsità dell'enunciato di Clausius.

Avendo supposto che l'enunciato di Kelvin sia falso, consideriamo una macchina che, prelevando calore Q_1 , da una sorgente, lo trasformi integralmente in un lavoro L .

Il lavoro ottenuto L viene poi trasformato di nuovo in calore e trasmesso ad una sorgente più calda.

Il risultato di questo procedimento è l'aver trasferito integralmente, senza alcun dispendio energetico, una certa quantità di calore da una sorgente fredda ad una calda, in contraddizione con l'enunciato di Clausius.



Rendimento di una macchina

Il rendimento di una macchina termica è il grado di efficienza con cui essa trasforma il calore in lavoro.

Se una macchina termica compie una trasformazione ciclica durante la quale assorbe da una sorgente a temperatura T_2 una quantità di calore Q_2 e cede alla sorgente a temperatura T_1 una quantità di calore Q_1

producendo un lavoro $L = Q_2 - Q_1$, il suo rendimento è dato dal rapporto:

$$\eta = \frac{L}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}$$

Qualunque macchina termica, anche in condizioni di funzionamento ideali, non può mai avere un'efficienza del 100%, in quanto, dovendo essere, per l'enunciato di Kelvin, $Q_1 \neq 0$ risulta sempre $Q_2 - Q_1 < Q_2$.

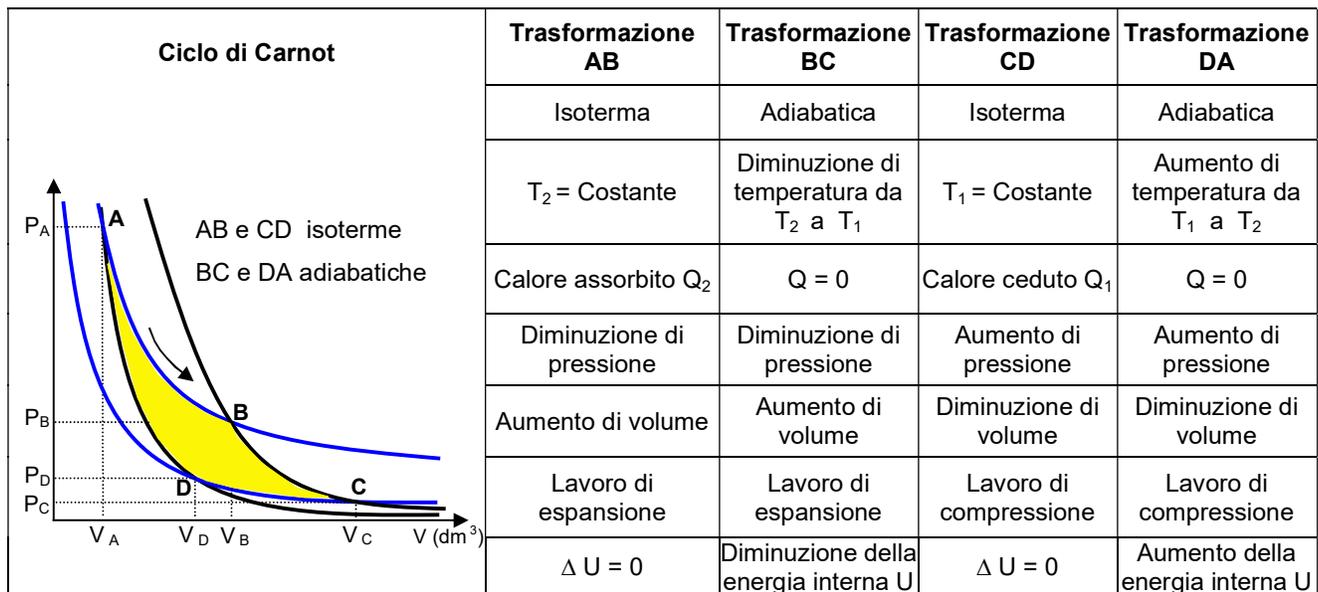
Per di più, in una macchina reale sono sempre presenti altri fattori che ne limitano l'efficienza (attriti, ecc).

Teorema di Carnot

Il primo ad affrontare scientificamente lo studio delle macchine termiche utilizzando i concetti di "reversibilità" e "ciclicità" fu Carnot.

Nel 1824 Carnot progettò una macchina termica ideale che aveva il massimo rendimento. Il progetto si basava sul seguente:

Ciclo di Carnot



Ciclo di Carnot

Premessa

Nella tecnica la trasformazione di energia termica in energia meccanica viene effettuata adoperando soprattutto fluidi: riscaldando infatti un fluido, esso si espande compiendo lavoro verso l'esterno a spese del calore sottratto alla sorgente.

Evidentemente, per ottenere un lavoro continuativo, è necessario ricorrere ad un dispositivo che possa ritornare periodicamente nelle stesse condizioni di partenza, che lavori cioè mediante una successione di operazioni cicliche.

In pratica per riportare il sistema nelle condizioni iniziali, basta comprimere il fluido sottraendo il calore di compressione mediante il contatto diretto con una sorgente a temperatura inferiore alla prima. Questa seconda sorgente (generalmente l'ambiente esterno) è detta refrigerante.

Usufruendo quindi di due sorgenti a diversa temperatura, mediante un processo ciclico che consenta il trasferimento di una parte del calore da quella a temperatura maggiore a quella a temperatura minore, si può produrre energia e compiere un lavoro nel senso meccanico della parola.

Essendo inoltre, per ogni ciclo, la variazione di energia interna nulla ($\Delta U = 0$), per il 1° principio della termodinamica ($Q = L + \Delta U$), discende che il lavoro $L = \sum Q$, dove $\sum Q$ rappresenta la somma algebrica delle quantità di calore scambiate dal sistema termodinamico con le sorgenti.

Indicando con Q_2 il calore sottratto dal fluido alla sorgente a temperatura maggiore T_2 e con Q_1 quello ceduto al refrigerante a temperatura T_1 , il lavoro $L = Q_2 - Q_1$.

Il ciclo di Carnot è un ciclo reversibile nel quale il sistema scambia calore con due termostati a temperatura T_2 e T_1 , realizzando un lavoro L .

Il ciclo di Carnot è un ciclo ideale, sia perché esso è compiuto da un fluido ideale (gas perfetto), sia perché in esso si trascurano tutti i possibili attriti, sia perché si suppone che le trasformazioni del fluido siano reversibili (cioè che avvengono attraverso una successione di stati di equilibrio del sistema; ove per stato di equilibrio del sistema si intende quella particolare condizione nella quale tutto il sistema è caratterizzato dai medesimi valori della pressione del volume e della temperatura).

Descrizione del ciclo

Il ciclo viene eseguito da un gas perfetto contenuto in un cilindro munito di pistone scorrevole senza attrito. Il cilindro ha la base termicamente conduttrice, mentre la parete laterale e il pistone sono perfettamente isolanti.

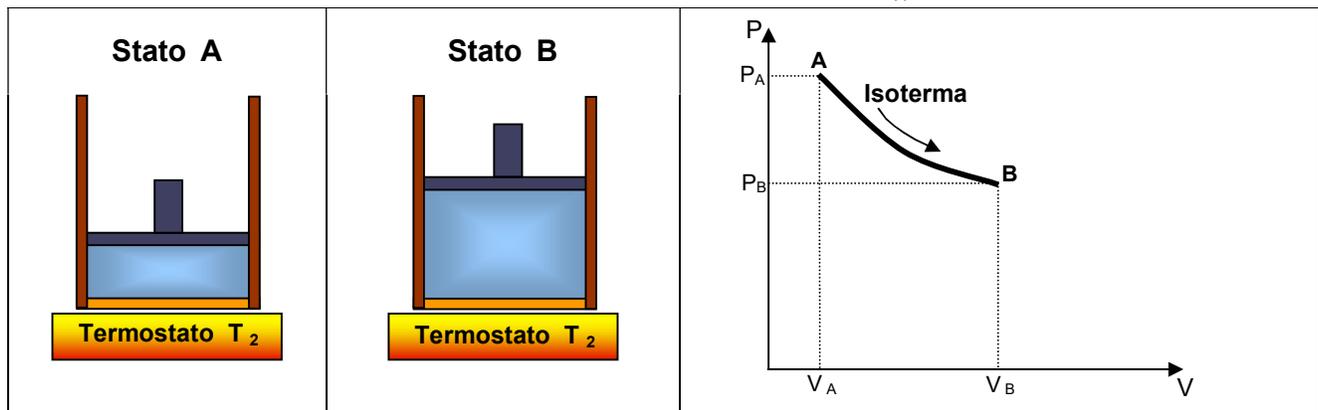
Il ciclo si compone di quattro fasi:

1ª FASE - Isoterma

Il cilindro viene posto su di un termostato funzionante a temperatura costante T_2 , il quale fornisce al cilindro una quantità di calore Q_2 che fa espandere lentamente il fluido contenuto nel cilindro sollevandone il pistone.

Poiché la variazione di energia interna è nulla ($\Delta U = 0$), in quanto la trasformazione avviene alla temperatura costante T_2 , il lavoro positivo L_2 compiuto dal sistema sull'ambiente esterno è uguale, per il 1° principio della termodinamica ($Q = L + \Delta U$), alla quantità di calore Q_2 che il sistema assorbe dal termostato

a temperatura T_2 . In simboli $Q_2 = L_2$ e cioè $Q_2 = L_2 = n \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}$.

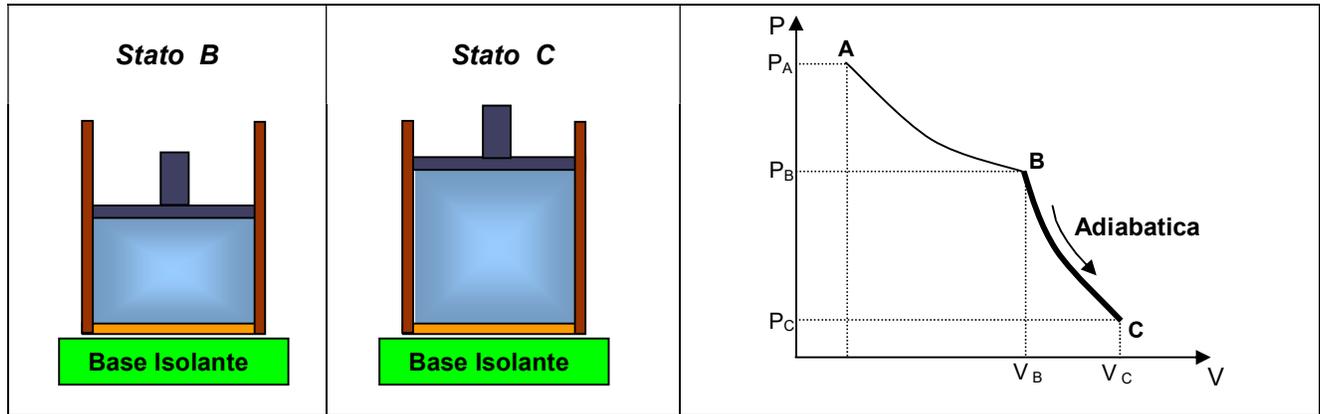


I^a FASE - Adiabatica

Il cilindro viene posto su di una base isolante. Il gas, anche privo di un rifornimento di calore dall'esterno, continua ad espandersi lentamente sollevando il pistone di un altro piccolo tratto.

Essendo il sistema isolato termicamente ($Q = 0$), il lavoro positivo di espansione, per il I° principio della termodinamica ($Q = L + \Delta U$), viene fatto soltanto a spese di una parte dell'energia interna del fluido che, quindi si raffredda passando dalla temperatura T_2 alla temperatura T_1 . In simboli $L = -\Delta U$.

Essendo BC una trasformazione adiabatica si ha: $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$ che in questo caso diventa $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_C}{V_B}\right)^{\gamma-1}$.

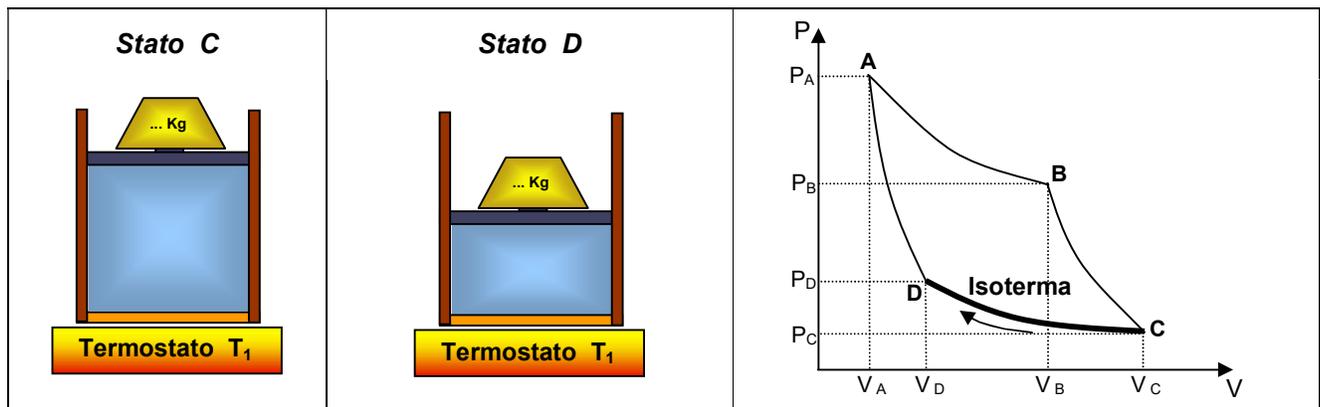


III^a FASE - Isoterma

Il cilindro viene compresso lentamente fino allo stato D, dove l'isoterma CD incontra l'adiabatica AD. Il lavoro negativo fatto sul sistema dovrebbe trasformarsi in un aumento dell'energia interna del fluido con conseguente innalzamento della sua temperatura. Per evitare quest'aumento di temperatura, poiché si vuole realizzare una trasformazione isoterma, si pone il cilindro su di un termostato funzionante a temperatura costante T_1 che assorbe l'energia prodotta dalla compressione.

Poiché la variazione di energia interna è nulla ($\Delta U = 0$), in quanto la trasformazione avviene alla temperatura costante T_1 , il lavoro negativo L_1 compiuto dall'esterno sul sistema è uguale, per il I° principio della termodinamica ($Q = L + \Delta U$), alla quantità di calore Q_1 che il sistema cede al termostato a temperatura T_1 .

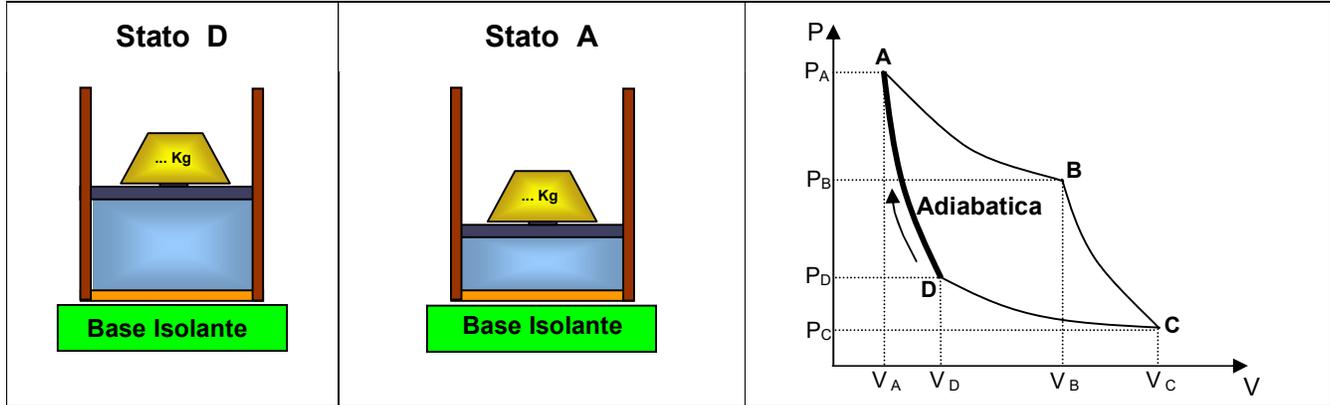
In simboli $Q_1 = L_1$ e cioè $L_1 = Q_1 = -n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_D}{V_C} = n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_C}{V_D}$ (poiché $\ln \frac{V_C}{V_D} = -\ln \frac{V_D}{V_C}$)



IV^a FASE - Adiabatica

Con l'ultima fase si ritorna alle condizioni iniziali di pressione, volume e temperatura. Il cilindro viene posto su di una base isolante, e viene ancora compresso lentamente, fino a raggiungere il volume iniziale V_A . Essendo il sistema isolato termicamente ($Q = 0$), il lavoro negativo compiuto dall'esterno sul sistema, per il 1° principio della termodinamica ($Q = L + \Delta U$), fa aumentare l'energia interna del fluido che, quindi si riscalda passando dalla temperatura T_1 alla temperatura T_2 . In simboli il lavoro $L = -\Delta U$.

Essendo DA una trasformazione adiabatica si ha: $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$ che in questo caso diventa $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_D}{V_A}\right)^{\gamma-1}$.



Rendimento del ciclo

Dal confronto delle due formule delle trasformazioni adiabatiche BC e AD: $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_C}{V_B}\right)^{\gamma-1}$ e $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_D}{V_A}\right)^{\gamma-1}$

si ha: $\frac{V_C}{V_B} = \frac{V_D}{V_A}$ od anche $\frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A}$.

Mentre dividendo membro a membro le due formule delle trasformazioni isoterme AB e CD:

$Q_1 = n \cdot R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_C}{V_D}$ e $Q_2 = n \cdot R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}$ si ottiene:

$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1 \cdot \frac{V_C}{V_D}}{T_2 \cdot \frac{V_B}{V_A}}$ da cui si ottiene $\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$ poiché $\frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A}$.

Pertanto il rendimento di una macchina termica ideale si può calcolare, oltre che con la formula $\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}$,

anche con la seguente: $\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$.

Essa permette di calcolare il rendimento della macchina conoscendo solo le due temperature assolute T_1 e T_2 fra le quali opera il sistema.

Il ciclo di Carnot, come detto all'inizio deve essere considerato un modello verso il quale ogni macchina termica reale deve avvicinarsi. Se si indica con η_C il rendimento di una macchina di Carnot operante fra le due temperature T_2 e T_1 e con η_Q il rendimento di una qualsiasi macchina termica che lavori fra le stesse temperature T_2 e T_1 , si ha che $\eta_C > \eta_Q$.

Il tutto viene riassunto dal seguente **Teorema di Carnot** :

Tutte le macchine reversibili che lavorano fra due termostati hanno lo stesso rendimento e nessun'altra macchina reale che operi fra gli stessi termostati può avere un rendimento maggiore.