

TERMODINAMICA

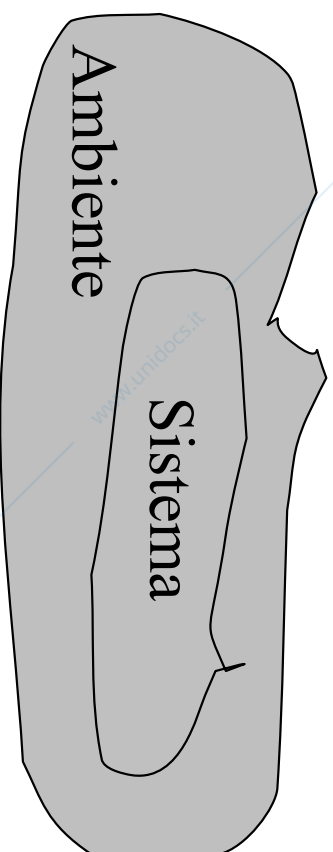
A) Primo principio della termodinamica

1 - Sistemi e stati termodinamici. Definizioni

Termodinamica: esame del bilancio energetico complessivo di un processo fisico estendendo l'indagine a scambi di energia che non sono prettamente meccanici.

Sistema termodinamico: sistema in esame, costituito da una o più parti (es. un volume di gas, un liquido in equilibrio con il suo vapore, due blocchi solidi a contatto).

Ambiente: un insieme con cui il sistema termodinamico in esame può interagire (es. l'aria, un fluido in cui è immerso il sistema, un corpo solido a contatto con il sistema).



Universo termodinamico: l'insieme sistema termodinamico + ambiente.

Sistema aperto: \Rightarrow tra il sistema termodinamico e l'ambiente avvengono scambi di energia e di materia (es. sistema: liquido in ebollizione e ambiente: recipiente contenente il liquido ed il vapore + sorgente di calore \rightarrow parte del liquido si trasforma in vapore e si hanno scambi di energia con la sorgente di calore)

Sistema chiuso: \Rightarrow tra il sistema termodinamico e l'ambiente sono esclusi scambi di materia, ma si hanno solo scambi di energia (es. sistema: liquido in ebollizione + recipiente contenente il liquido ed il vapore e ambiente: sorgente di calore \rightarrow si hanno solo scambi di energia con la sorgente di calore)

Sistema isolato: \Rightarrow tra il sistema termodinamico e l'ambiente non avvengono scambi di energia e di materia.

Variabili termodinamiche: grandezze fisiche misurabili direttamente tramite le quali viene descritto un sistema termodinamico

- variabili estensive: esprimono una proprietà globale del sistema e sono additive (es. massa, volume);
- variabili intensive: esprimono una proprietà locale che può variare da p.to a p.to e non sono additive (es. pressione, temperatura, densità)

2 – Equilibrio termodinamico. Principio dell'equilibrio termico

Lo stato termodinamico di un sistema è in equilibrio quando le variabili termodinamiche che lo descrivono sono costanti nel tempo.

In un sistema termodinamico all'equilibrio le variabili termodinamiche sono dette *variabili di stato* ed esiste una precisa relazione tra le variabili che si esprime sotto forma di *equazione di stato*.

Trasformazione termodinamica del sistema: evoluzione del sistema da un dato stato di equilibrio termodinamico ad un altro.

Equilibrio termico: dati due sistemi A e B in equilibrio termodinamico, con A alla temperatura T_A e B alla temperatura T_B , i due sistemi sono in equilibrio termico tra loro se $T_A = T_B \Rightarrow$ la temperatura è l'indice dell'equilibrio termico tra due sistemi.

Principio dell'equilibrio termico o principio zero della termodinamica: se due sistemi A e B sono entrambi in equilibrio termico con un terzo sistema C \Rightarrow allora A e B sono in equilibrio termico tra loro (se $T_A = T_C$ e $T_B = T_C \Rightarrow T_A = T_B$).

3 – Definizione di temperatura.

Caratteristica termometrica: una grandezza X che caratterizza un fenomeno fisico e che varia con la temperatura (es. la resistenza elettrica, la lunghezza della colonna di liquido, la pressione)

Funzione termometrica: la temperatura è una funzione della caratteristica termometrica $X : \theta(X)$.

Termometro: il dispositivo in cui avviene il fenomeno fisico e che fornisce il valore della caratteristica termometrica (es. termometro a resistenza, a liquido, a gas a volume costante)

Punto fisso campione: sistema in stato di equilibrio, definibile con precisione e riproducibile con facilità, cui viene attribuito un valore arbitrario di temperatura e a cui tutti i termometri devono indicare la stessa temperatura. Dal 1954 punto triplo dell'acqua (stato in cui ghiaccio, acqua e vapore d'acqua sono in equilibrio) a cui è stata assegnata arbitrariamente la temperatura di 273.16 kelvin (K).

Per qualunque termometro lineare si ha:

$$\frac{T(X)}{T(X_{pt})} = \frac{X}{X_{pt}}$$

dove X_{pt} indica il valore della grandezza X in corrispondenza del punto triplo dell'acqua e, per tutti i termometri, $T(X_{pt}) = 273.16 \text{ K}$

$$\Rightarrow T = 273.16 \frac{X}{X_{pt}} - K$$

La scala più comunemente usata è quella Celsius, in cui la temperatura del punto triplo dell'acqua vale 0.01 gradi Celsius ($^{\circ}\text{C}$)

$$\Rightarrow \text{lo zero di tale scala è a } 273.15 \text{ K : } \quad t(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273.15$$

4 - Primo principio della termodinamica. Energia interna

Si abbia un sistema che possa avere con l'ambiente sia scambio di lavoro meccanico, sia scambio di calore.

Sperimentalmente si trova che: se il sistema compie una trasformazione dallo stato di equilibrio termodinamico A allo stato B, scambiando calore Q e lavoro W con l'ambiente $\Rightarrow Q$ e W dipendono dalla trasformazione che congiunge i due stati termodinamici, mentre la differenza $Q - W$ risulta indipendente dalla trasformazione. Posto $\Delta U = U_B - U_A$

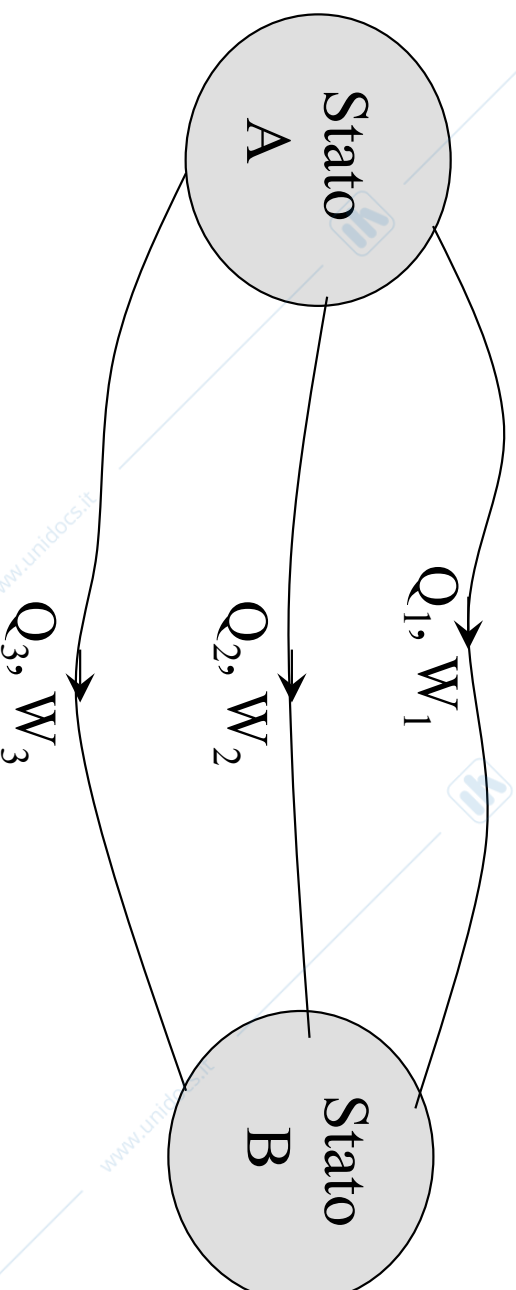
 \Rightarrow

$$Q - W = \Delta U$$

(bilancio energetico di una trasformazione termodinamica)

1) U è una *funzione di stato* chiamata *energia interna*, funzione delle variabili termodinamiche, le cui variazioni danno gli scambi energetici del sistema con l'ambiente che lo circonda durante una trasformazione.

2) Dati due stati di equilibrio termodinamico A e B risulta fissata ΔU .



$$\Delta U = Q_1 - W_1 = Q_2 - W_2 = Q_3 - W_3$$

3) L'energia fornita ad un sistema durante una trasformazione, sia tramite lavoro meccanico che con uno scambio di calore, rimane immagazzinata sotto forma di energia interna e può essere successivamente riutilizzata. Il primo principio della termodinamica non fornisce limiti per questi processi (lo farà il secondo principio della termodinamica) purchè $Q - W = \Delta U$.

4) L'espressione esplicita dell'energia interna in funzione delle variabili termodinamiche che individuano lo stato di un sistema dipende dal sistema stesso. Non esiste un'espressione analitica dell'energia interna valida per qualsiasi sistema.

5) $Q-W = \Delta U$ fornisce la definizione più generale di calore, sia concettualmente che dal punto di vista del calcolo.

6) Il calore ed il lavoro sono forme di scambio di energia e quindi si deve sempre parlare di calore o lavoro scambiati tra sistemi e mai di calore o lavoro posseduti da un sistema. Ciò che un sistema possiede è una certa quantità di energia che può variare in una trasformazione a seguito di scambi di calore e lavoro.

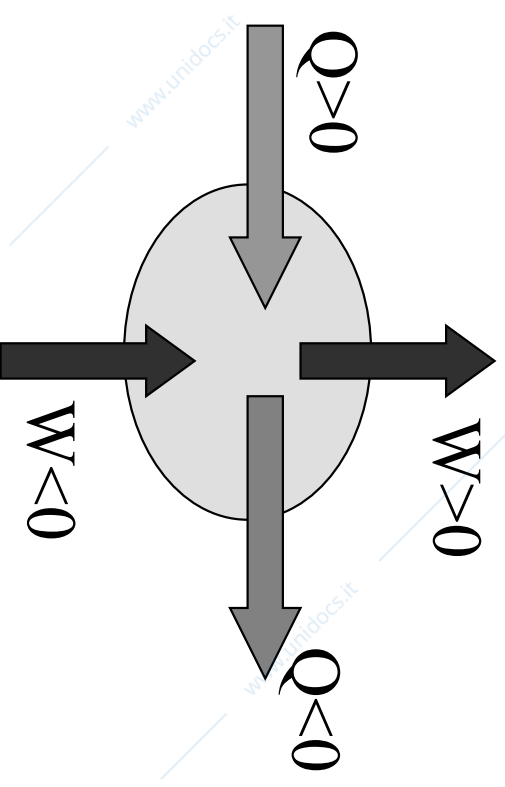
7) Convenzione sui segni di calore e lavoro:

$W > 0$ lavoro compiuto dal sistema

$W < 0$ lavoro compiuto sul sistema

$Q > 0$ calore fornito al sistema

$Q < 0$ calore ceduto dal sistema



8) Se un sistema termodinamico esegue una trasformazione che lo riporta allo stato iniziale (*trasformazione ciclica o chiusa*) si ha:

$$Q - W = \Delta U = 0 \Rightarrow Q = W$$

Il calore scambiato è uguale al lavoro scambiato: se il sistema assorbe calore ($Q > 0$) deve fornire lavoro ($W > 0$) \Rightarrow macchina termica. Se il sistema cede calore ($Q < 0$) esso deve assorbire lavoro ($W < 0$).

9) Per eseguire calcoli specifici è utile considerare trasformazioni termodinamiche nelle quali le variabili cambiano di quantità infinitesime:

$dQ = dW + dU$ integrando poi per una trasformazione finita si ha:

$$\Delta U = \int_A^B dU = U_B - U_A \quad \text{indipendente dalla trasformazione.}$$

Il calore ed il lavoro scambiati nella trasformazione si ottengono sommando sulle quantità infinitesime

$$Q_{AB} = \int_A^B dQ, \quad W_{AB} = \int_A^B dW \quad \text{dipendenti da come si è svolta la}$$

trasformazione. Q e W non possono essere espressi come differenza dei valori di una funzione di stato $f(B) - f(A)$.

\Rightarrow La variazione infinitesima di U è un differenziale esatto, ma le quantità infinitesime di calore e lavoro scambiati non sono differenziali esatti

10) ΔU può essere calcolata direttamente se è nota l'espressione esplicita di U , in caso contrario bisogna utilizzare il primo principio $\Delta U = Q - W$, conoscendo quindi il calore ed il lavoro scambiati.

11) Poiché l'energia interna U è una funzione di stato e quindi $\Delta U = U_B - U_A$ è funzione solamente dello stato iniziale e finale della trasformazione $\Rightarrow \Delta U$ può essere calcolata lungo una qualsiasi trasformazione che abbia gli stessi stati iniziale e finale e per la quale risulti più facile determinare Q e W .

12) Q e W possono essere calcolati direttamente solo in casi specifici in cui si abbiano le loro espressioni analitiche che dipendono dalla particolare trasformazione termodinamica svolta. Se non si conoscono le espressioni analitiche bisogna utilizzare il primo principio: $Q = \Delta U + W$ e $W = -\Delta U + Q$, conoscendo quindi le altre due quantità.

13) Se si conoscono le espressioni di ΔU , Q e W in funzione delle variabili termodinamiche, l'espressione del primo principio diventa l'equazione della trasformazione.

14) Trasformazione adiabatica: trasformazione termodinamica in cui $Q = 0$
 \Rightarrow il sistema non scambia calore con l'esterno, ossia è isolato termicamente.
Gli scambi energetici con l'ambiente avvengono solo sotto forma di lavoro meccanico: $W = - \Delta U$. Sperimentalmente questa situazione si realizza chiudendo il sistema in un contenitore con pareti adiabatiche, che non permettono lo scambio termico.

15) Trasformazioni reversibili e irreversibili: gli stati iniziali e finali di una trasformazione termodinamica sono sempre di equilibrio termico: gli stati intermedi possono essere di equilibrio termico o di non equilibrio termico.
Es. due corpi solidi a temperature diverse T_1 e T_2 sono posti a contatto termico in un contenitore adiabatico. Alla fine si raggiunge uno stato finale di equilibrio termico ad una temperatura intermedia tra T_1 e T_2 . Durante la trasformazione c'è sempre una differenza di temperatura finita tra i due corpi e quindi non c'è mai equilibrio termico.
Es. gli stati intermedi relativi all'espansione lenta di un gas in equilibrio termico e meccanico con l'ambiente possono essere considerati di equilibrio in quanto la pressione e la temperatura del gas sono in ogni istante conosciute e sono uguali ai valori caratteristici dell'ambiente esterno.

Per effettuare una trasformazione che passi attraverso stati di equilibrio bisogna procedere con variazioni molto piccole delle variabili termodinamiche \Rightarrow *trasformazione quasi-statica*.

\Rightarrow *una trasformazione è detta reversibile se essa avviene attraverso stati di equilibrio e in assenza di qualsiasi forza dissipativa*
 \Rightarrow *una trasformazione è detta irreversibile qualora passi attraverso stati di non equilibrio e/o avvenga in presenza di forze dissipative*.

Le trasformazioni reversibili sono casi limite utili concettualmente ma difficili da realizzare.

Il significato di reversibilità e irreversibilità verrà ripreso e discusso nella trattazione del secondo principio della termodinamica.

16) L'unità di misura di energia interna, calore e lavoro è la stessa ed è il joule [J]

5 – Calorimetria

Il primo principio della termodinamica introduce e definisce la grandezza fisica *calore* $Q = \Delta U + W$. Q può essere calcolato esplicitamente se conosciuti W e ΔU .

Sperimentalmente è possibile ricavare un'espressione analitica del calore scambiato da un corpo in funzione della variazione delle coordinate termodinamiche nella trasformazione, in particolare quando un corpo presenta una variazione di temperatura a seguito del contatto termico con un alto corpo o sorgente di calore, si ha:

$$Q = m \cdot c (T_{\text{fin}} - T_{\text{in}})$$

dove m e la massa del corpo; c è il calore specifico, caratteristico della sostanza di cui è costituito il corpo e rappresenta il calore necessario per far variare di 1 K la temperatura dell'unità di massa del corpo

Il prodotto $C = m \cdot c$, *capacità termica* del corpo, rappresenta il calore necessario per far variare di 1 K la temperatura del corpo.

$Q = m \cdot c(T_{\text{fin}} - T_{\text{in}})$ è valida per i corpi solidi, liquidi e i gas, ma non definisce il calore specifico in modo unico: è necessario specificare anche le condizioni nelle quali avviene lo scambio di calore:

- 1) calore specifico a pressione costante, c_p
- 2) calore specifico a volume costante, c_v

Per corpi solidi e liquidi i due calori specifici sono in prima approssimazione identici; per i gas i due calori specifici sono diversi.

Unità di misura:

| | |
|-------------------|----------|
| Calore: | J |
| Calore specifico: | J/(kg K) |
| Capacità termica: | J/K |

Storicamente al calore era stata introdotta un'altra unità di misura, la *caloria*, definita come la quantità di calore che bisogna cedere ad un grammo d'acqua per far passare la sua temperatura da 14.5 a 15.5 °C. Con questa definizione si assume uguale ad 1 il calore specifico (in cal/g °C) dell'acqua a 15 °C.

Lavoro e calore sono stati considerati come concetti distinti fino alla metà del XIX secolo in cui si è affermato che calore e lavoro sono entrambi forme di scambio di energia e che tra loro deve esistere una ben definita relazione, chiamata *equivalente meccanico del calore*. Joule ha trovato sperimentalmente che 4,1868 J di lavoro equivalgono a 1 cal di calore (1 cal = 4,186 J).

Nella termotecnica la calorica risulta ancora l'unità più comune.

Riassumendo:

Unità di misura

Calore: J

Calore specifico: J/(kg K)

Capacità termica: J/K

cal

cal/(g °C)

cal/(°C)

1 cal = 4,1868 J

Es. calore specifico dell'acqua = 1 cal/(g °C) = 4186,8 J/(kg K)

Esempio:

un pezzo di materiale solido di massa m_s viene riscaldato alla temperatura T_1 e poi immerso in un contenitore a pareti adiabatiche contenente una massa m_a di acqua alla temperatura $T_2 < T_1$. Se la temperatura finale del sistema è T_3 , con $T_1 > T_3 > T_2$, determinare il calore specifico del solido.

Consideriamo i due sistemi solido di massa m_s e liquido di massa m_a : il sistema solido cede calore al sistema liquido.

1) Le due quantità di calore devono essere uguali in modulo:

$$m_s c_s (T_1 - T_3) = m_a c_a (T_3 - T_2)$$

$$c_s = m_a c_a (T_3 - T_2) / m_s (T_1 - T_3)$$

2) La somma delle due quantità di calore (grandezze algebriche) deve dare valore nullo:

$$m_s c_s (T_3 - T_1) + m_a c_a (T_3 - T_2) = 0$$

$$c_s = -m_a c_a (T_3 - T_2) / m_s (T_3 - T_1) = m_a c_a (T_3 - T_2) / m_s (T_1 - T_3)$$

Cambiamenti di fase

I cambiamenti di fase sono processi isotermi (senza variazione di temperatura) di una sostanza da una fase ad un'altra, per esempio dalla fase solida alla fase liquida o dalla fase liquida a quella di vapore.

Cambiamento di fase :

solido \Rightarrow liquido
liquido \Rightarrow solido
liquido \Rightarrow vapore
vapore \Rightarrow liquido
solido \Rightarrow vapore
vapore \Rightarrow solido

Fenomeno:
fusione
solidificazione
evaporazione
condensazione
sublimazione
sublimazione

I cambiamenti di fase sono accompagnati da scambi di calore senza variazione di temperatura. Il calore richiesto per il cambiamento di fase della massa m di una sostanza è dato da: $Q = m\lambda$ dove λ è il calore latente in J/kg o cal /g.

Il calore Q deve essere ceduto alla sostanza per fare avvenire, ad esempio, la fusione o sottratto alla sostanza per produrre la solidificazione.

Esempio:

Una massa di ghiaccio m_1 alla temperatura $T_1 < 273.15$ K viene immersa in una massa m_2 di acqua alla temperatura $T_2 > 273.15$ K. Se il sistema è contenuto in un recipiente a pareti adiabatiche e la temperatura di equilibrio è $T_3 = 273.15$ K, determinare il calore specifico del ghiaccio se il ghiaccio si è totalmente sciolto e l'acqua non si è solidificata.

Se T_3 è 273.15 K (0 °C) e il ghiaccio si è totalmente sciolto allora la massa di ghiaccio m_1 deve prima essere portata a 273.15 K e poi deve essere sciolta (processo isoterma, $\lambda =$ calore latente di fusione del ghiaccio $= 3.3 \cdot 10^5$ J/kg); il calore necessario per questi due processi lo deve fornire la massa m_2 di acqua che passa da T_2 a T_3 senza solidificare.

La somma delle quantità di calore (grandezze algebriche) in gioco deve dare valore nullo:

$$m_1 c_g (T_3 - T_1) + m_1 \lambda + m_2 c_a (T_3 - T_2) = 0$$

$$c_g = -(m_2 c_a (T_3 - T_2) + m_1 \lambda) / m_1 (T_3 - T_1)$$

Trasmissione del calore

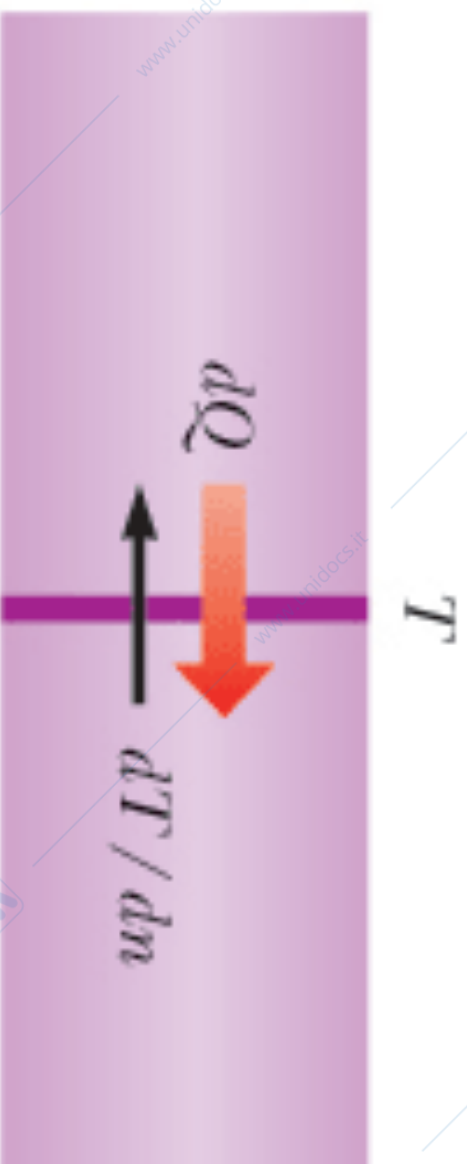
Lo scambio di calore può avvenire tramite tre meccanismi distinti:

- 1) **Conduzione termica**
- 2) **Convezione termica**
- 3) **Irraggiamento termico**

che operano sempre in presenza di una differenza di temperatura tra sistema e ambiente.

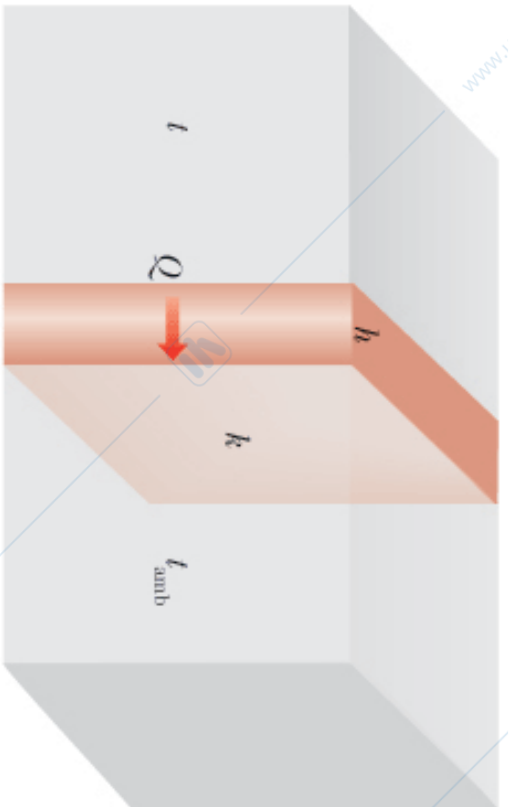
1) La conduzione termica del calore è regolata dalla **legge di Fourier**.

Se dS è un elemento di una superficie isoterma, dT/dn il modulo del gradiente di temperatura, ortogonale a dS e diretto nel verso delle temperature crescenti, il calore che passa attraverso dS nel tempo dt è dato da:



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

dove k (J/(K·m·s)) è la conducibilità termica, tipica del materiale e funzione della temperatura. Una sostanza con un valore alto di k è un buon conduttore, mentre con un k basso conduce male il calore ed è un buon isolante termico



Consideriamo una parete piana (indefinita) di spessore h e conducibilità termica k posta tra due zone a temperature costanti T_1 e T_{amb} ($< T_1$). Di tale parete consideriamo un elemento di superficie dS (ortogonale all'asse x), spessore dx che contiene la massa $dm = \rho \cdot dV = \rho \cdot dS \cdot dx$ (ρ costante)

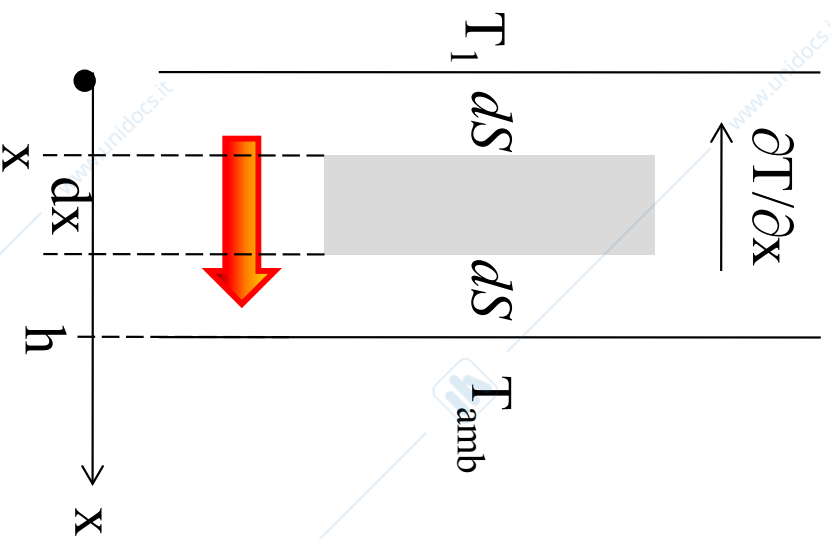
Attraverso $dS(x)$ viene ceduto a dm il calore dQ_1 , mentre dm cede dQ_2 attraverso $dS(x+dx)$.

$$dQ_1 = -k \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_x dS \cdot dt$$

$$dQ_2 = -k \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x+dx} dS \cdot dt = -k \left[\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_x + \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right)_x dx \right] dS \cdot dt$$

In totale dm assorbe il calore dQ :

$$dQ = dQ_1 - dQ_2 = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right)_x dS \cdot dx \cdot dt$$



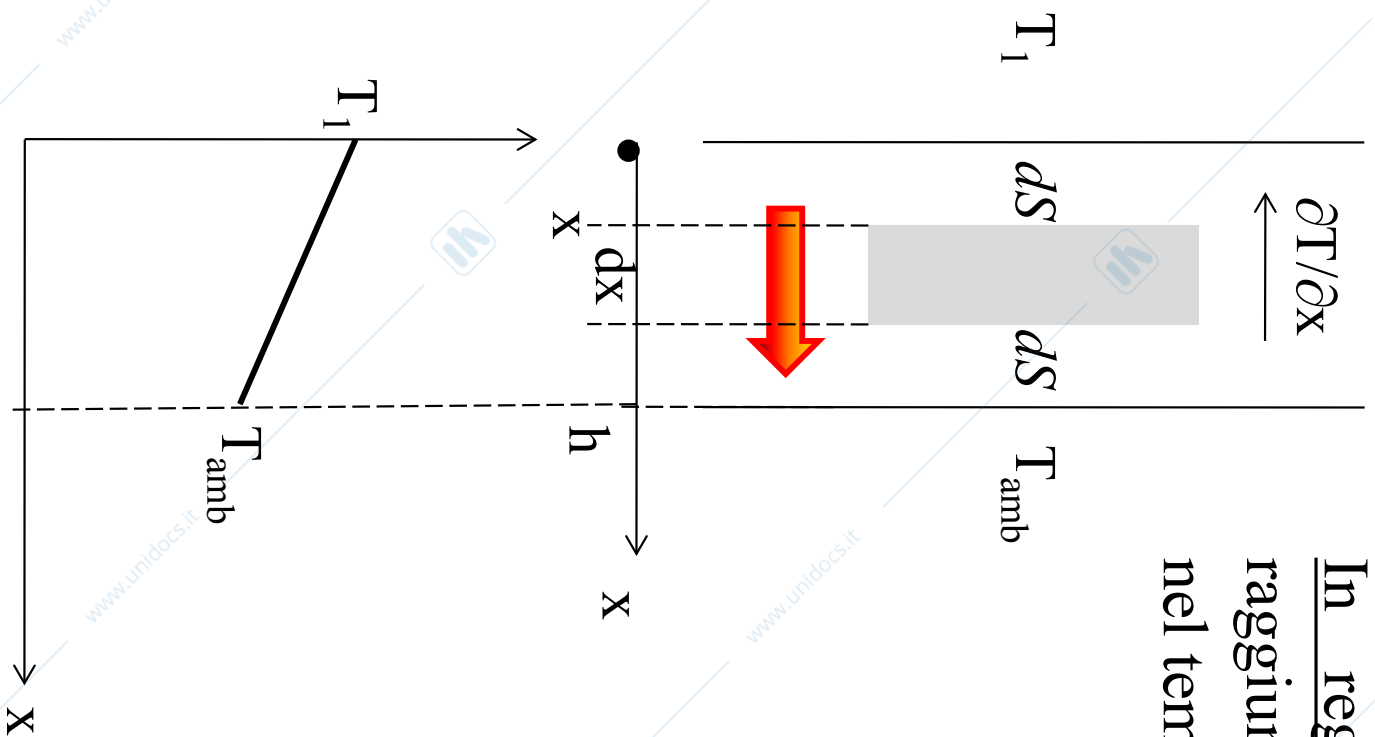
Sapendo che $dQ = dm \cdot c \cdot dT$ ($c =$ calore specifico della parete)

$$dQ = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right)_x dS \cdot dx \cdot dt = dm \cdot c \cdot dT = \rho \cdot dV \cdot c \cdot dT = \rho \cdot dS \cdot dx \cdot c \cdot dT$$

da cui:

$$\boxed{\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) = \rho \frac{c}{k} \frac{\partial T}{\partial t}}$$

con $T(x=0)=T_1$ e $T(x=h)=T_{amb}$



In regime stazionario la temperatura ha raggiunto un valore stazionario, ossia costante nel tempo, in ogni punto della parete :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right) = 0$$

⇓

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) = B \Rightarrow T(x) = A + Bx$$

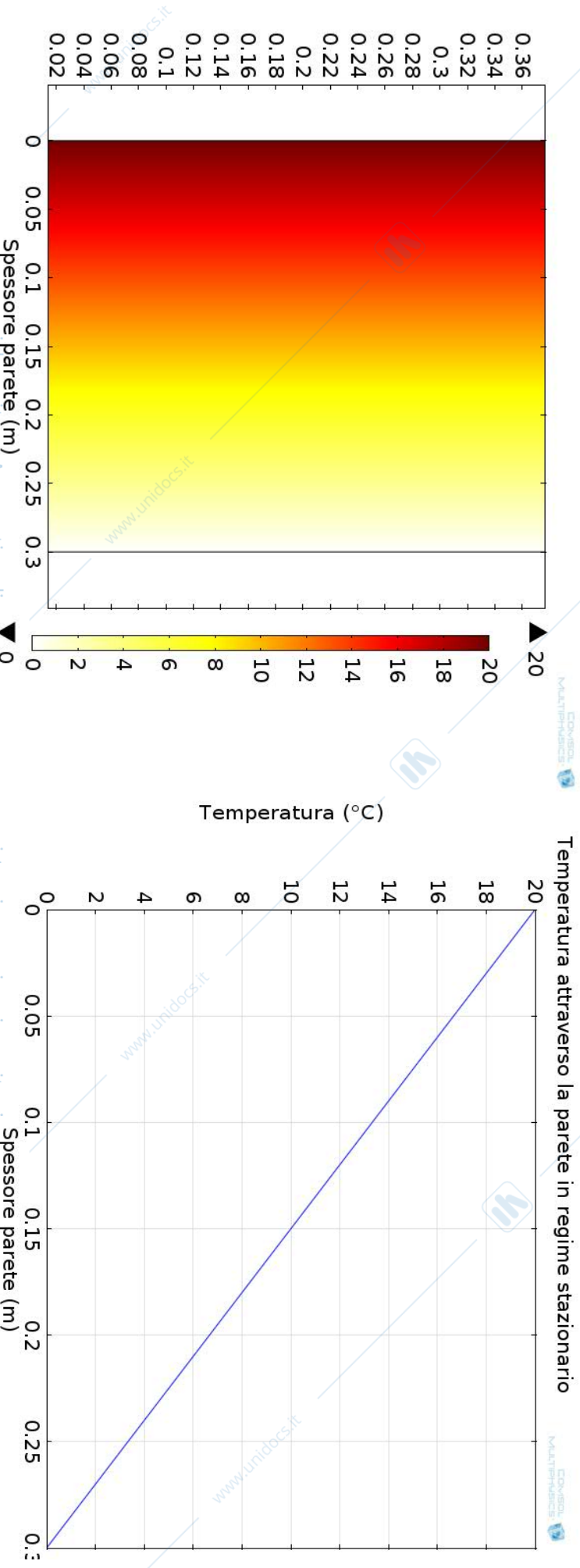
⇓

$$T(x) = T_1 - \left(\frac{T_1 - T_{amb}}{h} \right) x$$

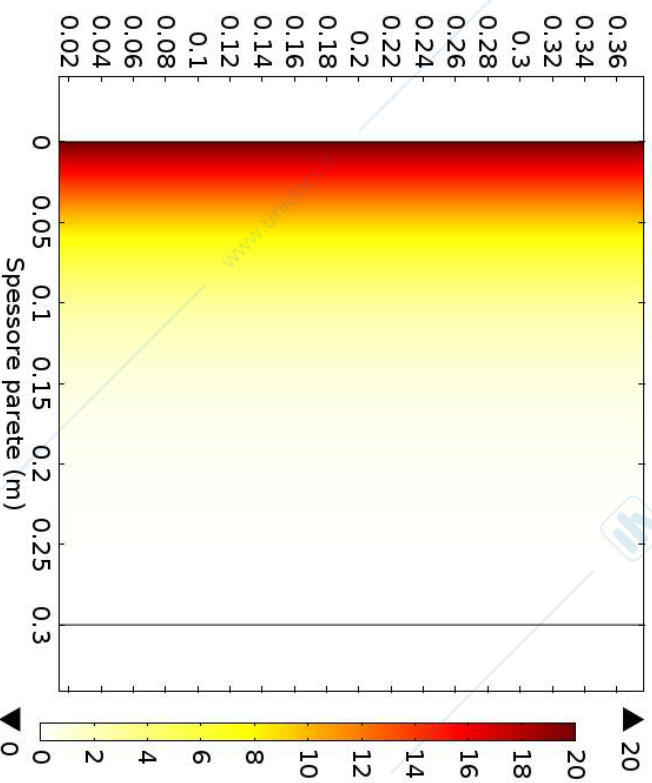
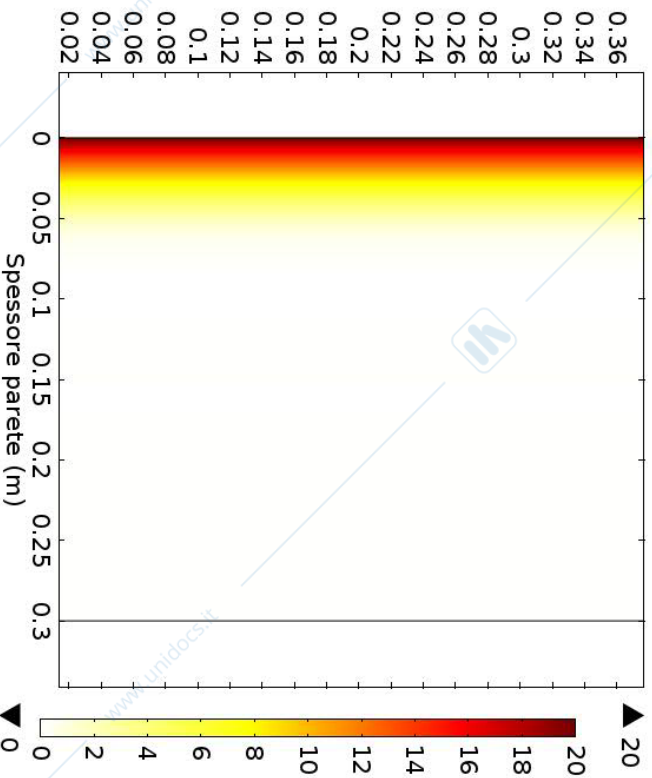
Esempio pratico:

Consideriamo una casa di montagna con pareti di legno di pino spesse 30 cm ($k=0.15 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, $\rho=482 \text{ kg/m}^3$). L'interno della casa si trova alla temperatura (fissa) di 20°C e la temperatura esterna (fissa) è di 0°C , la temperatura iniziale delle pareti è anch'essa di 0°C . Vediamo come il calore penetra nelle pareti di legno della casa, sia in funzione del tempo che in condizioni stazionarie. Simuliamo con COMSOL[®] l'andamento della temperatura all'interno della parete di legno sia in condizioni dinamiche che in condizioni stazionarie.

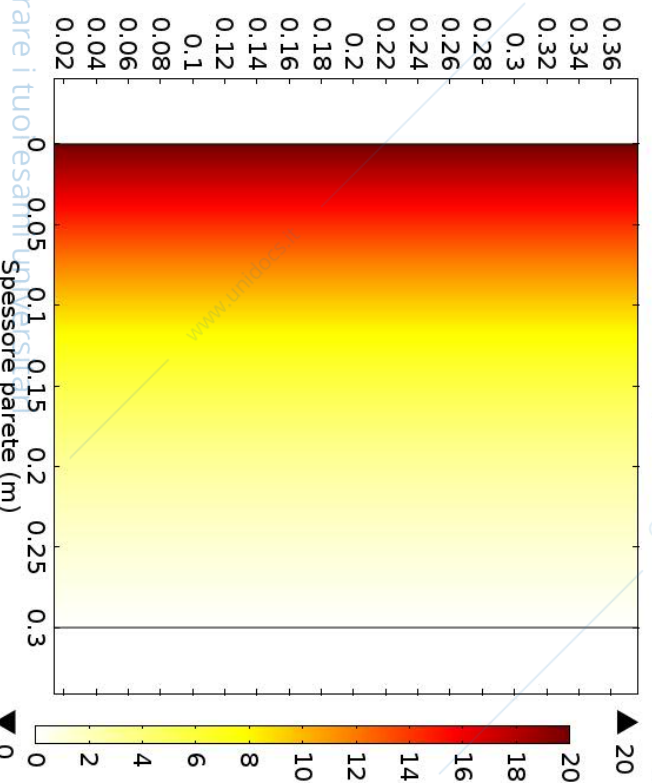
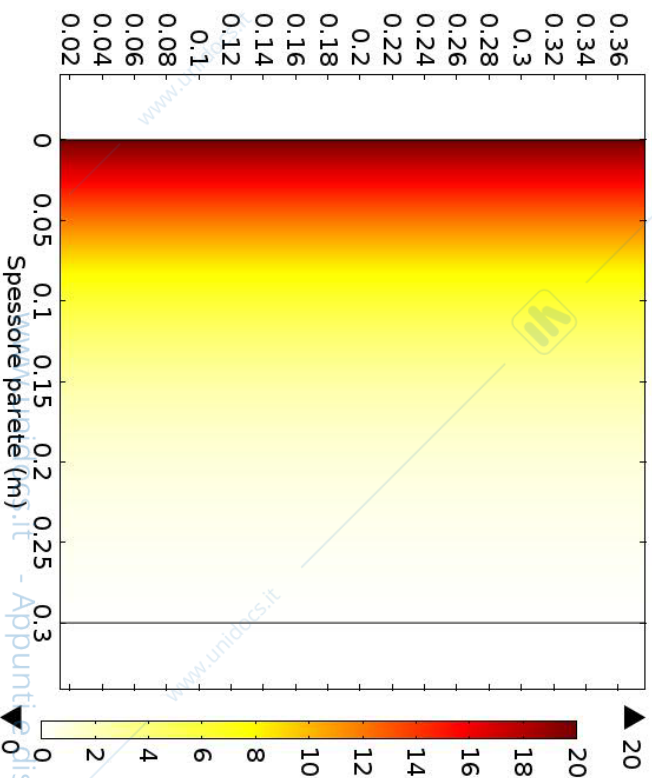
1) Condizioni stazionarie



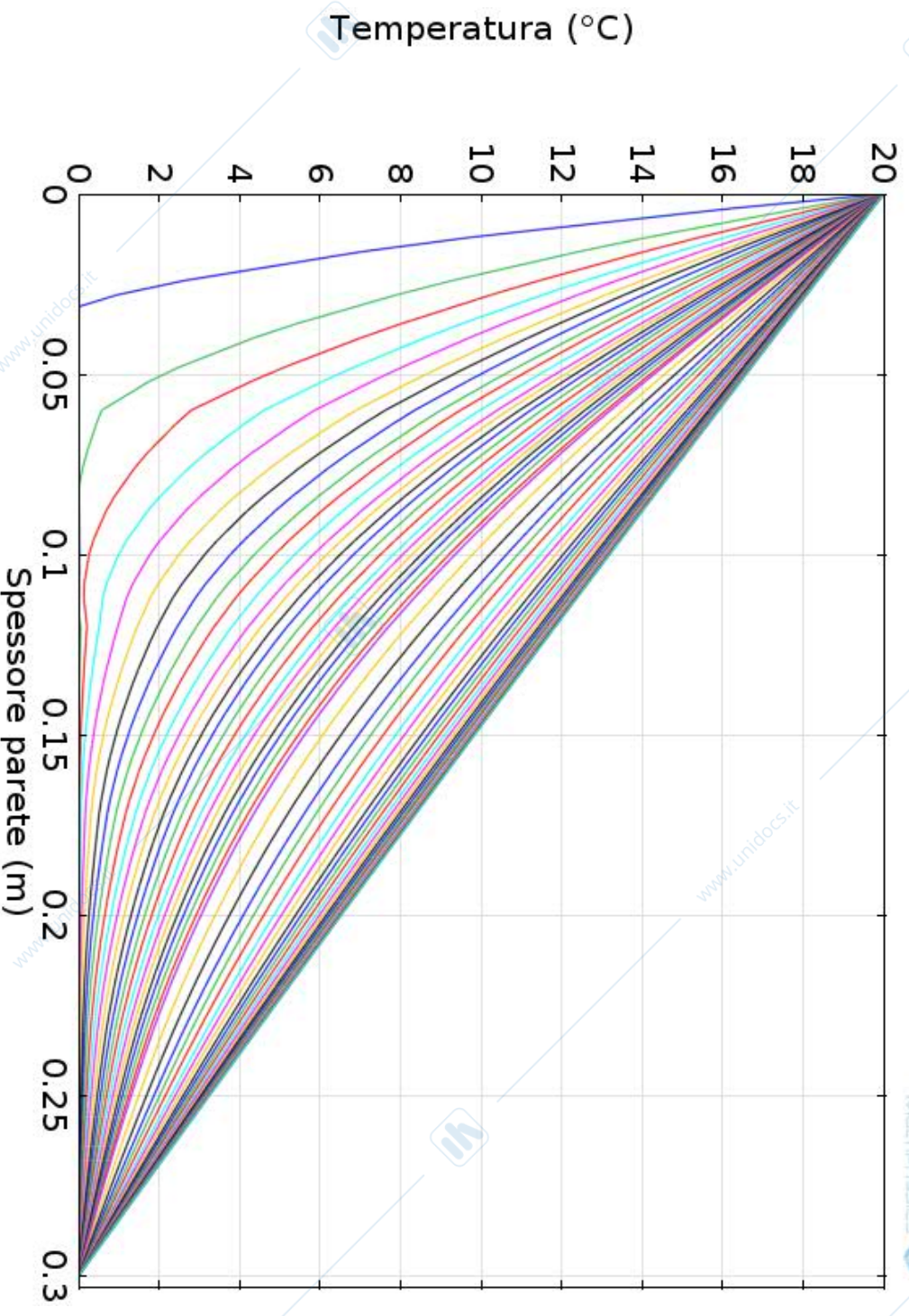
2) Condizioni dinamiche: 1h, 6h, 12h, 24h



Time= 24 h - Temperatura (°C)



Temperatura all'interno della parete al variare del tempo



2) **Convezione termica**

La convezione termica avviene nei fluidi, con spostamenti di materia, tramite correnti convettive. La parte vicina alla sorgente di calore aumenta di temperatura e diminuisce di densità, originando correnti convettive ascensionali che permettono alle parti più fredde di avvicinarsi a loro volta alla sorgente di calore. La convezione è, per esempio, responsabile del movimento delle masse d'aria nell'atmosfera.

3) Irraggiamento termico:

un corpo a temperatura T irraggia energia sotto forma di onde elettromagnetiche che si propagano nello spazio circostante, anche se vuoto. L'energia irradiata da un corpo dipende dalla sua temperatura, dall'area A della superficie radiante e dal tempo Δt , secondo la legge di Stefan-Boltzmann:

$$Q = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot T^4 \cdot \Delta t$$

dove

$\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ è la costante di Boltzmann
 ε è un coefficiente adimensionato che dipende dalle caratteristiche della superficie radiante e dalla frequenza della radiazione. In particolare $\varepsilon = 1$ se la superficie ha le caratteristiche di un corpo nero (\Rightarrow corpo ideale che assorbe tutta la radiazione da cui viene investito).

Contemporaneamente il corpo assorbe una parte dell'energia elettromagnetica emessa da altri corpi e che lo colpisce. Tramite questi fenomeni, la temperatura del corpo aumenta o diminuisce a seconda di bilancio tra energia irradiata ed assorbita.