

Trasformazioni di un sistema termodinamico

Processi reversibili

Un processo **reversibile** è un processo che può essere “invertito” con un cambiamento infinitesimo di una variabile.

Il Sistema è, istante per istante, in equilibrio con l'ambiente.
È una idealizzazione. **Non esiste in realta'.**

È necessario introdurre il concetto astratto di “**processo reversibile**” perché la Termodinamica Classica dell'Equilibrio, non utilizza la variabile tempo.

In una trasformazione reversibile i parametri di stato sono sempre definiti

Il gas passa per stati termodinamici ed è possibile ripercorrere la trasformazione “all'indietro” variando di un infinitesimo un parametro di stato

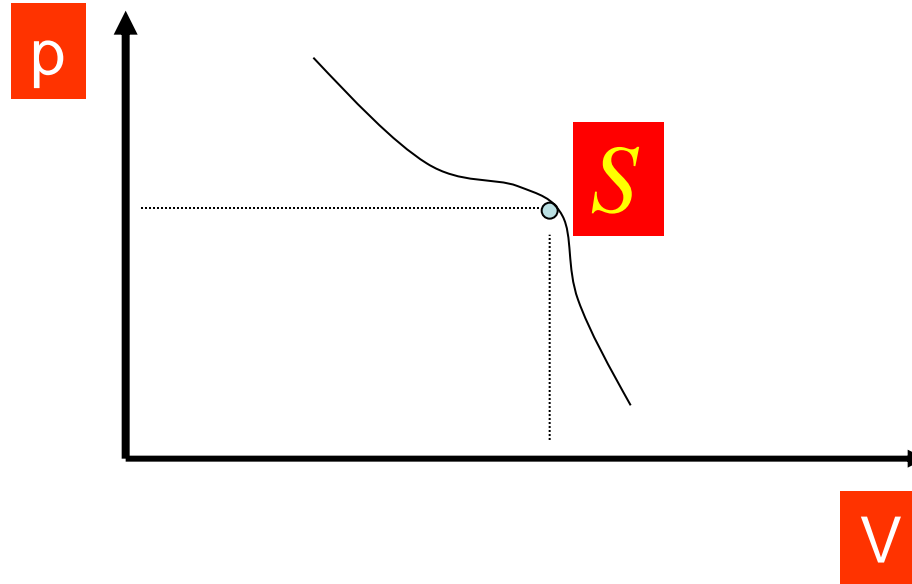
Processi reversibili (2)

- Non vi sono forze dissipative (perdite di energia per turbolenze, attrito)
 - Non vi sono forze non bilanciate (processo quasi-statico)
- Non vi sono processi chimici o trasferimenti macroscopici di calore
- I processi reversibili generano il lavoro massimo
- Richiedono un tempo Infinito
- SONO ASTRAZIONI TEORICHE

TUTTI I PROCESSI SPONTANEI SONO IRREVERSIBILI!!

Il piano di Clapeyron

Uno stato termodinamico si rappresenterà con un punto nel piano pV



Una linea **continua** nel piano di Clapeyron rappresenta una successione di **stati termodinamici** e **pertanto, un processo REVERSIBILE**

Una trasformazione irreversibile non si può rappresentare nel piano di Clapeyron

Calcolo di trasformazioni reversibili

In una trasformazione reversibile generica si calcolano nell'ordine:

1- **variazione di energia interna**

funzione di stato

2 – **lavoro**

come integrale

3 – **calore**

come somma algebrica dei primi due termini

fare MOLTA attenzione ai segni!

Trasformazione adiabatica

In una trasformazione adiabatica il sistema è isolato termicamente dall'ambiente

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

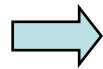
trasformazione
adiabatica

gas perfetto: $dU = nc_{nV}dT = -dW = -pdV$

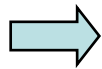
$$d(pV) = Vdp + pdV = d(nRT) = nRdT$$

$$\Rightarrow Vdp = -pdV + nRdT = nc_{nV}dT + nRdT$$

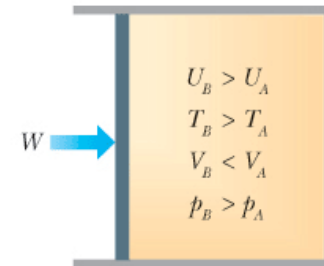
$$\Rightarrow Vdp = nc_{np}dT$$



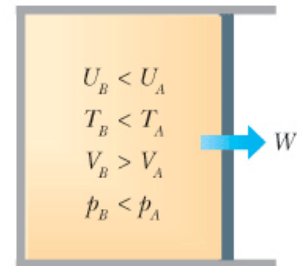
$$\frac{Vdp}{pdV} = \frac{nc_{np}dT}{-nc_{nV}dT} = -\frac{c_{np}}{c_{nV}} = -\gamma$$



$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

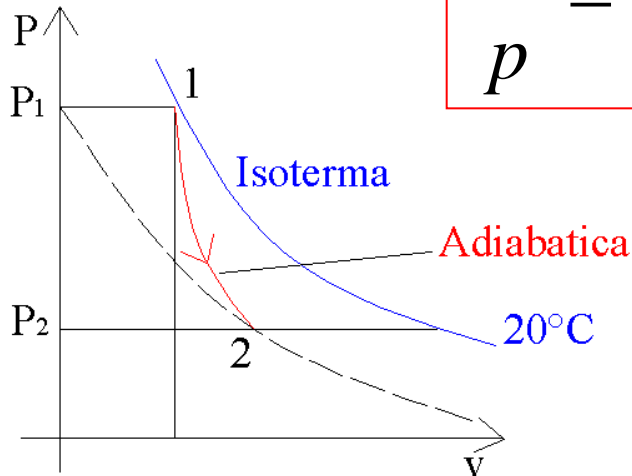


compressione adiabatica



espansione adiabatica

Trasformazione adiabatica (2)



$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

$$\Rightarrow \int_{p_i}^{p_f} \frac{dp}{p} = -\gamma \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$
$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma$$

$$pV^\gamma = \text{costante}$$

$$(pV)V^{\gamma-1} = \text{costante}$$

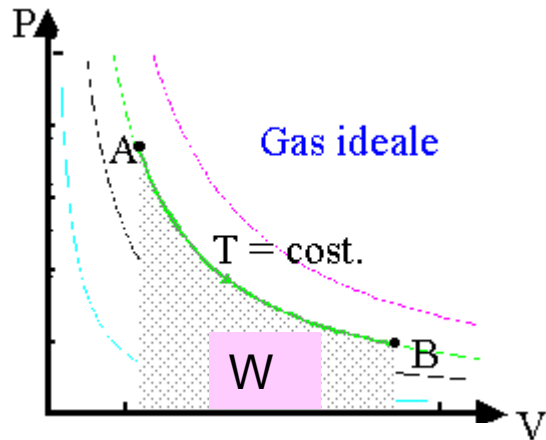
$$\Rightarrow TV^{\gamma-1} = \text{costante}'$$

In una espansione adiabatica la temperatura T diminuisce e viceversa, una compressione adiabatica va accompagnata da un aumento della temperatura

Applicazioni: espansioni o compressioni **rapide**, fenomeni che coinvolgono **grandi masse**, meteorologia

Trasformazione isoterma

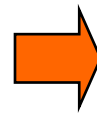
La trasformazione isoterma avviene a temperatura costante



$$T = \text{costante}$$

$$pV = \text{costante}$$

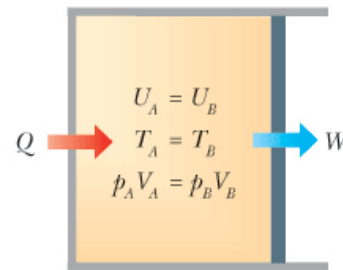
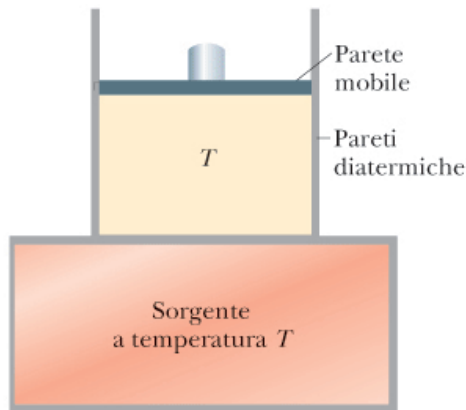
In un **gas ideale**, anche l'energia interna rimane invariata se T è costante



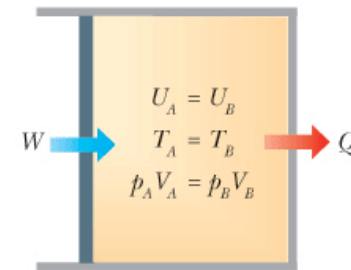
$$Q - W = 0 \Rightarrow Q = W$$

trasformazione isoterma di un gas perfetto

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$



espansione isoterma



compressione isoterma

Se viene compiuto lavoro sul sistema, per mantenere costante la temperatura (e l'energia interna), il sistema trasferisce in ugual misura calore all'ambiente

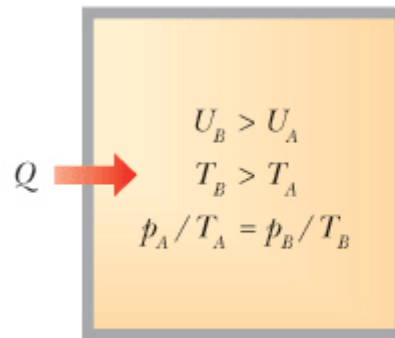
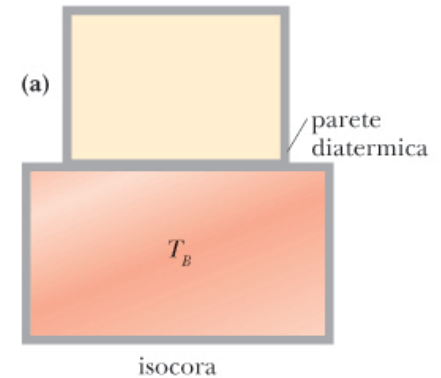
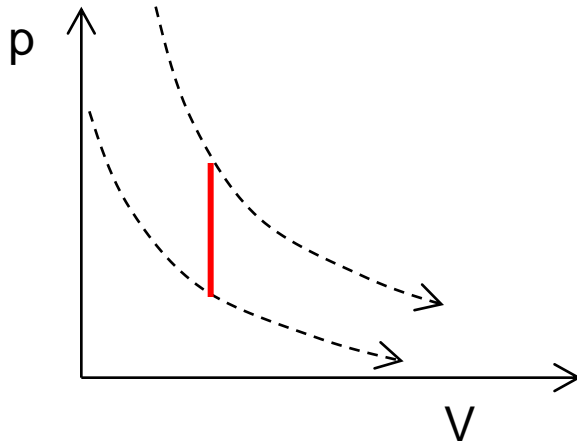
Trasformazione isocora

La trasformazione **isocora** avviene a volume costante

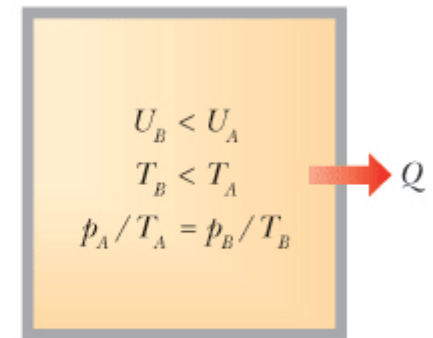
$$W = 0 \Rightarrow \Delta U = Q$$

$$V = \text{costante}$$

$$Q = nc_v \Delta T$$



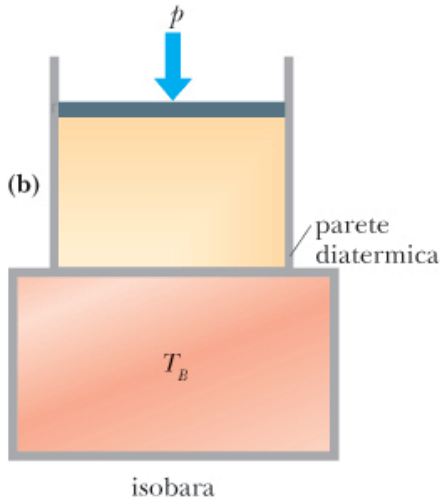
riscaldamento isocoro



raffreddamento isocoro

Applicazioni: trasformazioni in ambienti chiusi

Trasformazione isobara

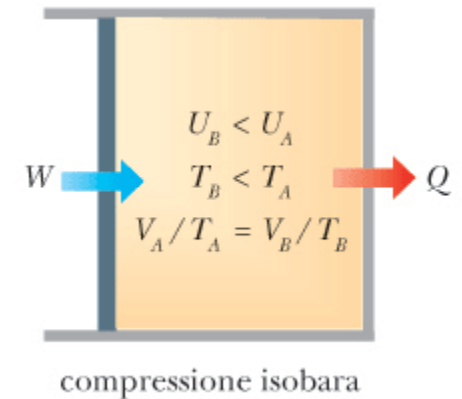
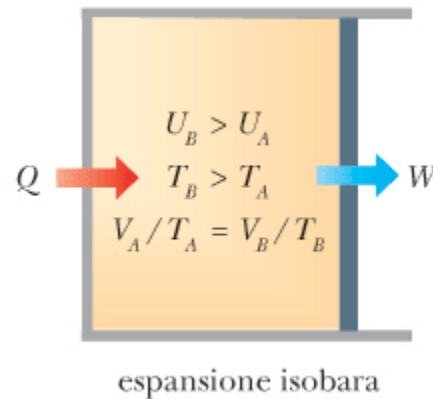
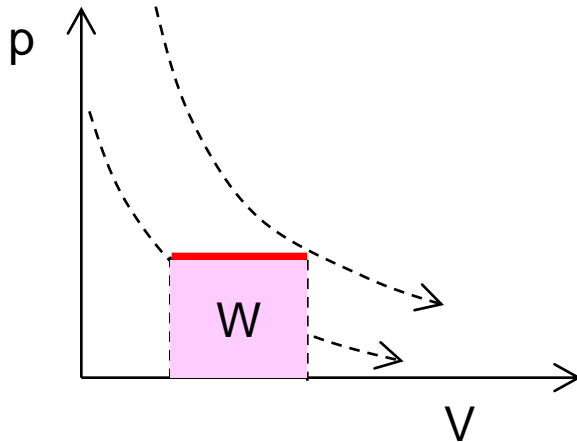


La trasformazione isobarica avviene a pressione costante

$$p = \text{costante}$$

$$W = p\Delta V$$

$$Q = \Delta U + p\Delta V$$

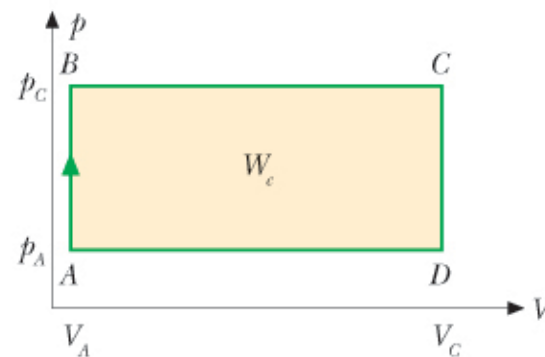
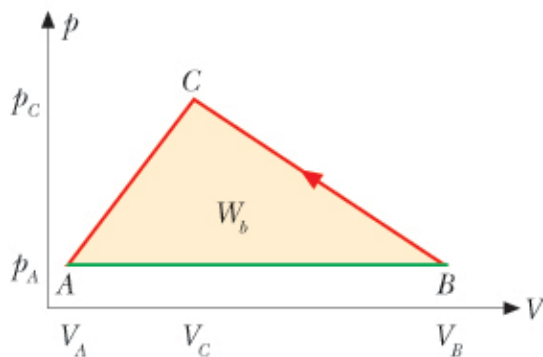
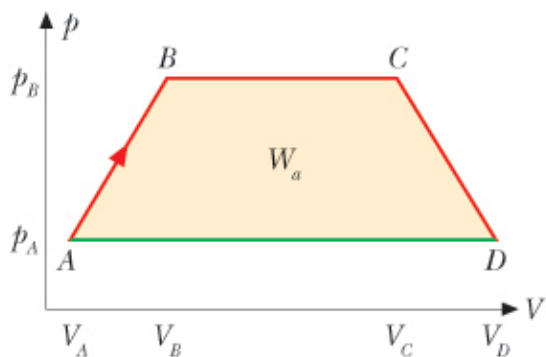


Trasformazioni cicliche

La trasformazione inizia e finisce nello stesso stato

$$\Delta U = 0$$

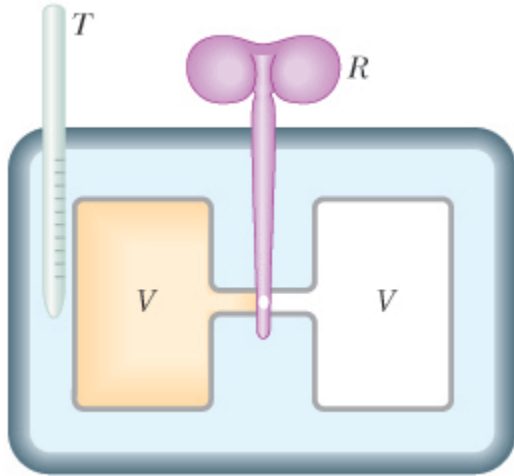
$$Q - W = 0$$



Il lavoro coincide con l'area della superficie interna al diagramma del ciclo

- non è nullo il calore fornito o ceduto
- non è nullo il lavoro prodotto o assorbito

Espansione libera



Il gas si trova inizialmente confinato in una delle camere del contenitore.

Quando si apre il rubinetto d'arresto, si espande nell'altra camera che è vuota.

Il processo è adiabatico.

Il gas non compie lavoro espandendosi nel vuoto

Il processo è **irreversibile** e non ammette una rappresentazione nel piano di Clapeyron

$$\Delta U = 0$$



$$T = \text{costante}$$

Entropia

I fenomeni spontanei hanno una spiccata caratteristica di **irreversibilità**

Il senso dei processi irreversibili è controllato dall'entropia

Quando in un sistema chiuso avviene un processo irreversibile, l'entropia del sistema aumenta sempre, non diminuisce mai!

La entropia S è una **funzione di stato**

L'entropia non obbedisce **nessun principio di conservazione**

Entropia: approccio macroscopico

La variazione di entropia in una trasformazione reversibile tra uno stato iniziale e uno stato finale è così definita:

Processo reversibile

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

$$[S] = \text{J/K}$$

Se la trasformazione è isoterma: $\Delta S = \frac{Q}{T}$

$$Q > 0 \Rightarrow \Delta S > 0$$
$$Q < 0 \Rightarrow \Delta S < 0$$

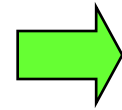
Allora, S può diminuire?

SI, MA SOLO PER LA TRASFORMAZIONE REVERSIBILE

Entropia: approccio macroscopico

GAS PERFETTO

dalla prima legge: $dU = dQ - dW$

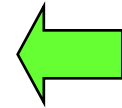


$$dQ = dW + dU$$

$$= pdV + nc_{nV}dT$$

$$= nRT \frac{dV}{V} + nc_{nV}dT$$

$$\frac{dQ}{T} = nR \frac{dV}{V} + nc_{nV} \frac{dT}{T}$$



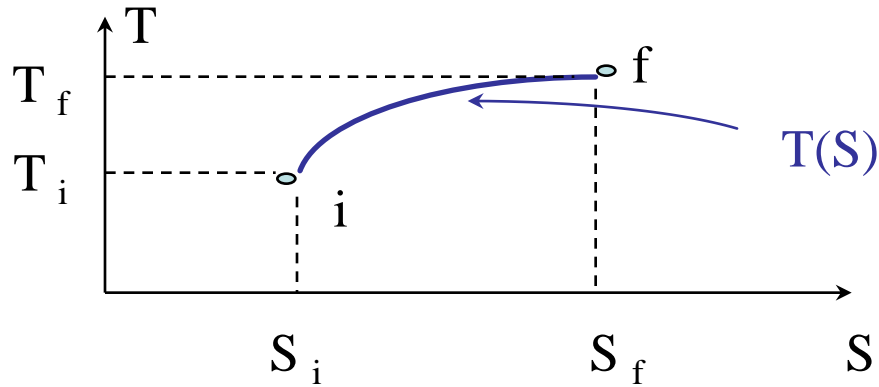
Integrando tra uno stato iniziale e uno finale

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + nc_{nV} \ln \frac{T_f}{T_i}$$

La entropia **S** è una **funzione di stato**

Dipende solo dalle proprietà degli stati iniziale e finale e **non dal tipo di processo!**

Diagramma T-S

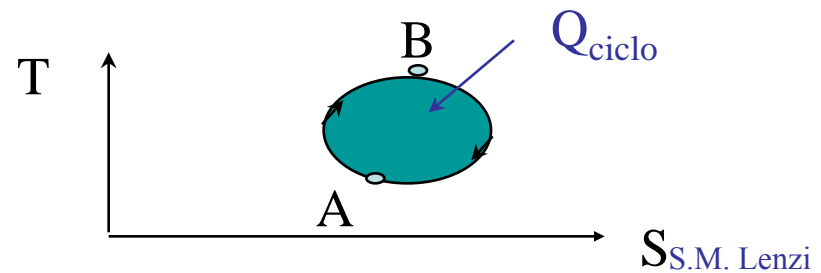
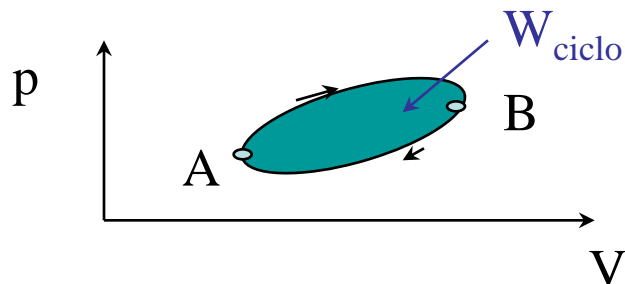


Gli stati termodinamici e le trasformazioni termodinamiche possono essere rappresentati in un **Diagramma T-S** :

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

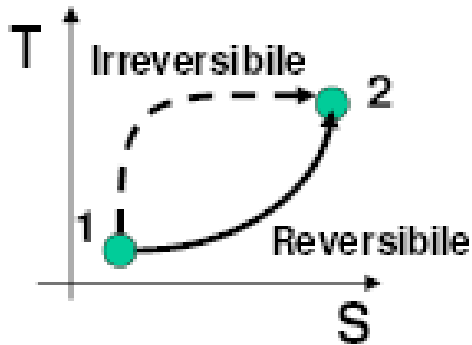
$$\int_i^f T(S) dS \equiv \int_i^f dQ = Q$$

Per una **trasformazione ciclica reversibile**, le aree incluse nelle curve chiuse rappresentative del ciclo **nei diagrammi p-V e T-S sono uguali** $|W| = |Q|$

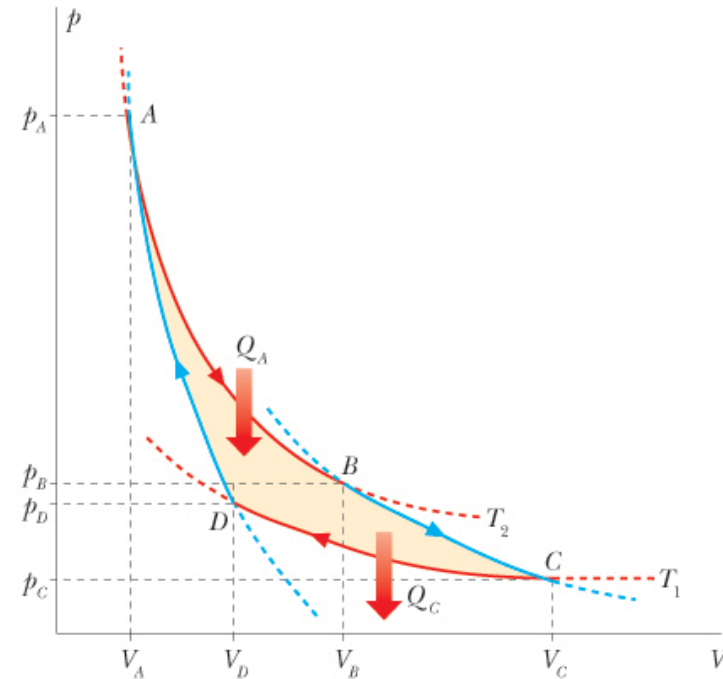


Calcolo della variazione di entropia

Siccome l'entropia è una funzione di stato, non può dipendere dal percorso



La variazione di entropia in un processo
IRREVERSIBILE
può essere calcolata tramite la variazione
di entropia per un processo
REVERSIBILE
che porti il sistema
dalla situazione iniziale a quella finale



Seconda Legge della Termodinamica

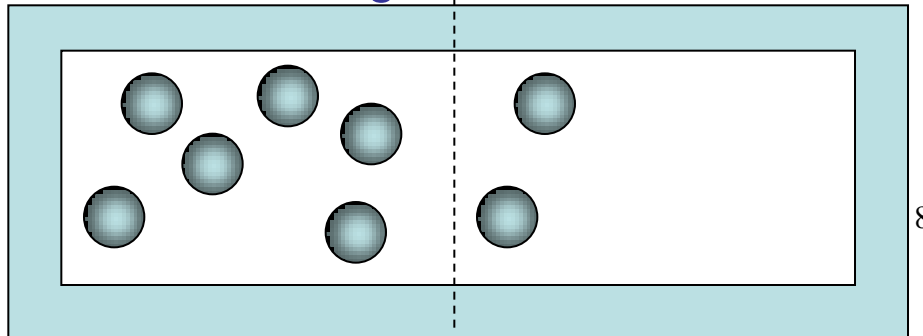
Se un processo avviene in un sistema chiuso,
l'entropia del sistema aumenta quando si tratta
di un processo irreversibile,
l'entropia rimane costante quando il
processo è reversibile,
e comunque non diminuisce mai

$$\Delta S \geq 0$$

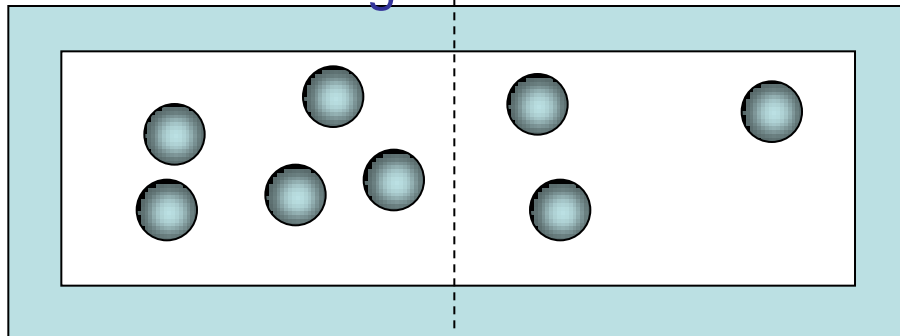
Entropia: approccio microscopico

Quante sono le configurazioni possibili con 8 molecole da distribuire in due scatole?

configurazione A



configurazione B



- 1) scegliamo la prima molecola: 8 possibilità
- 2) per la seconda abbiamo 7 possibilità, e così via
- 3) Il numero totale di possibilità è otto fattoriale:
$$8 \times 7 \times 6 \times 5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1 = 8! = 40320$$
- 4) Siccome le molecole sono indistinguibili, non c'è modo di sapere, in una data configurazione in che ordine siano state collocate.
- 5) Conf. B, a destra: l'ordine ha tante possibilità:
$$3 \times 2 \times 1 = 3! = 6$$

a sinistra:
$$5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1 = 5! = 120$$

Entropia: aspetto statistico

I **modi indipendenti** di raggiungere la configurazione B sarà:

$$\frac{8!}{5! \times 3!} = \frac{40320}{120 \times 6} = 56$$

In generale, la molteplicità delle diverse configurazioni può essere ottenuta tramite il numero combinatorio:

$$w = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

Nel nostro caso, ad esempio abbiamo 9 configurazioni possibili di molteplicità:

$$\binom{8}{1} = \frac{8!}{1!7!} = 8 \quad \text{conf. con 1 molecola a sinistra}$$

$$\binom{8}{2} = \frac{8!}{2!6!} = 8 \cdot 7 / 2 = 28 \quad \text{2 molecole a sinistra}$$

Totale stati indipendenti: $256 = 2^8$

La distribuzione risulta concentrata nella configurazione più simmetrica

conf.	n	N-n	w
A	8	0	1
b	7	1	8
c	6	2	28
d	5	3	56
f	4	4	70
g	3	5	56
h	2	6	28
i	1	7	8
j	0	8	1

Entropia: aspetto statistico

La meccanica statistica ipotizza che tutti gli stati indipendenti sono equiprobabili, e allora, il sistema termodinamico trascorrerà lo stesso tempo in ciascuno dei 256 stati.

Le 9 configurazioni, però non sono equiprobabili.

La configurazione simmetrica è 70 volte più probabile della configurazione con tutte le molecole da un lato.

Incrementando il numero di molecole, la distribuzione si fa sempre più piccata sul valor medio.

Notiamo allora che lasciati a loro stessi, i sistemi tendono ad assumere configurazioni a cui corrispondono probabilità maggiori. Dalla seconda legge sappiamo che queste corrispondono alla massima entropia.

Equazione dell'entropia di Boltzmann

$$S = k \ln w$$

L'entropia è massima per la configurazione più disordinata!