

Basi concettuali della Termodinamica

Il termine termodinamica indicava in origine lo studio del calore ed è stato poi allargato ad includere lo studio della trasformazione dell'energia in tutte le sue forme. La termodinamica si basa su alcuni postulati che costituiscono i principi della termodinamica. Il primo, il *principio zero*, fu formulato attorno al 1931; si riferisce alla possibilità di spontaneo passaggio di calore da un corpo a temperatura T_1 ad un altro a temperatura T_2 , con $T_1 > T_2$.

Il concetto di temperatura è uno dei più profondi della termodinamica. Come il tempo è la variabile fondamentale della dinamica, la temperatura è la variabile fondamentale della termodinamica. Consideriamo per il momento, la temperatura come un affinamento e un'espressione quantitativa della nozione di "calore" (inizialmente si postulò l'esistenza del "calorico", un fluido vero e proprio; non si credeva che il calore fosse compatibile con l'energia).

Il *primo principio* è generalmente enunciato come "*l'energia si conserva*". Il fatto che sia l'energia che si conserva, e non il calore, fu il concetto fondamentale compreso negli anni 1850. In effetti, l'emergere dell'energia come concetto unificatore fu uno dei maggiori successi della scienza del diciannovesimo secolo. L'energia infatti spodestò dalla sua posizione centrale l'apparentemente più tangibile concetto di "forza" che era stato considerato il concetto unificatore.

Poniamo ora la nostra attenzione sull'energia e sulle sue molteplici forme.

Energia

L'energia è una grandezza fisica che esprime la capacità di un sistema di compiere lavoro. Sotto questi termini il lavoro si riferisce quindi al trasferimento di energia che interviene quando un corpo, sotto l'azione di una forza, si sposta lungo la direzione di questa. Si è in presenza di un lavoro per esempio quando una molla elastica viene allungata o quando il gas in un cilindro viene compresso.

Se lo spostamento S e la forza F hanno la stessa direzione, il lavoro L calcolato come:

$$(1) \quad L = F \cdot S$$

è positivo e l'oggetto acquista energia; quando invece forza e spostamento hanno verso opposto il lavoro risulta negativo e il corpo perde energia.

Dimensionalmente l'unità di misura del lavoro è data da un'unità di forza moltiplicata per un'unità di spostamento. Nel sistema internazionale il *Joule* (J) è il prodotto di un newton per un metro.

La potenza è la rapidità con cui viene compiuto lavoro; in altre parole, la misura della quantità di lavoro che può essere effettuata nell'unità di tempo. Poiché il lavoro equivale, in un determinato processo, all'energia che viene trasformata in quel processo, si può dire che la potenza rappresenta la rapidità con cui viene trasformata l'energia. La potenza viene misurata nel Sistema Internazionale in *Watt* ($W=1J/1s$) ma un'altra unità di misura assai diffusa è il *Cavallo Vapore* ($1CV=735,5 W$).

Tipi di energia

Nell'ambito puramente meccanico si distinguono due diverse forme di energia: un corpo in movimento possiede un'energia cinetica per effetto del moto ($E_c = mv^2$) e può possedere una determinata quantità di energia potenziale in relazione alla posizione che esso occupa all'interno di un campo di forze conservativo, ad esempio il campo gravitazionale.

Nel corso del moto in un campo di forze, l'energia potenziale si trasforma in energia cinetica e viceversa, ma la loro somma è costante. Così, un pendolo oscillante ha energia potenziale massima agli estremi dell'oscillazione, possiede energia cinetica e potenziale in porzioni variabili nei punti intermedi, e raggiunge il valore massimo di energia cinetica nei punti di elongazione minima.

In generale, l'energia esiste in molte forme diverse che possono trasformarsi in parte o totalmente l'una nell'altra: si parla infatti di energia termica, chimica, elettrica, di radiazione e atomica.

Tali forme di energia sono definite di "Serie A", perché sono di alta qualità e alto valore economico. Mentre un'energia di bassa qualità e altrettanto basso valore economico, e per questo definita di "Serie B", è il **calore (Q)**.

Il **calore** è una forma di energia che spesso viene prodotta quando si creano altri tipi di energia. Il motore di un'auto si scalda quando è in moto e per evitare che si surriscaldi è necessario utilizzare un sistema di raffreddamento. Quando si accende una lampadina si genera sia luce sia calore: il calore prodotto viene sprecato, perché non può essere usato. Quindi è impossibile convertire il calore in altre forme di energia.

In fisica si adotta per il calore la stessa unità di misura valida per il lavoro e l'energia, cioè il *Joule*.

Nel XIX secolo si scoprì che *l'energia può essere trasformata ma non creata né distrutta*. Questa affermazione, conosciuta come **principio di conservazione dell'energia**, sta alla base del primo principio della termodinamica.

Sistema Termodinamico

Per poter definire e applicare il primo principio è necessario introdurre la definizione di **sistema termodinamico**.

Un **sistema** è una porzione di spazio delimitata da una superficie, chiamata anche "*pelle*" del sistema, che separa un ipotetico "interno" dall'esterno.

Il complementare di un sistema termodinamico è l'**ambiente**, definito semplicemente come l'insieme di ciò che non appartiene al sistema.

L'unione di sistema e ambiente è chiamato **universo**. Ed è all'universo che il primo principio della termodinamica si riferisce.



Figura a - Sistema+Ambiente=Universo

Le proprietà del sistema vengono esaminate in due soli istanti: Il “prima” e il “dopo” del processo, senza prendere in considerazione gli stati intermedi, che non hanno alcuna rilevanza ai fini dello studio del processo.

Un sistema termodinamico può essere:

- **CHIUSO** se non scambia materia con l’ambiente; in questo caso il suo contenuto rimane costante, quindi la sua massa risulta invariante.
- **APERTO** se vi è flusso di materia attraverso la superficie del sistema, cioè attraverso aperture in cui si ha passaggio di massa.

Un esempio di sistema chiuso sono le masse d’aria; un sistema aperto può essere ben rappresentato dal serbatoio di un’auto.

Prendiamo in considerazione un sistema termodinamico chiuso dotato di una energia iniziale E_1 (in una qualsiasi forma); sia E_2 l’energia finale del sistema tale che $E_2 > E_1$.

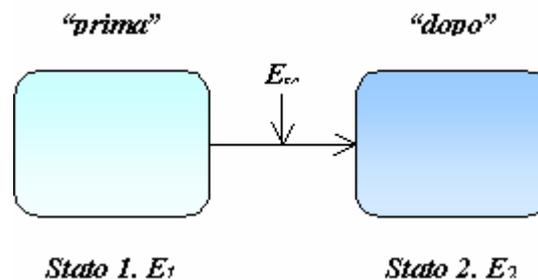


Figura b- Passaggio di un sistema dallo stato 1 allo stato 2 ad energia maggiore

Vogliamo fare ora un bilancio energetico tra il “prima” e il “dopo” :

$$(2) \quad E_2 - E_1 = E_{sc}$$

Dove E_{sc} rappresenta l'energia scambiata dal sistema.

Da queste considerazioni deduciamo che una certa quantità di energia è entrata nel sistema. Quindi si arriva alla conclusione che, escludendo il trasporto convettivo, *l'energia può passare attraverso la superficie di un sistema termodinamico chiuso.*

Nella termodinamica i trasferimenti di energia tra sistema e ambiente vengono ricondotti a due categorie:

- **LAVORO** (mediante la deformazione della superficie)
- **CALORE**

Calore (Q) e lavoro (L) sono due modalità di trasferimento di energia che non implicano trasporto di materia.

In termodinamica si adottano le seguenti convenzioni:

- ⇒ Il lavoro L effettuato dal sistema sull'ambiente (uscente) è assunto come positivo
- ⇒ Il calore Q fornito dall'ambiente al sistema (entrante) è positivo.

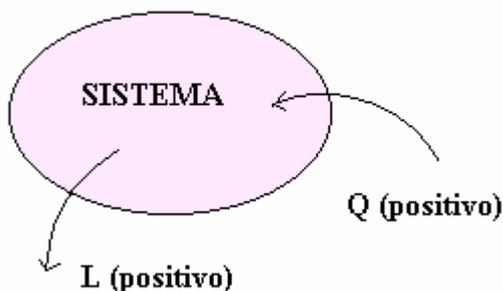


Figura c - Convenzione segni calore e lavoro

Primo principio per sistemi chiusi

Dato un sistema con energia iniziale E_1 , energia finale E_2 , con $E_2 > E_1$ si ha che

$$(3) \quad E_2 - E_1 = Q - L$$

Questa formula può essere interpretata in questo modo:

l'eventuale incremento di energia di un sistema è dato dalla differenza tra calore fornito al sistema e lavoro effettuato dal sistema stesso.

La termodinamica, con il primo principio, introduce una nuova modalità di immagazzinamento dell'energia: *l'energia interna* (indicata normalmente con U): essa è legata allo stato microscopico della materia ed è la risultante a livello macroscopico del frenetico agitarsi dei suoi componenti elementari (atomi e molecole). Per facilitarne l'intuizione si può dire che l'energia interna per unità di massa di un corpo è legata strettamente alla sua temperatura e, con minor rilevanza, alla sua pressione. Nello studio della termodinamica spesso capita che le variazioni di energia diversa dall'energia interna sono nulle o trascurabili e in tal caso la variazione di energia interna si identifica con la somma (algebraica) del lavoro e del calore entranti in un corpo, in tal caso si può scrivere:

$$(4) \quad U_2 - U_1 = Q - L$$

Questa equazione rappresenta la forma più utilizzata del primo principio.

Stato fisico di un sistema

Dato un sistema, il suo **Stato fisico** è assegnato quando definisco tutte le grandezze atte a descrivere integralmente il sistema stesso. Tale definizione è valida solo in caso di sistemi omogenei, cioè sistemi che in ogni punto hanno le medesime caratteristiche fisiche, e quindi le proprietà che li descrivono valgono ovunque.

Energia interna come funzione di stato

In termodinamica una grandezza che dipende da volume, pressione e temperatura, cioè da quei parametri che caratterizzano le proprietà macroscopiche di un sistema, indipendentemente dalla sua struttura locale, viene definita *funzione di Stato*. Intuitivamente funzioni di stato sono quelle variabili il cui valore non dipende dal cammino effettuato, ma dal punto iniziale e finale.

Il calore Q e il lavoro L non sono funzioni di stato, perché il loro valore dipende dal cammino percorso. Solamente le funzioni di stato sono grandezze differenziabili, quindi oggetti come dQ e dL non sono differenziali esatti; pertanto per indicare l'inesattezza di tali differenziali si utilizza la seguente notazione δQ e δL , che sta ad indicare piccole variazioni rispettivamente di calore e lavoro.

Un sistema caratterizzato da un particolare stato fisico può passare da uno stato iniziale ad uno finale mediante diversi percorsi, non necessariamente per quelli più diretti.

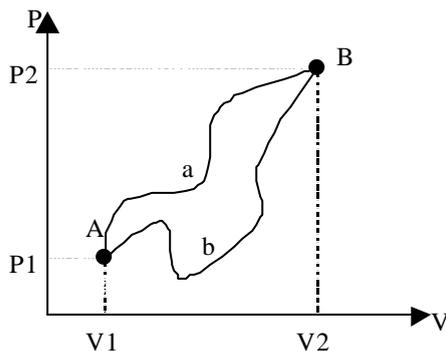


Figura 4 - Possibili cammini

Supponiamo di avere un gas contenuto in un recipiente dotato di un pistone. Mediante tale pistone comprimo il gas: il suo volume cala mentre la pressione sale. Tale sistema si porta da uno stato iniziale, di equilibrio, a quello finale, mediante infinite trasformazioni, e quindi graficamente mediante diversi cammini.

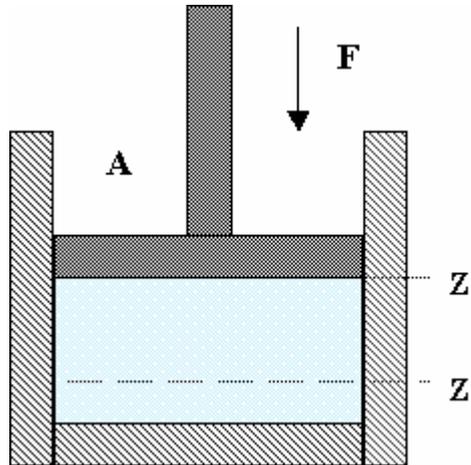


Figura 5 - Recipiente dotato di pistone contenente un gas

Chiamo F la forza applicata sul pistone, z la sua posizione e A l'area sottesa, si ha:

$$(5) \quad F = PA$$

Dove P rappresenta la pressione del gas. Il volume V è dato da:

$$(6) \quad V = Az$$

Ma comprimendo il gas mediante il pistone il volume varia secondo la seguente relazione:

$$(7) \quad V = A \quad z$$

quindi il lavoro subito dal gas è:

$$(8) \quad L = F \quad z$$

Sostituendo ottengo:

$$(9) \quad L = P \quad V$$

Se analizziamo graficamente il processo, il lavoro L è rappresentato dal percorso rappresentato in figura:

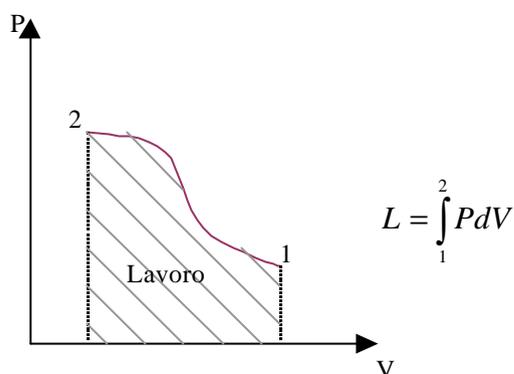


Figura d - Percorso seguito nella compressione del gas

Quindi un diverso cammino implica un calore e lavoro diversi, ma, in base alle numerose osservazioni compiute, la differenza tra calore Q e lavoro L rimane costante, cioè:

$$(10) \quad Q - L = \text{cost}$$

Ciò significa che la **variazione di energia interna** del sistema è **una costante di stato**, per questo U è una funzione di stato. Quindi è perfettamente lecito indicare una variazione infinitesima dell'energia interna del sistema con il simbolo dU .

Il primo principio, identificato con il principio di conservazione dell'energia, non riesce a distinguere tra le sue diverse forme; si dice che esso coglie l'aspetto quantitativo dell'energia senza coglierne la qualità.

Se, per esempio, si pone un cubetto di acciaio freddo in un bicchiere di acqua calda, sperimentalmente si nota che l'acciaio si scalda e l'acqua si raffredda; agli effetti del primo principio l'acqua cede parte della sua energia interna all'acciaio che, acquisendola si riscalda; sempre con riferimento al primo principio poteva però verificarsi che l'acqua si riscaldasse ulteriormente aumentando la sua energia interna e l'acciaio si raffreddasse ulteriormente, diminuendo la sua energia interna dello stesso quantitativo; ogni persona con un minimo di sensibilità fisica sa tuttavia che questo secondo evento non può verificarsi: questa osservazione ha aperto la strada al secondo principio della termodinamica.

Secondo principio della termodinamica

Il francese Brigrone fu il maggior studioso del secondo principio sotto un aspetto scientifico – filosofico (il concetto filosofico base è che il tempo non può tornare indietro).

L'equivalenza di energia sotto forma di calore ed energia sotto forma di lavoro (stessa unità di misura e possibilità di convertire una forma nell'altra

indiscriminatamente), sancita dal primo principio e' limitata dal secondo principio che determina il senso in cui possono svolgersi i processi spontanei:

Lavoro	⇒	calore	sempre possibile
Calore	⇒	lavoro	impedita

Storicamente il secondo principio venne enunciato quasi contemporaneamente in due forme apparentemente diverse ma che vedremo essere equivalenti:

Clausius (1850)

Kelvin-Plank (1851)

Prima di enunciare il secondo principio è necessario dare alcune importanti definizioni:

1)Serbatoio di calore: è un sistema chiuso, teoricamente di dimensioni finite, il quale può scambiare quantità arbitrariamente grandi di calore mantenendo costante la sua temperatura.

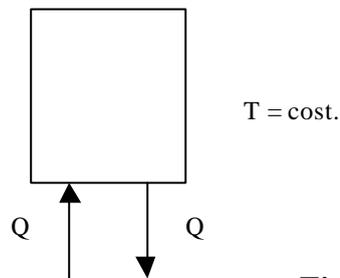


Fig.1

Questa è un'astrazione realizzabile solo entro certi limiti; nella realtà possiamo andare vicino a costruire un serbatoio di calore almeno in due modi differenti:

a)**Serbatoio di calore freddo:** è un sistema costituito da un recipiente con all'interno acqua e cubetti di ghiaccio (il sistema è mantenuto alla pressione di 1BAR).

In questo modo se prelevo calore si solidifica parte dell'acqua liquida, invece se fornisco calore si scioglie del ghiaccio; in tal modo la temperatura del sistema rimane costante a 0 °C.

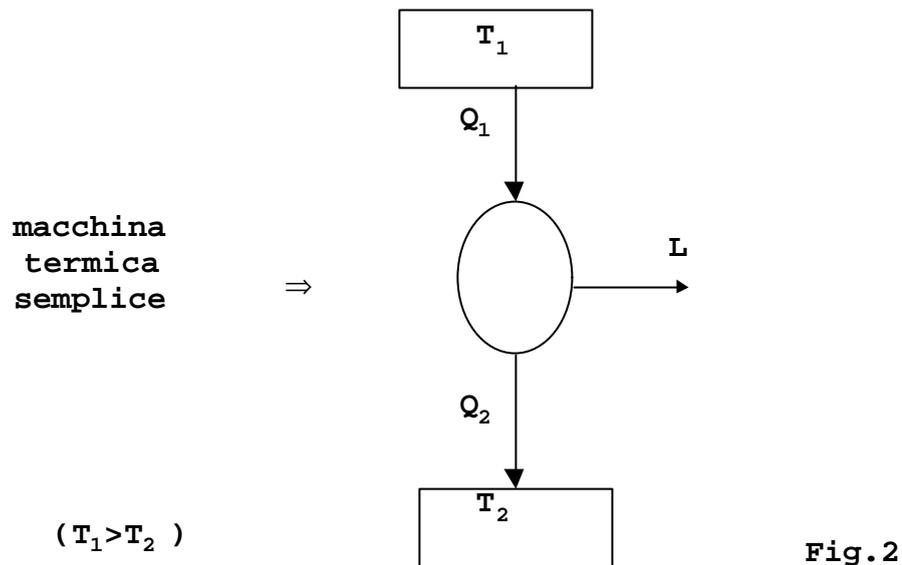
La quantità di calore che posso fornire non è arbitraria in quanto una volta che si è sciolto tutto il ghiaccio la temperatura comincerà inevitabilmente a salire (analogamente se prelevo calore).

b)**Serbatoio di calore caldo :** sistema costituito da un recipiente con all'interno acqua e vapore acqueo (il sistema è mantenuto alla pressione di 1BAR).

In questo modo se prelevo calore parte dell'acqua passa dallo stato gassoso allo stato liquido, invece se fornisco calore parte dell'acqua passa dallo stato liquido allo stato gassoso; in tal modo la temperatura del sistema rimane costante a 100°C.

Considerando due serbatoi di calore è possibile definire la

2)Macchina termica semplice : sistema chiuso che scambia calore tra due serbatoi a temperatura costante (ma differente fra loro).
 La macchina termica semplice compie trasformazioni quasi statiche (trasformazioni molto lente, si passa con continuità da uno stato al successivo).
 Il processo è ciclico ($\Delta U=0$), cioè alla fine della trasformazione lo stato è lo stesso dell'inizio e il significato è la produzione di lavoro a spese del calore.
 Lo schema è il seguente:



Anche la macchina termica semplice è un'astrazione in quanto le macchine reali interagiscono con oggetti che non rispondono perfettamente alla definizione di serbatoi (in quanto abbiamo visto non essere praticamente realizzabili) e poi nella realtà non posso considerare trasformazioni così lente da poterle considerare quasi statiche.

In ogni caso l'utilizzo di queste macchine nella nostra vita civile è fondamentale e quindi si nota l'importanza di ottimizzarne il funzionamento; si introduce per questo un coefficiente che ne valuta l'efficienza:

$$\varepsilon = L / Q_1 \quad (11)$$

ε è detto **COEFFICIENTE ECONOMICO** e mi dice quanto lavoro ho ottenuto rispetto a Q_1 quantità di calore che ho fornito.

Il coefficiente economico è sempre minore di 1 (0.4 – 0.5) in quanto tenendo conto del primo principio e del fatto che la macchina termica semplice compie trasformazioni cicliche (quindi per ogni ciclo $\Delta U=0$) otteniamo:

$$L = Q_1 - Q_2$$

$$\varepsilon = L / Q = (Q_1 - Q_2) / Q_1 = 1 - (Q_2 / Q_1)$$

Per avere $\varepsilon = 1$ ci vorrebbe $Q_2 = 0$, ma il secondo principio nega tale eventualità. Non solo: ε deve essere minore di un coefficiente economico limite $\ll 1$, il coefficiente economico di Carnot:

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

questo coefficiente è definito esattamente soltanto per le macchine termiche semplici.

Prendiamo, per esempio una caldaia a vapore e definiamo: $T_1 = 700^\circ\text{C}$, $T_2 = 20^\circ\text{C}$. Allora

$$\varepsilon_c = 1 - \frac{293}{973} = 0,699$$

Anergia ed Exergia

E' utile introdurre due concetti che saranno utili in seguito per la formulazione del secondo principio:

- **exergia**: energia convertibile
- **anergia**: energia non convertibile

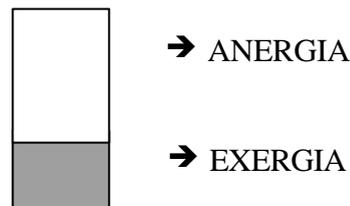


Fig. 2

Filosoficamente, questi due termini hanno assunto i significati di “energia buona” ed “energia cattiva”, ma tale contrapposizione non ha senso perché anche l’anergia può essere utile (riscaldamento domestico), mentre l’exergia può essere dannosa. Non si può nemmeno pensare di diminuire al massimo le perdite di exergia per conservare l’equilibrio ecologico, perché è la natura stessa che provvede a creare continuamente anergia e distribuire exergia.

Come esempio, si consideri una pila carica: essa contiene energia nobile, ma se la colleghiamo ad una resistenza, si dissipa energia per effetto Joule (calore). In pratica siamo partiti da una situazione iniziale di totale exergia per arrivare ad una situazione finale in cui abbiamo molta anergia e poca exergia: l’energia totale non è cambiata ma è degradata. Sarebbe stato meglio, a tal proposito, ricavare calore da energia chimica già degradata (ad es. dalla combustione del carbone).

In Italia, secondo il Piano Energetico Nazionale, si usa energia nobile per il riscaldamento degli edifici, energia che ha un contenuto exergetico basso, dal momento che le temperature raggiunte sono sempre di poche decine di gradi centigradi. Sarebbe più conveniente utilizzare l’exergia delle categorie nobili di

energia per produrre energia elettrica, quindi usare la quota di anergia necessaria per il riscaldamento degli edifici civili.

Per il calcolo dell'energia convertibile, se è di tipo calore, si utilizza la formula del coefficiente economico, cioè quella che si basa esclusivamente sulle temperature. Occorre a tal punto introdurre il concetto di **RENDIMENTO EXERGETICO** che ci indica la qualità dell'energia trasformata.

Consideriamo:

E_1 = energia totale (formata da Exergia + Anergia) iniziale

E_2 = energia totale (composta da Exergia + Anergia) finale

$$E_{X1} = [E_{X1} + A_{N1}] \rightarrow E_{X2} = [E_{X2} + A_{N2}] \quad (12)$$

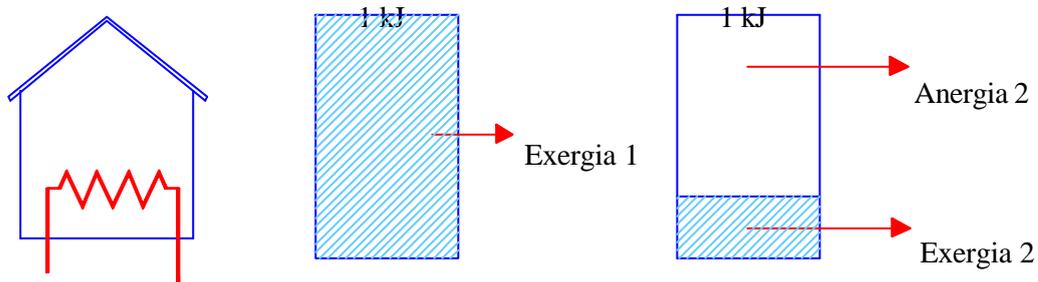
$$E_{X2} \leq E_{X1}$$

Il rendimento exergetico è dato dal rapporto fra l'exergia ottenuta e l'exergia iniziale.

$$\eta_{Ex} = \frac{E_{X2}}{E_{X1}} \quad (13)$$

Ma dobbiamo fare delle considerazioni quando dobbiamo scegliere con quale fonte dobbiamo riscaldare la nostra casa. Prendiamo come esempio il voler riscaldare una casa con una resistenza elettrica.

L'energia elettrica è un'energia di serie A perché da 1kJ otteniamo 1kJ di energia che diventa corrente elettrica per cui utilizzandola in questo modo provocheremo una sua dequalificazione. Bisogna tener conto del valore economico dell'energia da valutare nel tempo e l'energia elettrica costa molto di più di 1kJ di metano.



-Figura 11 -
Passaggio da energia ad anergia

Tutto questo discorso serve perché dobbiamo valutare la convenienza degli impianti nel caso in cui occorra progettare una casa; il dimensionamento degli spazi in base alla macchina termica scelta è applicabile in un secondo tempo, rispetto all'effettivo bisogno di riscaldare o rinfrescare l'edificio in questione.

Ad esempio, consideriamo un bollitore (isolato) con riserva di 50 kg che prende acqua dalla rete idrica a $T_1 = 14\text{ }^\circ\text{C}$ e la scalda fino a $T_2 = 54\text{ }^\circ\text{C}$. Supponiamo di voler calcolare Q , quantità di energia che si è trasformata in calore.

Considerando la capacità specifica dell'acqua [4187 J / (kg K)] otteniamo

$$Q = M \cdot c_{H_2O} \cdot \Delta T = 50 \cdot 4187 \cdot 40 = 8374\text{kJ}$$

Supponendo che per via di dispersioni, l'energia elettrica fornita sia pari a 8500 kJ, abbiamo un rendimento "di primo principio" pari a

$$\eta_{I\text{ Principio}} = \frac{8374\text{kJ}}{8500\text{kJ}} = 0,985$$

Per il I Principio parrebbe una macchina abbastanza brillante.

Però occorre considerare che 8500 kJ sono exergia, poiché l'energia elettrica è un'energia nobile. Passando al rendimento "di secondo principio", supponendo l'acqua a $54\text{ }^\circ\text{C}$ come serbatoio e considerato il lavoro

$$L = \varepsilon_c \cdot Q_1 = \left(1 - \frac{293}{327}\right) \cdot 8374000 = 870,691\text{kJ}$$

posso calcolare il rendimento energetico come segue:

$$\eta_{II\text{ Principio}} = \eta_{\text{energetico}} = \frac{870691\text{kJ}}{8500000\text{kJ}} = 0,1024.$$

Come si vede, le macchine termiche hanno inevitabilmente un rendimento piuttosto basso. Ciò è dovuto al fatto che il calore, per poter compiere lavoro, deve trasferirsi da un punto a un altro: quanto è maggiore la differenza di temperatura tra questi due punti, tanto più efficace è il processo dal punto di vista del lavoro che può essere compiuto. Ciò vale non soltanto per le comuni macchine termiche, ma anche per qualunque altro dispositivo si possa immaginare per compiere lavoro sfruttando il calore. Questa è una conseguenza del secondo principio.

Un motore a scoppio può avere un rendimento un po' più elevato perché i gas prodotti dalla combustione della miscela di benzina e aria del cilindro sono molto più caldi e quindi la temperatura iniziale è maggiore che nella motrice a vapore. Peraltro la temperatura finale non può essere minore della temperatura dell'ambiente in cui si trova il motore e, in pratica, è molto più alta di questa. Nel motore diesel il rendimento è leggermente più alto perché i gas prodotti dalla combustione del combustibile (gasolio) nel cilindro hanno una temperatura ancora maggiore. Nella tabella seguente sono indicati i rendimenti (approssimativi) di varie macchine termiche:

Trasformazione	Rendimento
Motore Diesel	0,45
Motore Benzina	0,35
Motore Metano	0,30
Centrale termoelettrica	0,53
Turbogas	0,47