

Primo principio della termodinamica

Gas ideale/perfetto: definizione

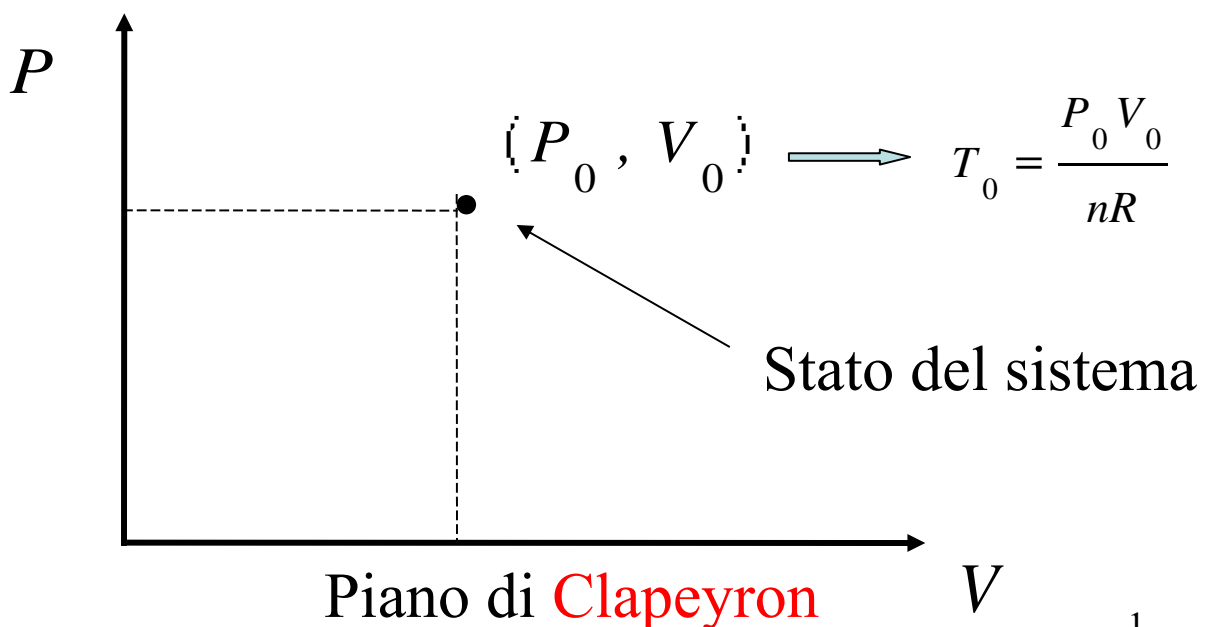
Gas: insieme di particelle privo di forma e volume proprio. Si dice **perfetto** o **ideale** se i suoi parametri termodinamici **P, V, T** sono legati tra loro **dall'equazione di stato**:

$$PV = nRT$$

$n \equiv$ numero di moli

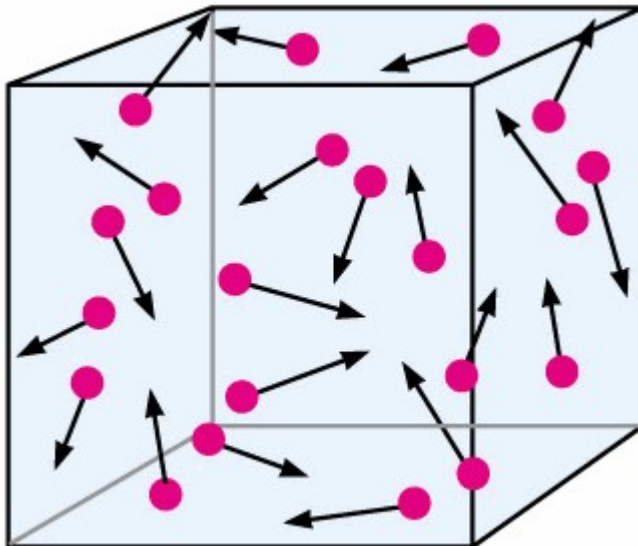
$R = 8,314 \text{ J/(K} \cdot \text{mole)}$ Costante universale dei gas

Date due variabili (P, V, T) che definiscono lo stato del sistema, la terza può essere calcolata tramite l'equazione di stato.



Condizioni fisiche perché un gas possa essere considerato ideale:

- Le molecole possono essere considerate puntiformi (bassa densità).
- Interagiscono tra loro e con le pareti del recipiente con urti perfettamente elastici (nessuna dispersione di energia cinetica).
- Le forze di interazione molecolare a distanza sono trascurabili (bassa densità, alta temperatura e quindi agitazione termica)
- Le molecole del gas sono identiche tra loro

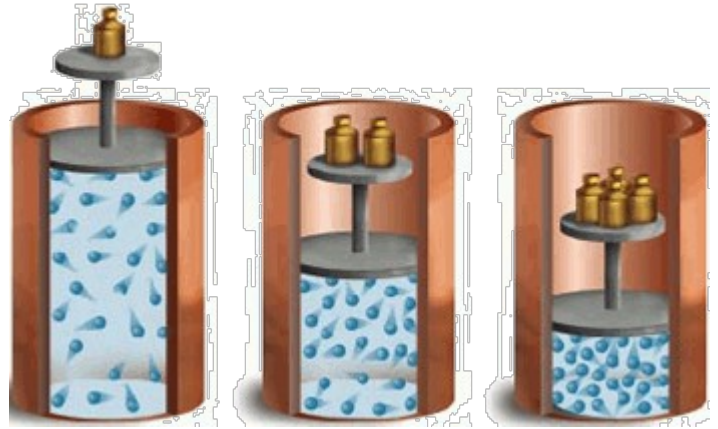


Derivazione equazione dei gas perfetti da leggi sperimentali di Boyle & Gay-Lussac

Legge di Boyle:

$$PV = \text{const}$$

A temperatura costante
(isoterma)



Legge di Gay-Lussac:

$$V_T = V_0(1 + \alpha T) \quad P \text{ const}$$

Lussac:

$$P_T = P_0(1 + \beta T) \quad V \text{ const}$$

α e β costanti e T misurata in gradi Celsius. Per un gas ideale:

$$\alpha = \beta = \frac{1}{273.15} \text{ C}^{-1}$$

$$V_T = V_0(1 + \alpha T) = V_0 \alpha \left(\frac{1}{\alpha} + T \right)$$

$$P_T = P_0(1 + \beta T) = P_0 \alpha \left(\frac{1}{\alpha} + T \right)$$

Se

$$T = 273.15 + T_C \quad \text{allora}$$

$$V_T = V_0 \alpha T$$

$$P_T = P_0 \alpha T \quad \text{con T misurato in gradi Kelvin}$$

Alcune definizioni:

- Una **mole** contiene un numero di atomi (o molecole) pare a $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ (**numero di Avogadro**)
- Il **peso molare M** è pari al peso di una mole del gas
- Data una massa M_{gas} di un gas, il numero di moli è

$$m = \frac{M_{\text{gas}}}{m_a N_A}$$

dove m_a è la massa dell'atomo (o molecola) di cui è costituito il gas.

- **Volume molare:** volume occupato da una mole di gas, uguale per tutti i gas perfetti in condizioni di rarefazione.

Condizioni standard

$$P_0 = 101325 \text{ Pa}$$

$$T_0 = 273.15 \text{ K} = 0^\circ \text{ C}$$

$$V_m = 0.022414 \text{ m}^3 = 22.424 \text{ l (volume molare)}$$

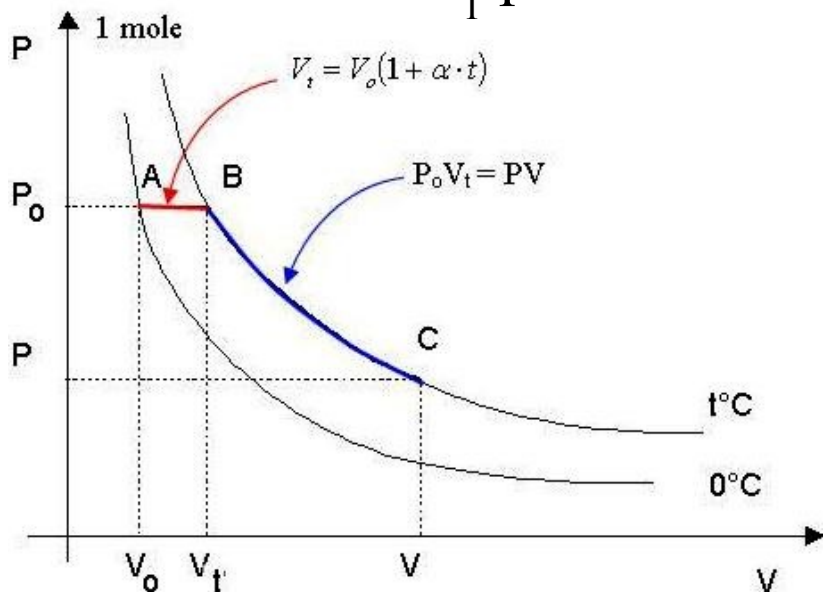
Dimostrazione della legge dei gas perfetti:

Date n moli a P_0 e T_0 , $V_0 = n V_m$ (stato **A**) si esegue una trasformazione isobara a V_T con $V_T = V_0 \alpha T$

Si è arrivati quindi allo stato **B** (P_0, V_T). Ora con

una trasformazione isoterma ci si porta nello stato **C** dove P, V che sono il volume e pressione alla temperatura T (n.b. il V è diverso da V_T perché è

cambiata la P)



$$P_0 V_T = P V$$

$$P V = P_0 V_0 \alpha T = n (P_0 V_m \alpha) T = n R T$$

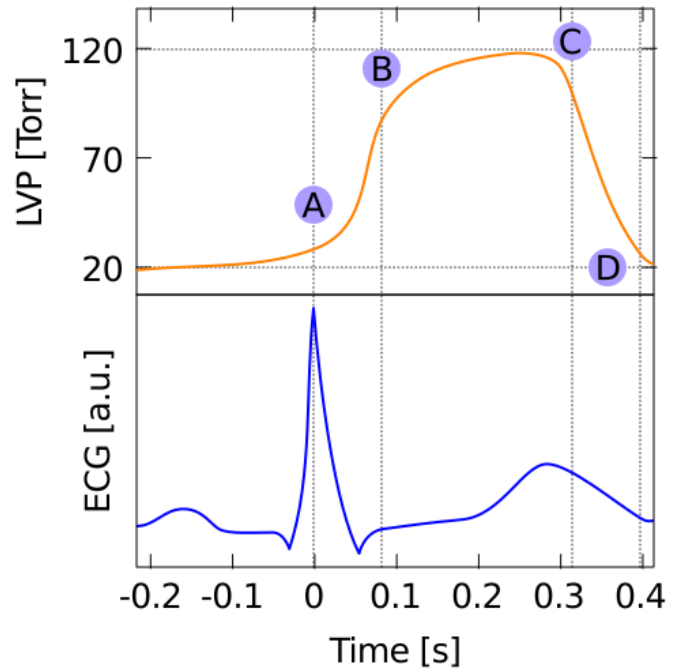
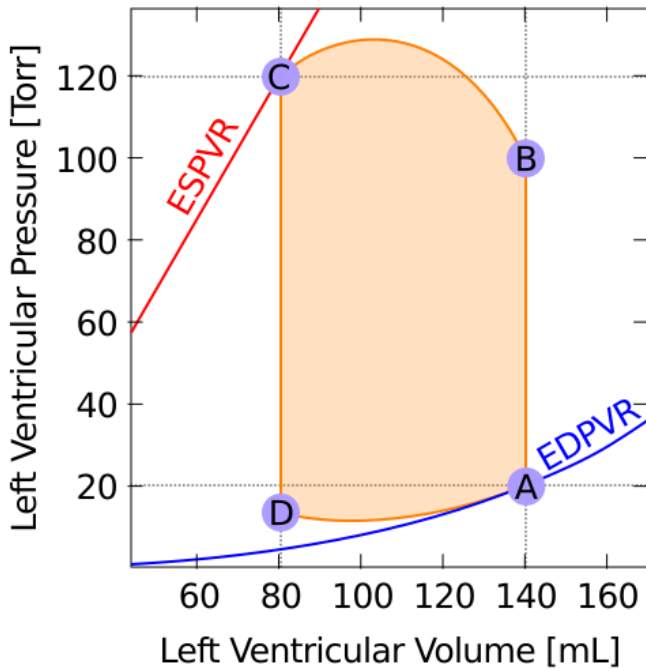
Barotrauma:



Scendendo in profondità la P aumenta. Il respiratore fornisce quindi aria ad una pressione pari a quella esterna. Se si risale troppo velocemente senza respirare, i polmoni si gonfiano perchè la pressione interna è maggiore di quella esterna.

$$PV = \text{const}$$

D ven vuoto, A ven pieno, B ven si contr, C, D finisce contrazione.



EDVPR End diastolic V-P relationship
 ESVPR End systolic V-P relationship

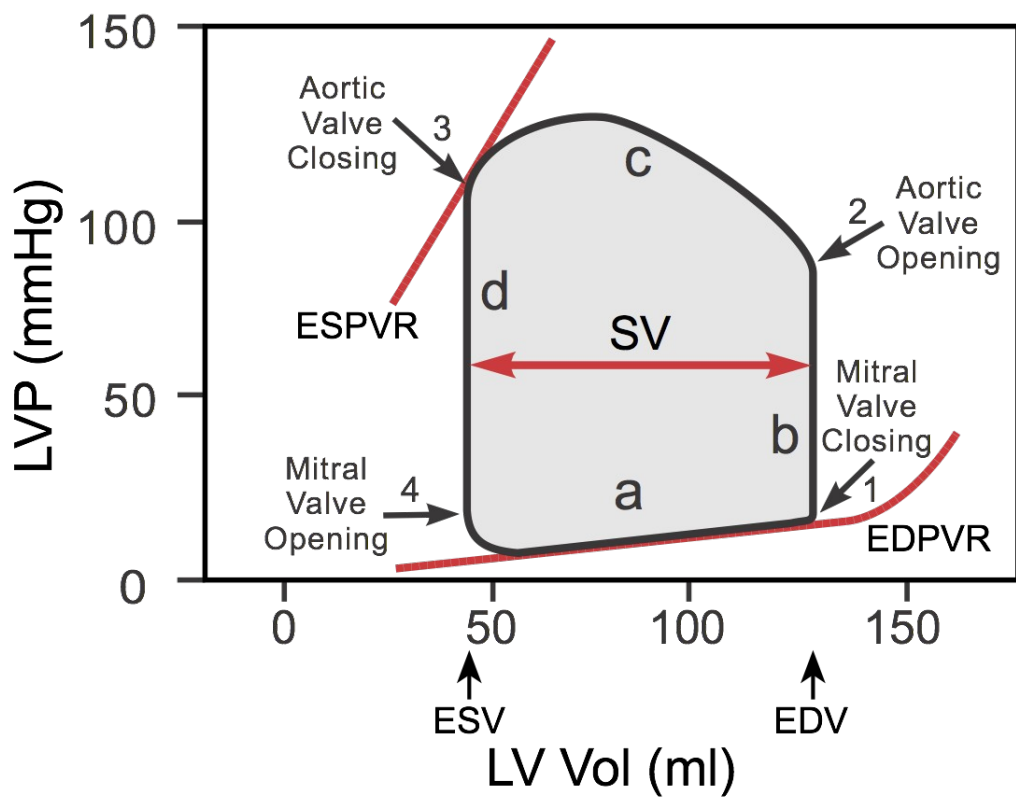
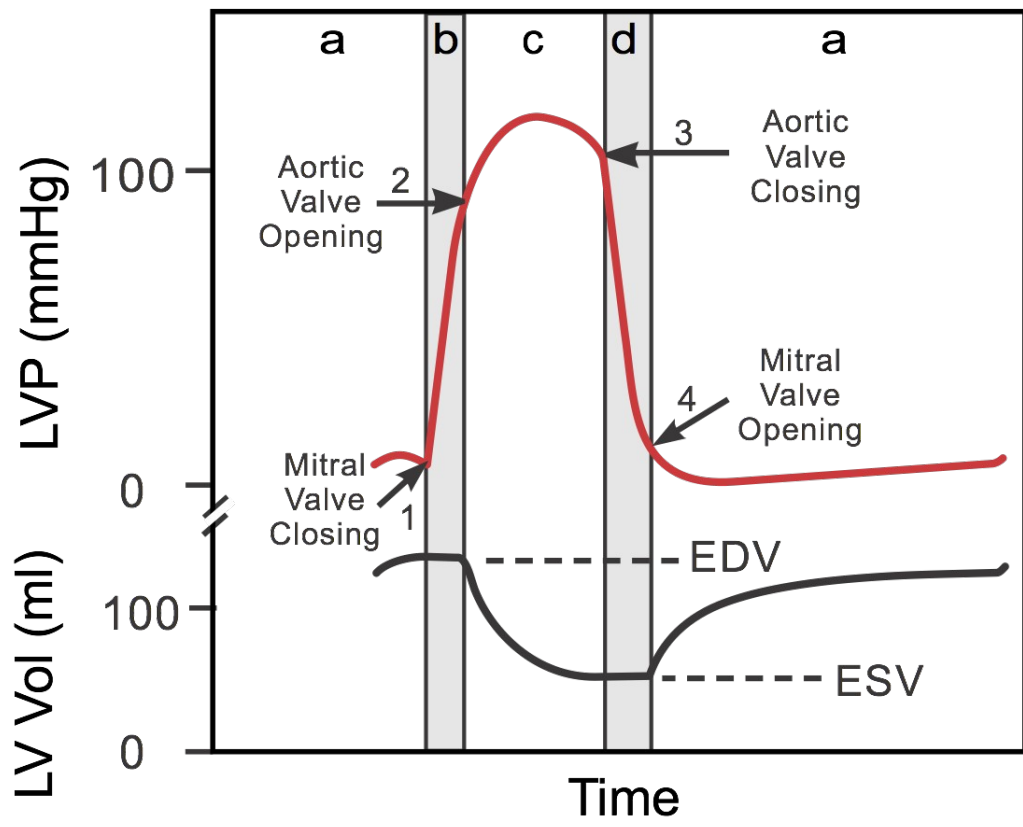


Alveoli polmonari aumentano il volume (gabbia toracica si espande) riducendo la pressione (a T costante): l'aria viene inspirata dall'esterno.

ipio

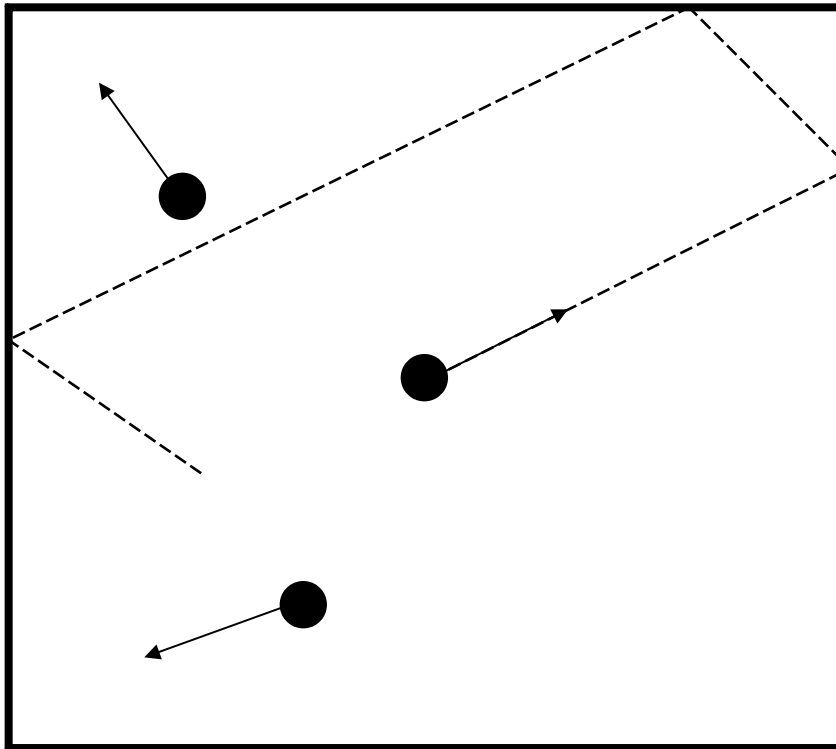
Systole
Diastole

LV Left ventricle



Teoria cinetica dei gas

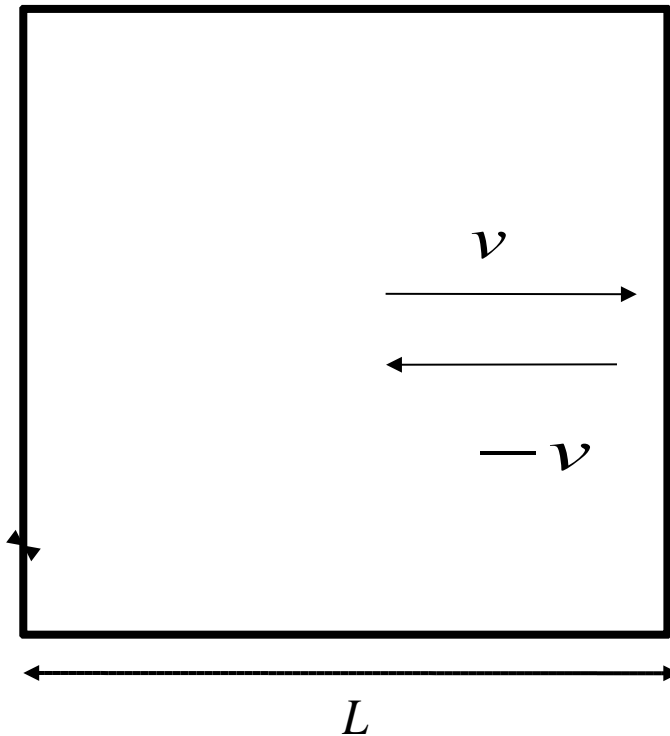
Il gas è un insieme di molecole in movimento che urtano tra loro e con le pareti che le confinano.



La pressione P è l'effetto macroscopico degli urti molecolari contro le pareti.

Recipiente cubico
di lato L

(vista laterale)



Momento trasferito (1D)

$$\Delta p = p_f - p_i = -mv - (-mv) = -2mv$$

Tempo tra 2 collisioni $\Delta t = \frac{2L}{v}$

Modulo della forza esercitata da una
singola molecola su una parete

$$F = 2mv \frac{v}{2L} = \frac{mv^2}{L}$$

● 3 possibili direzioni nello spazio: $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$

● Numero totale di molecole $n N_A$

N_A numero di Avogadro

$$F_T = \frac{1}{3} n N_A \frac{m v^2}{L}$$

Pressione sulla parete:

$$P = \frac{F_T}{L^2} = \frac{1}{3} n N_A \frac{m v^2}{L^3} = \frac{1}{3} n N_A \frac{m v^2}{V} = \frac{2}{3} \frac{n N_A}{V} E_K$$

$E_K = \frac{1}{2} m v^2$ energia cinetica della **singola molecola**

$$P = \frac{2}{3} \frac{n N_A}{V} E_K = n R \frac{T}{V}$$

$$E_K = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} k T$$

K costante di Boltzmann

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,314}{6,02 \cdot 10^{23}} \frac{J \cdot K^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}}{\text{mole}^{-1}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

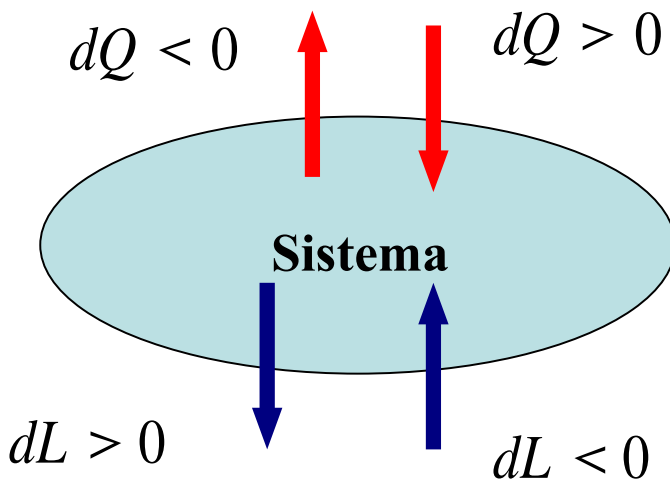
Energia interna di un gas= somma dell'energia cinetica di tutte le molecole.

$$U = N_{\text{mol}} E_K = n N_A \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} n R T$$

$$U = \frac{3}{2} n R T$$

Funzione SOLO della temperatura

L'energia interna può variare solo grazie a scambi di energia (calore o lavoro)



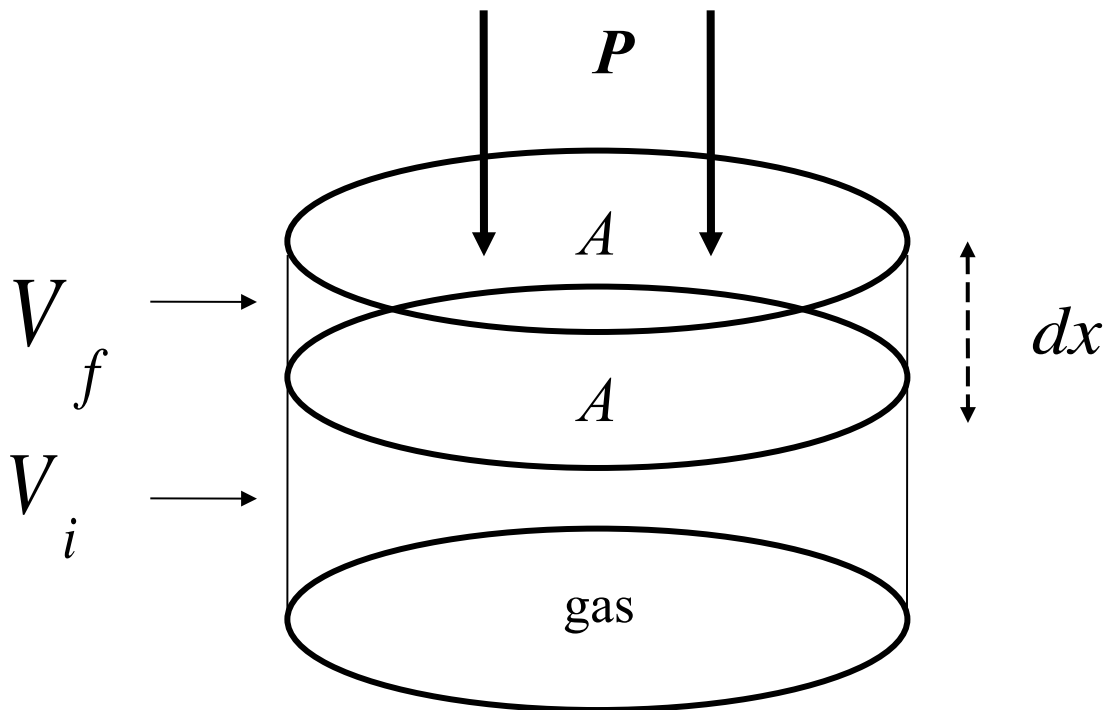
$$dU = dQ - dL$$

Lavoro ottenuto
dal sistema

Lavoro fatto
sul sistema

Espressione generale del lavoro

Per una espansione infinitesima

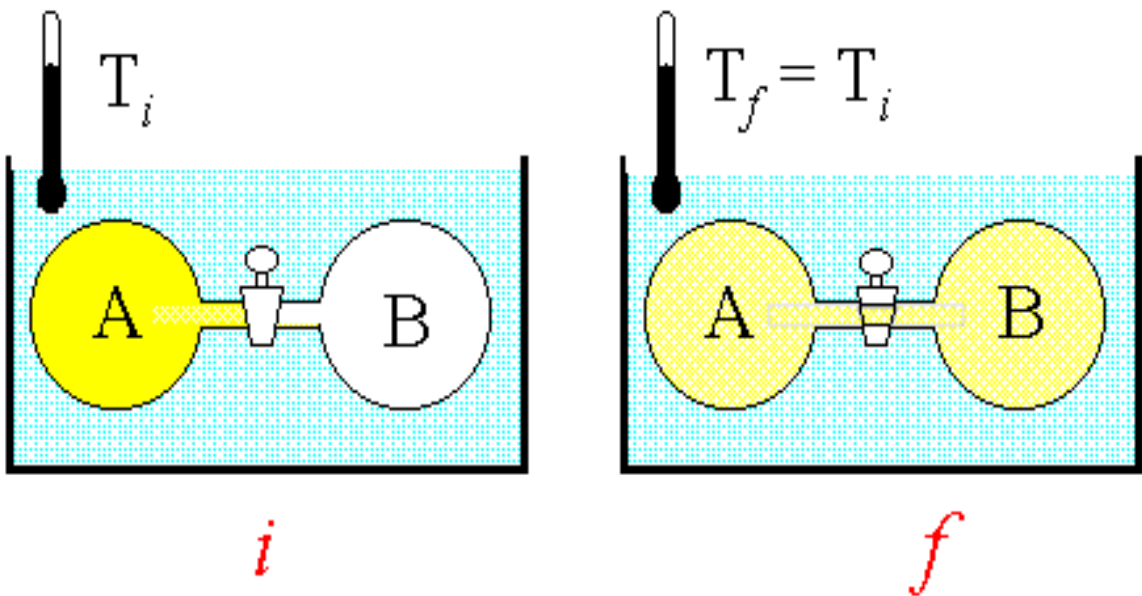


$$dL = Fdx = P \underbrace{A}_{V_f - V_i} dx = P(V_f - V_i) = PdV$$

Per una espansione finita

$$L = \int_{V_i}^{V_f} P(V) dV$$

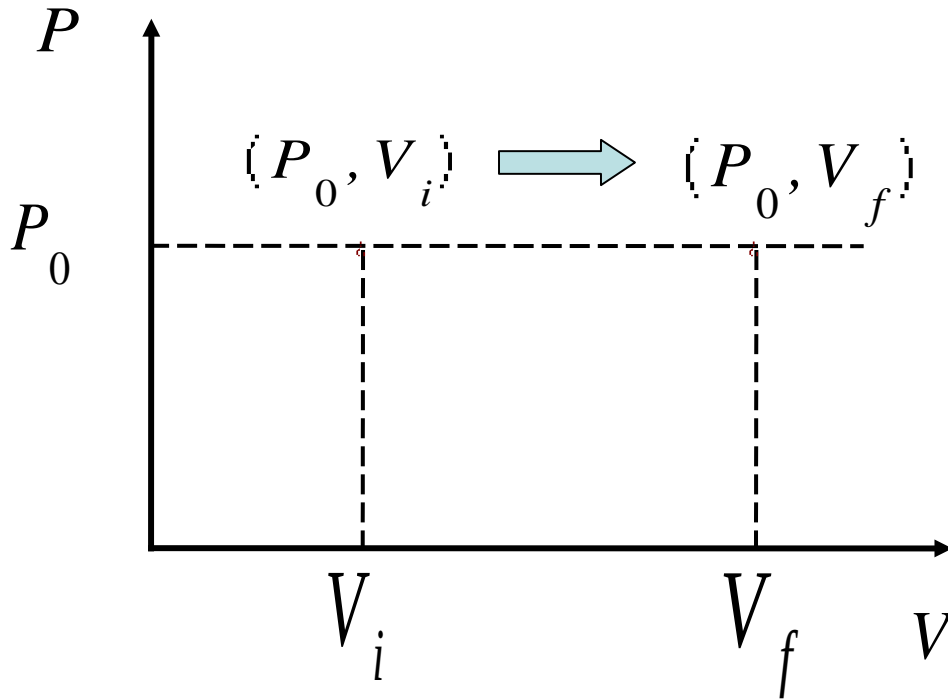
Conferma sperimentale che l'energia interna dipende solo dalla Temperatura: esperimento dell'espansione libera.



Durante l'espansione sia P che V cambiano ma l'energia interna U resta costante (nessun lavoro fatto dalle forze di pressione perché il V non cambia, nessuno scambio di calore perché le pareti sono adiabatiche). Quindi, U può dipendere solo da T

Trasformazioni termodinamiche

1) ISOBARA: a pressione costante



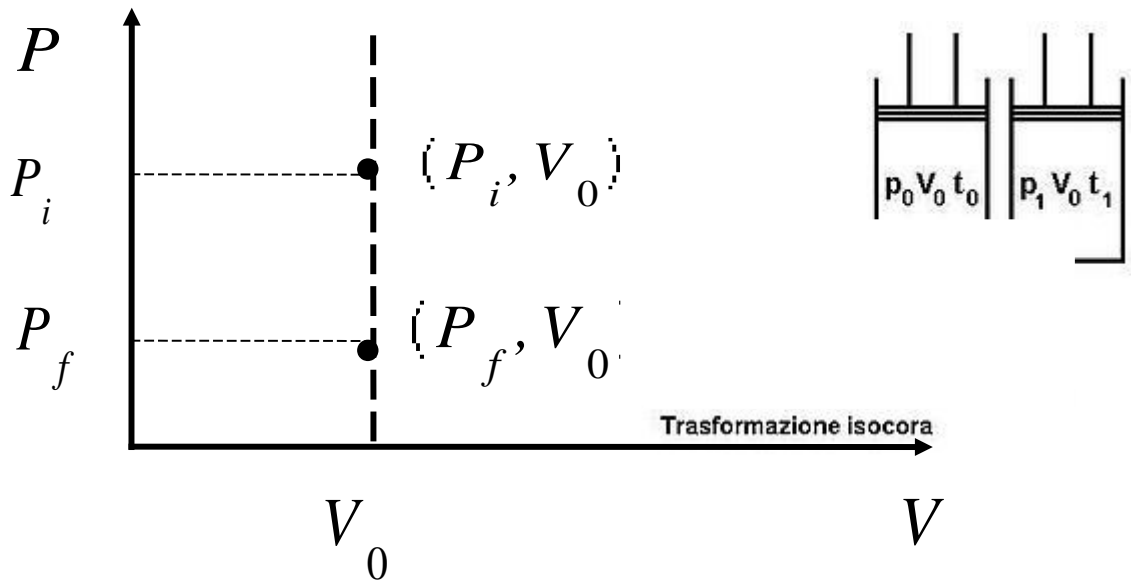
$$L = P_0 (V_f - V_i) = P_0 \Delta V$$

Calore può essere scambiato e si ha:

$$dQ = n c_p dT$$

Dove c_p è il calore specifico a pressione costante

2) ISOCORA: a volume costante



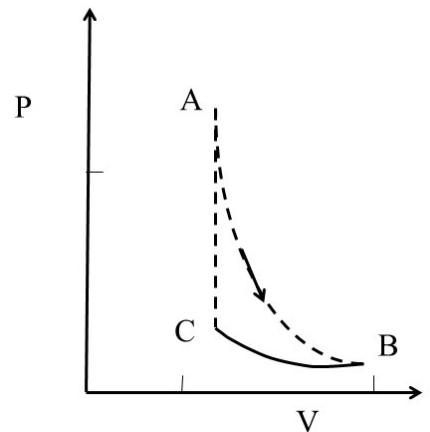
$$L = P \Delta V = 0$$

$$\Delta U = \Delta Q = n c_V dT$$

Valida perché dU dipende solo da dT . c_V

calore specifico a volume costante.

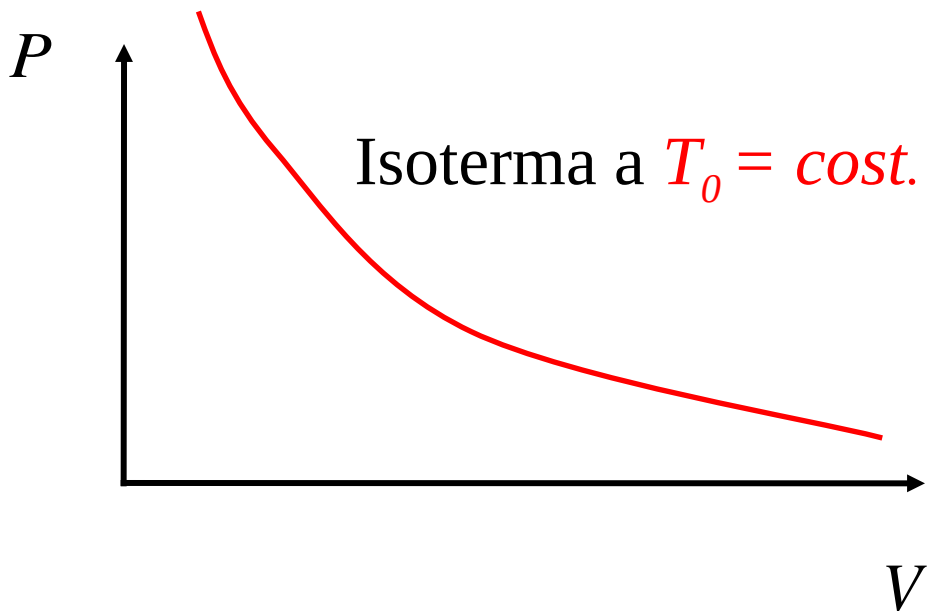
**Espressione valida per
QUALSIASI trasformazione perché
può essere immaginata come
sequenza di isocora+isoterma.**



3) ISOTERMA: a temperatura costante

Per un **gas perfetto** dall' equazione di stato

$$PV = nRT_0 = \text{cost.} \quad \longrightarrow \quad \text{Legge di Boyle}$$



$$L = \int_{V_i}^{V_f} P dV = nRT_0 \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT_0 (\ln V_f - \ln V_i)$$

$$= nRT_0 \ln \frac{V_f}{V_i} = Q \quad \text{perché}$$

$$dU = dQ - dL = 0 \quad \Rightarrow \quad dq = dL$$

Relazione di Mayer tra calori specifici

In una trasformazione isobara:

$$dU = n c_V dT = dQ - dL = n c_P dT - P dV$$

Dall'equazione di stato dei gas si ha

$$P dV = n R dT \quad \text{Perché } P \text{ costante da cui}$$

$$dU = n c_V dT = n c_P dT - n R dT$$

$$c_P - c_V = R$$

$$c_V = \frac{3}{2} R \quad J/mole K$$

$$c_P = \frac{5}{2} R \quad J/mole K$$

Per gas monoatomico.

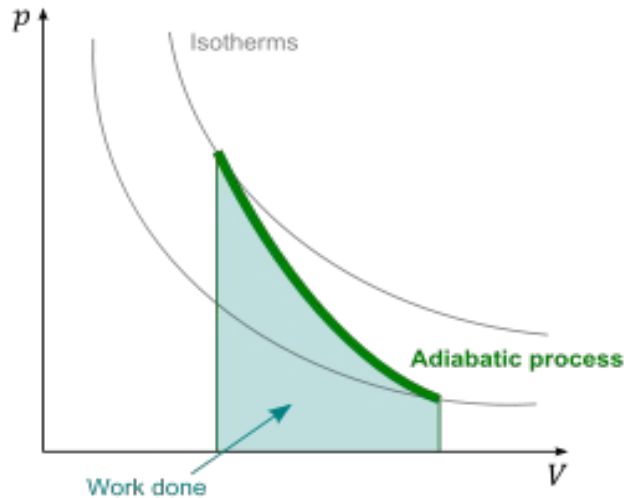
Calori specifici per i gas:

	Monoatomic o	Diatomico	Poliatomico
Gradi di libertà	3	5	6
c_v	$3/2 R$	$5/2 R$	$6/2 R$
c_p	$5/2 R$	$7/2 R$	$8/2 R$
γ (coefficiente adiabatico)	1.67	1.4	1.3

Valori sono ottima approssimazione per gas monoatomico e biatomico. Per pluriatomici i valori sperimentali sono SUPERIORI perché subentrano moti vibrazionali che assorbono energia.

4) ADIABATICA: senza scambio di calore

$$dU = -dL$$



L'energia interna varia a causa del lavoro e quindi T cambia.

Condizione adiabatica

$$PV = nRT \Rightarrow P dV + V dp = nR dT$$

$$Q=0 \Rightarrow dU = -P dV \text{ lavoro fatto sul sistema}$$

$$\frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = -\frac{1}{n} P \frac{dV}{dT} \Rightarrow -\frac{P}{c_V} dV = n dT$$

Si ricorda che $c_{V0} \frac{1}{n} \frac{dU}{dT}$

$$P dV + V dp = n R dT \Rightarrow \frac{P dV + V dp}{R} = n dT$$

Ma $R = c_p - c_v$

$$n R dT \Rightarrow \frac{P dV + V dp}{c_p - c_v} = n dT = \frac{-P}{c_v} dV$$

$$c_v dV + V dP c_v = -P dV c_p + P dV c_v$$

Dividendo ambo i membri per PV

$$\frac{V dP c_v}{PV} = -\frac{P dV c_p}{PV} \quad \text{si ottiene alla fine}$$

$$\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} \frac{c_p}{c_v} = 0 \quad \text{definendo } \gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

$$\log P + \gamma \log V = \text{const} \Rightarrow \log(P V^\gamma) = \text{const}$$

$$P V^\gamma = \text{const}$$

$$L = \int_{V_i}^{V_f} P dV = K \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V^\gamma} dV = K \frac{(V_f^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma})}{1-\gamma}$$

dove $K = P V^\gamma$

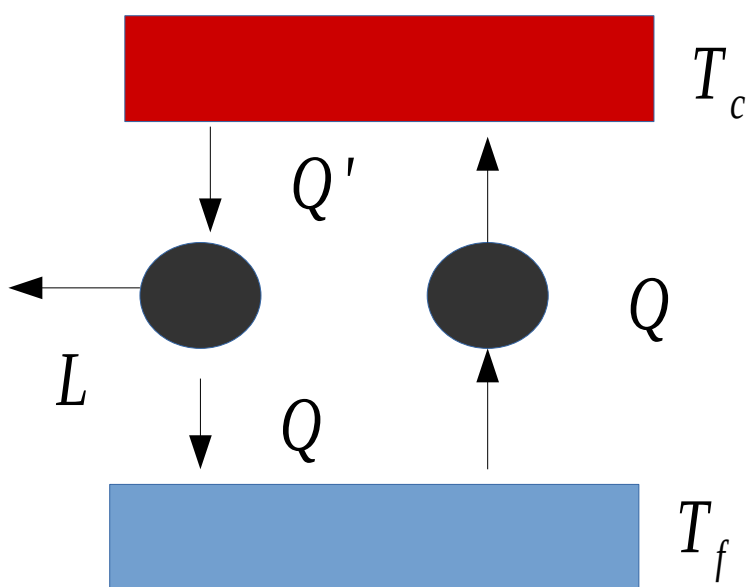
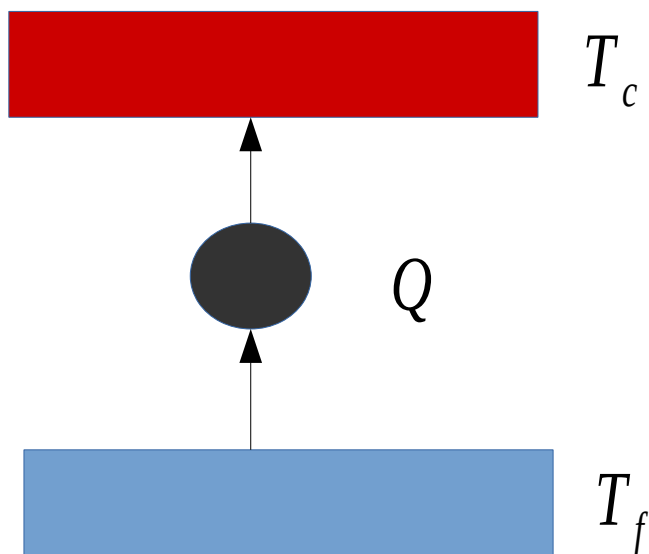
Secondo principio della termodinamica

Clausius: E' impossibile realizzare una trasformazione il cui UNICO risultato è il trasferimento di calore da un corpo più freddo a uno più caldo (senza lavoro esterno)

Kelvin-Plank: E' impossibile realizzare una trasformazione il cui UNICO risultato è la trasformazione di tutto il calore assorbito da una sorgente omogenea in lavoro.

SONO EQUIVALENTI

Supponiamo sia FALSA la formulazione di Clausius e realizziamo una macchina termica che scambia calore Q estraendolo da una sorgente fredda T_f e cedendolo ad una sorgente calda T_c ,



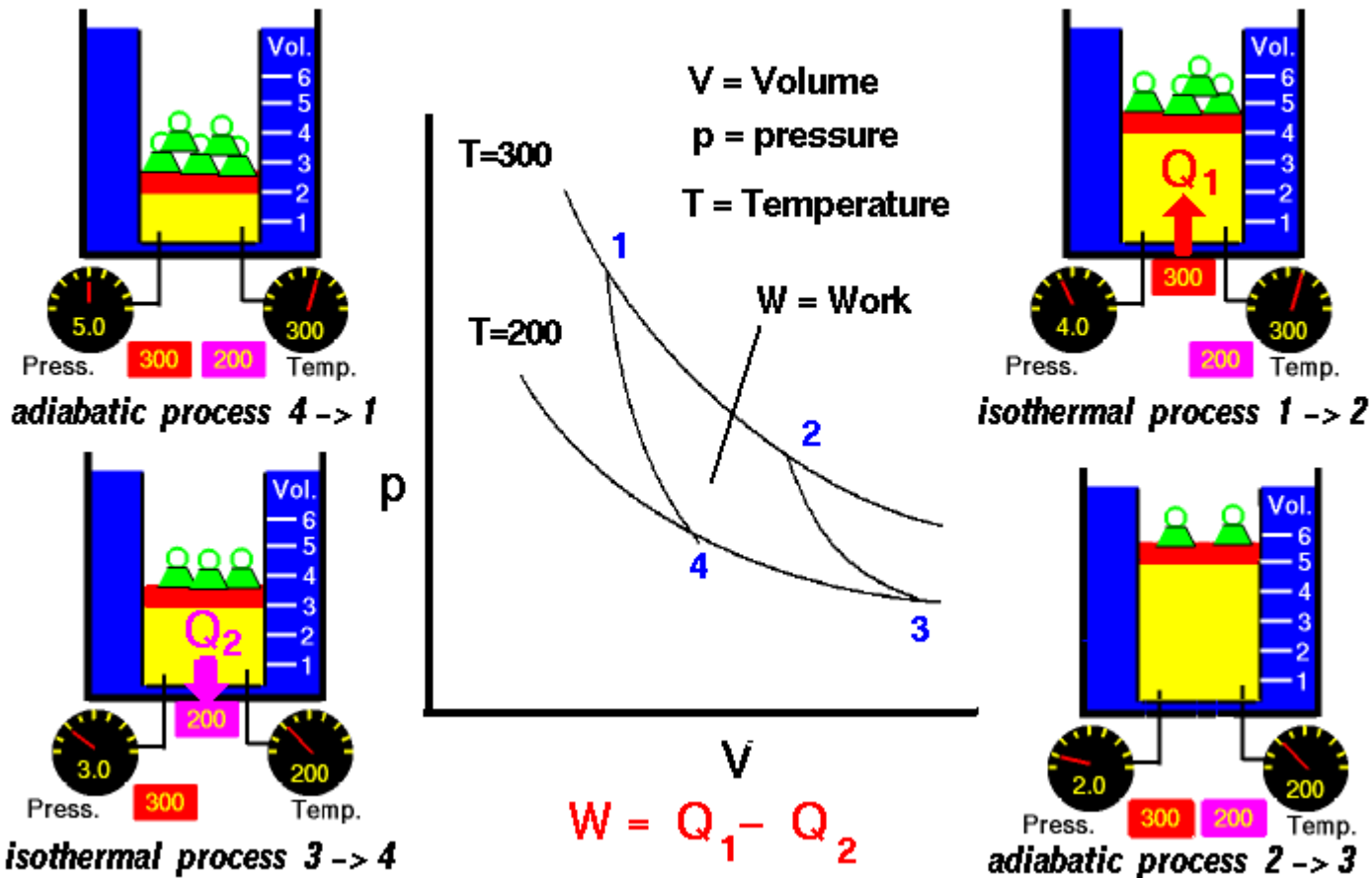
Possiamo ora aggiungere una seconda macchina che assorbe dalla sorgente calda il calore Q' e cede il calore Q a quella più fredda. Il risultato finale è la produzione di un lavoro $L = Q' - Q$ con calore estratto SOLO dalla sorgente T_c . Ma questo nega la formulazione di Kelvin-Planck!

Ciclo di Carnot



Ideal Carnot Cycle p-V diagram

Glenn
Research
Center



Il sistema torna nella condizione iniziale
 quindi $dU = 0$ e

$$dU = dQ - dL = 0$$

Quando si procede da sinistra verso
 destra il lavoro è positivo. E' negativo se
 si va da destra verso sinistra.

Il rendimento è definito come

$$\eta = \frac{L}{Q}$$

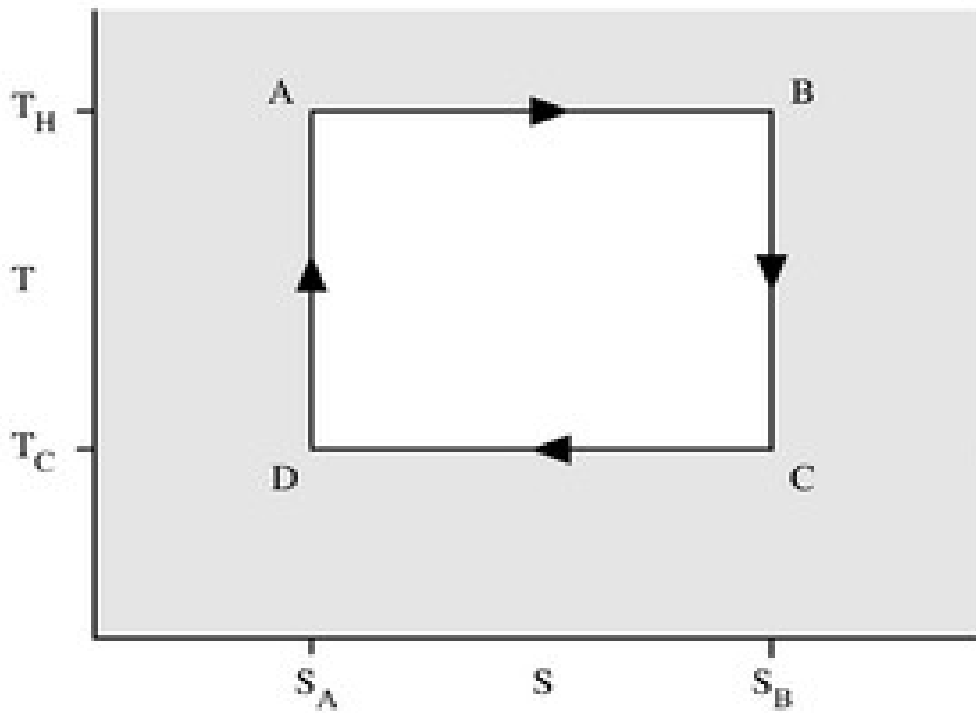
$L =$ Lavoro compiuto $Q =$ Calore assorbito

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

La funzione di stato **ENTROPIA** è definita come:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad \text{In una trasformazione isoterma}$$

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} \quad \text{In una trasformazione generica}$$



Ciclo di Carnot nel piano T,S

2) Un gas (non necessariamente ideale) effettua una trasformazione adiabatica. Durante il processo

- 1) il lavoro compiuto è nullo
- 2) la temperatura del gas diminuisce, se viene compresso
- 3) l'energia interna del gas diminuisce, se si espande
- 4) la temperatura del gas aumenta, se si espande

4) Un gas monoatomico si trova alla temperatura $T = 300 \text{ K}$. L'energia media traslazionale delle molecole è ($K_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)

- 1) $6.2 \times 10^{-21} \text{ J}$ *****
- 2) $2.1 \times 10^{-21} \text{ J}$
- 3) $6.2 \times 10^{-19} \text{ J}$
- 4) I dati non sono sufficienti per il calcolo

5) Un sistema termodinamico è composto da 2 moli di gas perfetto monoatomico. Questo sistema assorbe 10 calorie (cal, piccola caloria) dall'esterno e svolge un lavoro meccanico di 10 J. Quant'è la variazione di energia interna del sistema ΔU ?

- 1) 51.86 J
- 2) 31.86 J ***** $DU = Q \cdot 4.186 - 10$
- 3) -31.86 J
- 4) 10 J

9. 0.5 L di aria esterna a -10°C viene inspirata nei polmoni durante un atto respiratorio. La stessa aria viene poi espirata a temperatura pari a 30°C perché riscaldata all'interno dei polmoni. Quale sarà il volume dell'aria espirata?

- [a] 0.17 L
- [b] 0.43 L
- [c] 0.58 L *****
- [d] 1.50 L

Un recipiente con volume fissato e con pareti adiabatiche è diviso in due parti da un setto NON adiabatico. Inizialmente, una parte contiene $m_1 = 10$ kg di acqua a temperatura $T_1 = 20^\circ$ C, l'altra contiene invece $m_2 = 2.5$ kg di acqua a $T_2 = 80^\circ$ C. Calcolare la temperatura finale del sistema una volta raggiunto l'equilibrio.

Il corpo a temperatura più alta cede calore al corpo a temperatura più bassa.

$$Q_1 + Q_2 = 0$$

$$Q = m c \Delta T$$

$$m_1 c (T_f - T_1) + m_2 c (T_f - T_2) = 0$$

$$T_f = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} = 32^\circ$$

Un cilindro con un pistone mobile esegue un'espansione durante la quale scambia 40 kJ di lavoro con l'ambiente. Sapendo che la variazione di U è 660 KJ, calcolare il calore scambiato dal sistema.

Il lavoro è POSITIVO perché FATTO dal sistema.

I° principio!

$$\Delta U = Q - L = Q - 40 = 660 \text{ kJ}$$

$$Q = 700 \text{ Kj}$$

3. Problema (4 punti)

Una quantità di gas Argon da $n = 0.025$ mol è riscaldata a volume costante. Quanta energia termica è necessaria per aumentare la temperatura di 100°C ? Se questa energia è dissipata da una resistenza da $P = 10$ W di potenza, quanto tempo impiega questo processo assumendo che non vi siano perdite di energia? $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol K})$

L'argon è un gas nobile e quindi è un gas monoatomico, quindi il suo calore specifico a volume costante è

$$c_v = \frac{3}{2} R$$

Quindi la quantità di energia termica necessaria è

$$Q = n c_v \Delta T = \frac{3}{2} R n \Delta T = 31 \text{ J}$$

Se non vi sono perdite, l'energia dissipata dalla resistenza si trasforma completamente in energia termica e quindi

$$Q = P \cdot \Delta t$$

ottenendo

$$\Delta t = \frac{Q}{P} = 3.1 \text{ s}$$

Un contenitore termicamente isolato contiene inizialmente 130 g di acqua a $T = 80^\circ \text{C}$ e un cubetto di ghiaccio di massa $m = 13 \text{ g}$ a temperatura $T = -10^\circ \text{C}$. Si calcoli la temperatura finale all'equilibrio ($C_a = 4.186 \text{ kJ}/(\text{kg K})$, $c_g = 2.220 \text{ kJ}/(\text{kg K})$, calore latente di fusione $h_l = 333 \text{ kJ}/\text{kg}$).

Il calore assorbito dal ghiaccio per sciogliersi viene assorbito dall'acqua. Questo calore viene assorbito in 3 stadi: 1) Q_{g1} = calore assorbito per arrivare a $T=0^\circ \text{C}$ 2) Q_{g2} = calore assorbito per fondere il ghiaccio, 3) Q_{g3} = calore per riscaldare l'acqua fusa prodotta a $T=0^\circ$.

Per il ghiaccio

$$Q_{g1} = m_g c_g (T_0 - T_g) = 0.012 * 2.220 * (0 - (-10)) = 0.0266 \text{ kJ}$$

$$Q_{g2} = m_g * h_l = 333 * 0.012 = 3.996 \text{ kJ}$$

$$Q_{g3} = m_g c_a (T_f - 0)$$

Per l'acqua inizialmente presente

$$Q_a = m_a c_a (T_f - T_1)$$

$$Q_a + Q_{g1} + Q_{g2} + Q_{g3} = 0$$

$$T_f = \frac{m_a c_a T_1 - Q_{g1} - Q_{g2}}{(m_g + m_a) c_a} = 66^\circ$$

3 moli di gas perfetto alla temperatura iniziale $T_A = 400 \text{ K}$ e alla pressione $P_A = 2.5 \text{ Atm}$ sono espansi in modo isoterma dallo stato A allo stato finale B in cui il volume del gas è doppio ($V_B = 2V_A$). Il gas viene successivamente compresso isobaricamente fino a tornare al volume iniziale V_A . Calcolare il valore delle variabili termodinamiche nello stato finale.

$$T_A = 400 \text{ K} \quad P_A = 2.5 \text{ Atm} \quad V_A = \frac{nRT_A}{P_A} = 0.04 \text{ m}^3$$

Isoterma:

$$V_B = 2V_A \quad T_B = T_A \quad P_B = \frac{1}{2}P_A = 1.25 \text{ Atm}$$

Isobara:

$$V_C = V_A \quad P_C = P_B = 1.25 \text{ Atm} \quad T_C = \frac{P_C V_C}{nR} = 200 \text{ K}$$

