

Termodinamica

Studia il **bilancio energetico** di sistemi fisici nel modo più generale, compresi scambi di energia non meccanici (calore).

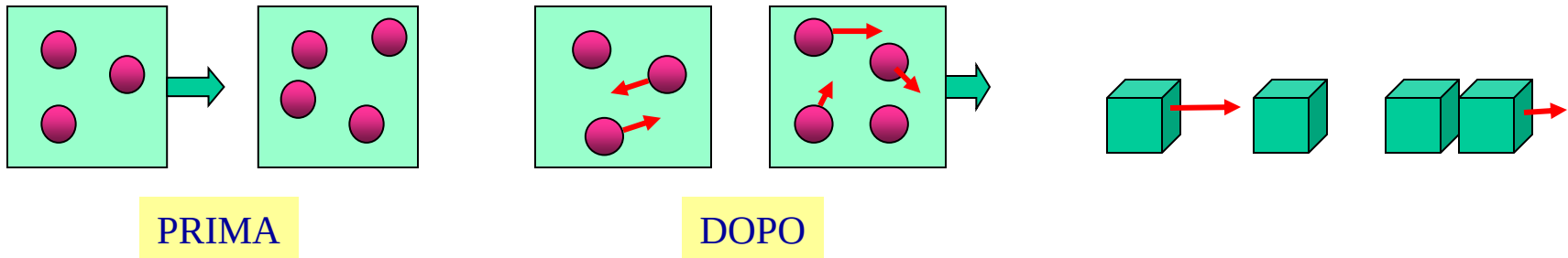
In meccanica

$$W_{NC} = \Delta E_M = \Delta E_K + \Delta E_P$$

- L'energia meccanica si conserva se le forze sono conservative
- L'esperienza quotidiana mostra forze non conservative.
- **Le forze fondamentali sono conservative.**

Com'è possibile?

Esempio: urto fra due contenitori contenenti diverse particelle.



Visione microscopica

Visione macroscopica.

In un corpo macroscopico il numero di atomi/molecole è dell'ordine del **numero di Avogadro**:

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$$

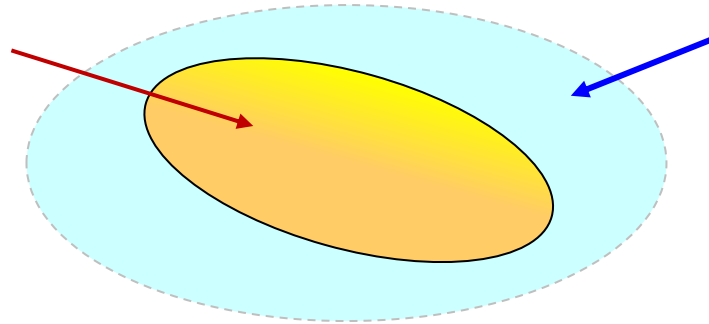
Effetto di risoluzione: incapacità/impossibilità di osservare a livello microscopico.

Ma la TD si è sviluppata indipendentemente da considerazioni microscopiche.

Definizioni

Sistema termodinamico

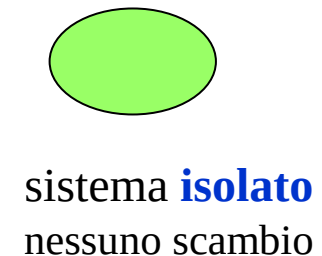
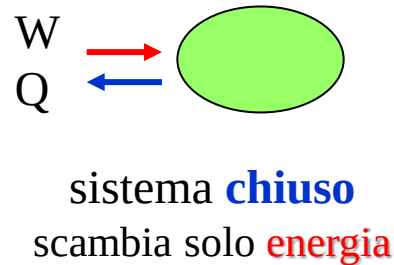
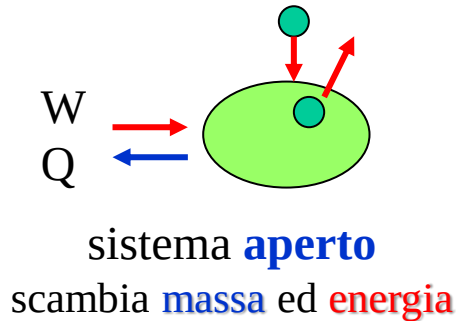
Porzione del mondo
oggetto di osservazione.
Formato da una o più parti.



Ambiente

Tutto ciò con cui
interagisce il sistema.
Contribuisce alla
evoluzione del sistema.

Sistema + Ambiente = Universo Termodinamico



L'Universo Termodinamico si considera un **sistema isolato**.

In Termodinamica interessano soprattutto gli scambi di energia

Descrizione di un sistema Termodinamico

Lo stato di un sistema è descritto da un **piccolo numero** di grandezze fisiche misurabili, macroscopiche, dette **Variabili Termodinamiche**

Variabili estensive: V , m , U , S

additive. Ad es.

$$V_{SIST} = \sum_k V_k$$

Variabili intensive: p , ρ , T ,

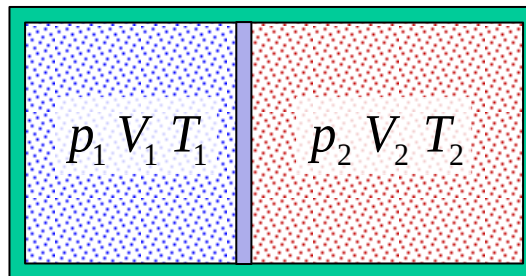
definite **localmente**, punto per punto

Tipo e numero di variabili dipendono dal sistema

gas ideale



due gas ideali



se il setto che separa i due gas è mobile senza attrito, in equilibrio $p_1 = p_2$

Uno **Stato Termodinamico** (macrostato) corrisponde a **molti stati microscopici** (microstati)

Descrizione di un sistema Termodinamico

Equilibrio Termodinamico:

Equilibrio fra le parti del sistema

Equilibrio fra sistema e ambiente

equilibrio meccanico

equilibrio termico,

(equilibrio chimico)

equilibrio di forze e momenti (tutte le parti in quiete)

non c'è scambio di calore

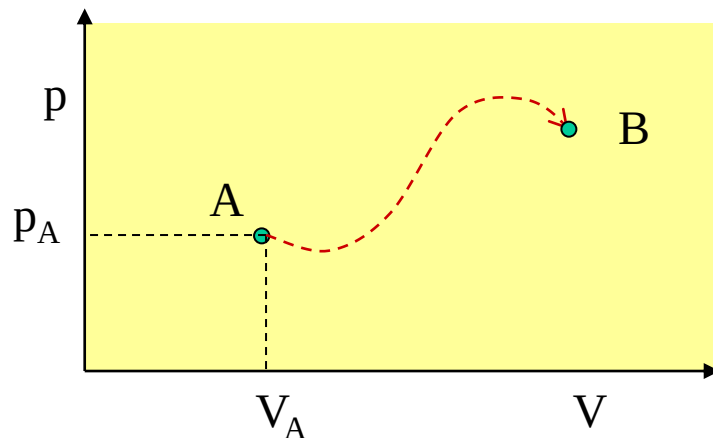
All'equilibrio le variabili TD sono legate da una **equazione di stato**

per gas ideale

$$f(p, V, T) = 0$$

perciò una variabile si può eliminare

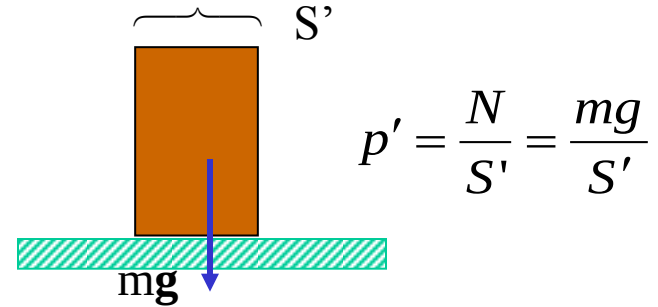
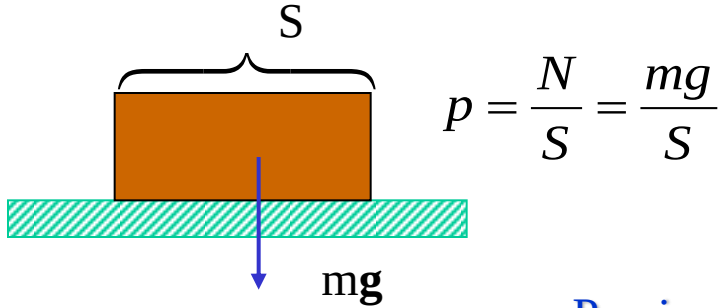
Lo **stato di un sistema termodinamico** si può rappresentare come un punto in un opportuno “spazio” delle variabili TD



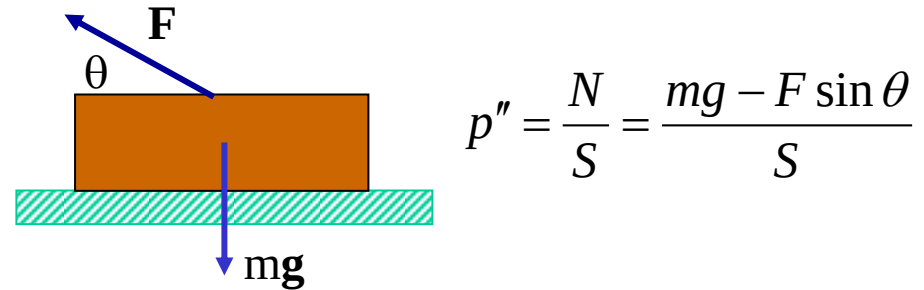
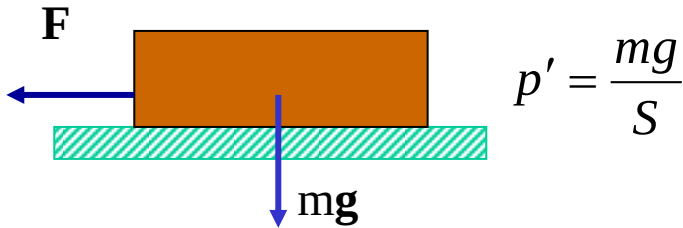
nel caso di un gas ideale bastano 2 variabili

Se lo stato del sistema cambia, c'è una **trasformazione termodinamica**

Pressione (grandezza scalare, intensiva)



Precisazioni



$$p = \frac{F_N}{S} = \frac{\text{Componente Normale della Forza}}{\text{Superficie}}$$

$$F_N = pS$$

$$[p] = \frac{N}{m^2} = \frac{kg}{ms^2} = \text{Pa}$$

Pressione atmosferica standard:

$$1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Altre unità comuni: 1bar=10⁵ Pa, mb

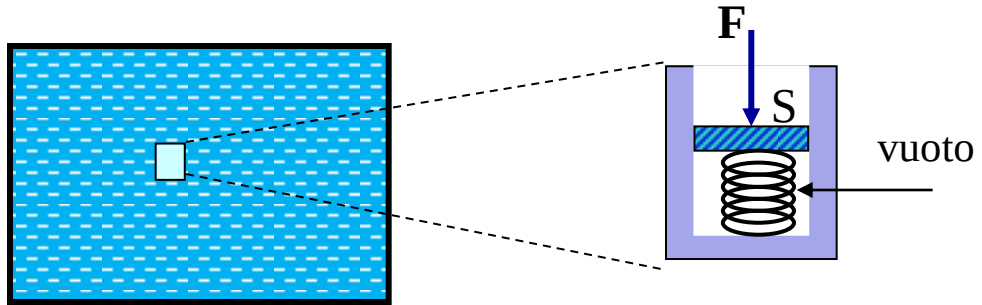
(per noi sarà sempre $p \geq 0$)

Pressione in un fluido in equilibrio

Un fluido in equilibrio esercita **forze soltanto normali** sulle superfici con cui è a contatto (pressione).
Si può prendere come definizione di fluido.

Altra proprietà è l' **isotropia**.

La pressione non dipende
dall'orientazione



In assenza di forze di volume (es. gravità) la pressione di un fluido in equilibrio è omogenea.

In presenza di gravità la pressione dipende dalla quota. In un fluido omogeneo:

$$p = p_0 - \rho g y \quad \text{Legge di Stevino}$$

y è la quota: coordinata lungo un asse verticale orientato in su

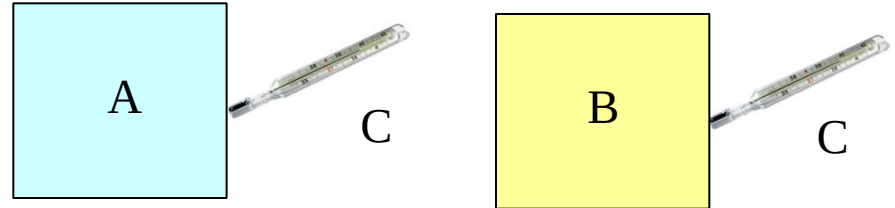
Se la **densità** ρ è piccola (ad es. in un gas), in un recipiente di dimensioni ordinarie
 $\rho g y \ll p_0$. Si assumerà sempre **pressione uniforme in tutto il volume del gas**.

Es. **aria a s.t.p. e $\Delta y = 1\text{m}$** $\Delta p \approx 12\text{ Pa}$ piccola rispetto a $p_0 \sim 10^5\text{ Pa}$

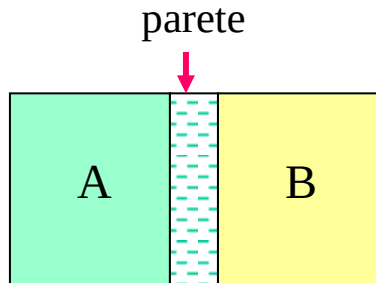
Equilibrio termico e Temperatura

Principio dell'equilibrio termico (o **Principio zero della TD**): se i sistemi A e B sono in equilibrio termico con il sistema C, allora A e B sono in equilibrio termico fra loro.

definizione in apparenza banale, che consente di definire la temperatura (giustifica l'uso del termometro)



Due sistemi (o parti di un sistema) in equilibrio TD hanno la stessa temperatura ...



... a meno che non siano separati da una parete «impenetrabile al calore», che impedisce il raggiungimento dell'equilibrio (si pensi al thermos).

in tal caso A e B sono **termicamente isolati** e la parete si dice **adiabatica** (dal greco *adiàbatos*: impenetrabile)

una parete che permette scambi di calore si dice **diatermica**

Temperatura. Definizione operativa

Si sfruttano le proprietà “termometriche” di alcuni corpi (variazioni di volume, di resistenza elettrica, di pressione ecc.)

se una grandezza fisica X dipende dalla temperatura (caratteristica termometrica), è possibile utilizzarla per misurare la temperatura secondo la funzione termometrica $\theta(X)$

si sceglie una sostanza che sia facile portare in uno stato di temperatura ben definito:

Punto Triplo dell'acqua: $T_{PT} = 273,16 K$
 $p_{PT} = 611 Pa$ ← valore fissato per definizione

se la “proprietà termometrica” al punto triplo vale X_{PT}
e alla temperatura «incognita» vale X , si assume che

$$\frac{T}{T_{PT}} = \frac{X}{X_{PT}}$$

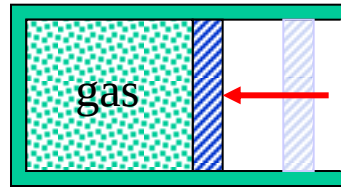
quindi $T = T_{PT} \left(\frac{X}{X_{PT}} \right)$ è la **temperatura empirica**
Termometri (empirici) diversi possono dare temperature diverse.

Altre scale: **Celsius** $t(^{\circ}C) = T(K) - 273.15$

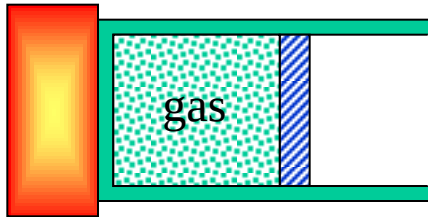
$t = 0^{\circ}C$ è la temperatura di fusione del ghiaccio a pressione atmosferica standard.

Scambi di energia

Un sistema termodinamico chiuso può portarsi in equilibrio con l'ambiente mediante scambi di energia



sotto forma di **lavoro**



sotto forma di **calore** (forma disordinata)

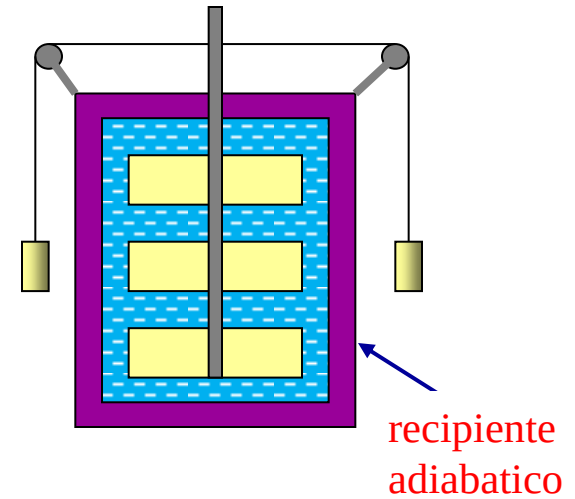
Definizione:

calore è l'**energia scambiata** da un sistema TD chiuso in forma diversa dal lavoro

Sistemi Adiabatici. Esperienza di Joule

Si può compiere lavoro su un sistema in molti modi.

- con un sistema di palette rotanti
- comprimendo un volume di gas contenuto nel recipiente
- sfregando corpi fra i quali si esercita attrito
- lavoro per mantenere una corrente elettrica (resistenza)
- ecc.



Se $W_{EXT} > 0$ si osserva un riscaldamento del sistema ($T_A \mapsto T_B$ con $T_B > T_A$)

ΔT dipende unicamente dal lavoro compiuto, W_{EXT} , non dal modo

$$\Delta T \propto W_{EXT}$$

più esattamente, W dipende solo dallo stato iniziale e dallo stato finale, non da come ci si arriva.

Ciò consente di definire una «funzione dello stato termodinamico»:

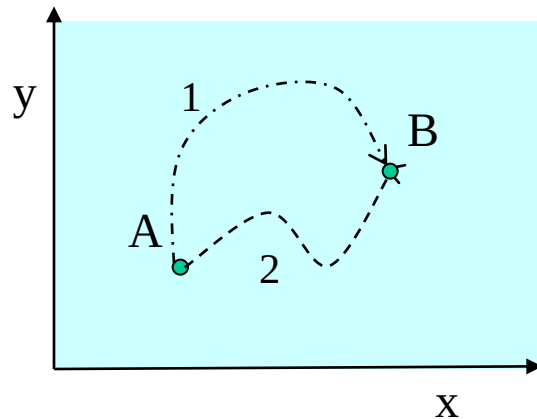
$$\Delta U = W_{EXT} = -W_{SIST}$$

$$U_B = U_A - W_{SIST}$$

- U è l' **energia interna** del sistema, cioè l'energia microscopica
- non considereremo parti macroscopiche in movimento negli stati iniziale e finale.

Sistemi Adiabatici. Esperienza di Joule

Meccanica



il lavoro non dipende dal percorso
ma solo dalla **posizione** iniziale e finale

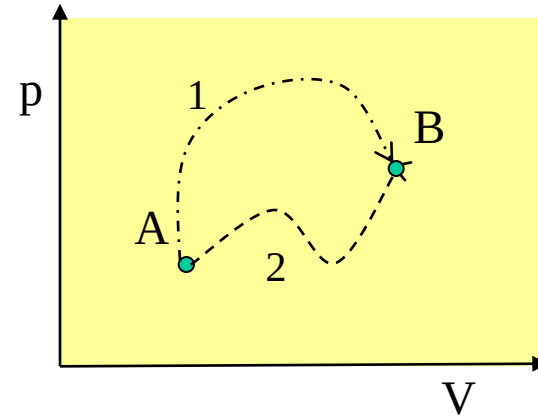
si può definire una **funzione della**
posizione $E_p(x,y)$ tale che

$$\Delta E_p = -W_{AB}$$

$$\Delta E_p = -W_{AB} = W_{AB,EXT}$$

E_p definita a meno di una costante additiva

Termodinamica



il lavoro non dipende dalla trasformazione TD
ma solo **dallo stato** TD iniziale e finale

si può definire una **funzione dello**
stato termodinamico $U(p,V,...)$ tale che

$$\Delta U = -W_{AB} = W_{AB,EXT}$$

se $\Delta E_K = 0$

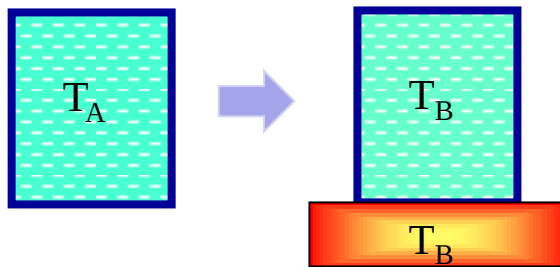
U definita a meno di una costante additiva

Sistemi non adiabatici. Primo Principio.

se il sistema TD subisce una **trasformazione adiabatica** $A \mapsto B$

$$\Delta U = U_B - U_A = -W_{AB}$$

se si può **portare il sistema da A a B senza lavoro**, mettendolo a contatto con una sorgente a temperatura diversa, ΔU vale sempre $\Delta U = U_B - U_A$



si dice che il sistema ha scambiato calore

$$\Delta U = Q_{AB}$$

$$[U]=[Q]=[W]=J$$

E' questa la **definizione di calore scambiato** e della «**equivalenza calore-lavoro**».

In generale, quando il sistema scambia sia lavoro meccanico **W** che calore **Q**, si trova che:

Q - W non dipende dalla trasformazione ma solo dallo stato iniziale e finale

$$\Delta U = Q - W$$

1° Principio della Termodinamica

1° Principio della Termodinamica Precisazioni

- W**
- Energia scambiata con l'ambiente sotto forma di lavoro
 - Dipende dalla trasformazione

- Q**
- Energia scambiata con l'ambiente in forma microscopica, disordinata
 - Dipende dalla trasformazione

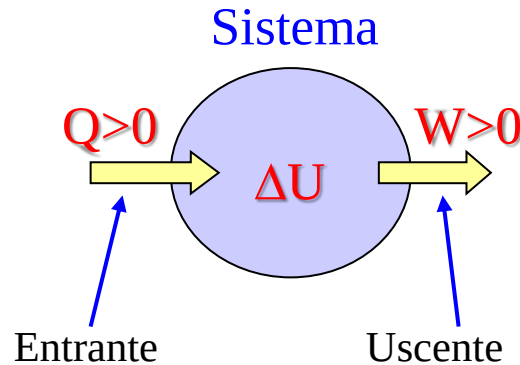
- U**
- E' **funzione dello stato termodinamico del sistema**. Nello stato A $U=U(A)$
 - Se il sistema passa dallo stato A allo stato B, non importa come, ΔU ha sempre lo stesso valore $\Delta U=U_B-U_A$
 - L'energia fornita al sistema come Q o W è immagazzinata come U e può essere riutilizzata (in principio, ma entro certi limiti, v. 2° Principio)
 - E' definita a meno di una costante additiva

In una trasformazione TD ($A \mapsto B$) $\Delta U_{AB} = U_B - U_A$ perché ΔU non dipende dal processo

Invece Q_{AB} e W_{AB} dipendono dal processo (non si scrive ΔW , ΔQ !)

1° Principio della Termodinamica Precisazioni

Convenzione sui segni.



Q: calore assorbito dal sistema ($Q > 0$ se il sistema assorbe calore, $Q < 0$ se lo cede)

W: lavoro compiuto dal sistema (W ha il segno del lavoro compiuto dal sistema. Ha segno opposto al lavoro compiuto dall'ambiente sul sistema)

$$\Delta U = Q + W_{EXT}$$

in una trasformazione $A \mapsto B$

$$\Delta U = U_B - U_A$$

~~$$\Delta W = W_B - W_A$$~~

~~$$\Delta Q = Q_B - Q_A$$~~

non si può parlare di
“contenuto di calore”
o lavoro

Il 1° Principio della TD esprime la **conservazione dell'energia nel modo più generale**

Trasformazioni Termodinamiche

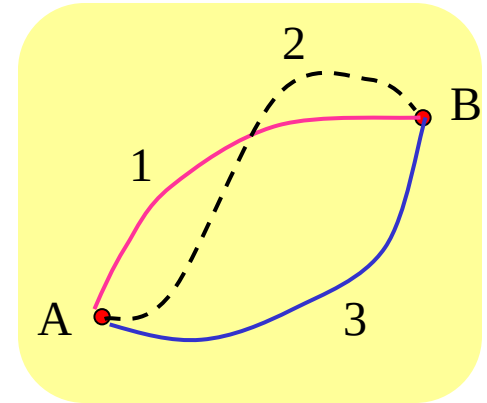
Generalità dal 1° Principio.

Q e W dipendono dal processo

$$Q_{AB}^{(1)} \neq Q_{AB}^{(2)} \neq Q_{AB}^{(3)}$$
$$W_{AB}^{(1)} \neq W_{AB}^{(2)} \neq W_{AB}^{(3)}$$

ΔU dipende solo dagli stati iniziale e finale

$$\Delta U_{AB}^{(1)} = \Delta U_{AB}^{(2)} = \Delta U_{AB}^{(3)} = U_B - U_A$$



ovvero:

$$Q_{AB}^{(1)} - W_{AB}^{(1)} = Q_{AB}^{(2)} - W_{AB}^{(2)} = Q_{AB}^{(3)} - W_{AB}^{(3)}$$

ΔU non dipende dalla particolare trasformazione da A a B, ma solo dallo stato iniziale e finale
Q e W invece dipendono dalla specifica trasformazione

Trasformazione infinitesima. $dU = dQ - dW$ ($dU = \delta Q - \delta W$)

dU è differenziale esatto:

$$\int_A^B dU = U_B - U_A$$

basta conoscere gli stati estremi

$$W_{AB} = \int_{A, \text{Trasf}}^B \delta W \quad Q = \int_{A, \text{Trasf}}^B \delta Q$$

~~ΔW ΔQ~~

Non si scrive mai !

Trasformazioni Termodinamiche

Precisazione degli obiettivi

Si tratteranno solo **stati di equilibrio iniziale e finale**:

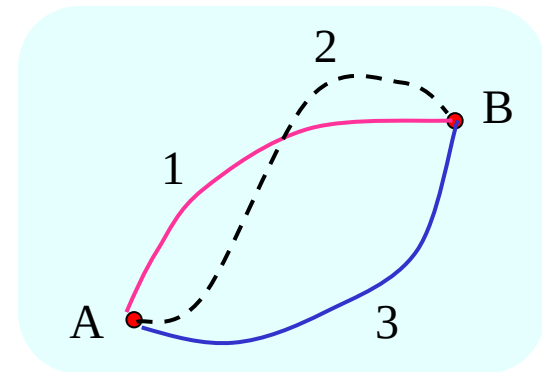
la trasformazione collega 2 stati di equilibrio.

Il **tempo non compare** (c'è tutto il tempo che serve)

Dal punto di vista dell'equilibrio TD le trasformazioni si dividono in

1. Trasformazioni di quasi equilibrio o quasi statiche. procedono per stati di (quasi) equilibrio

Si rappresentano con **linee continue** nello spazio delle coordinate termodinamiche



1B. Trasformazioni reversibili.

- sono **Trasformazioni Quasi-Statiche** in cui **non agiscono forze dissipative**
- **possono essere percorse in senso inverso**, attraversando esattamente gli stessi stati intermedi.

2. Trasformazioni non quasi-statiche.

Gli stadi intermedi non sono di equilibrio. Non è possibile rappresentarle con una linea nello spazio delle coordinate termodinamiche (le variabili TD non sono definite nelle fasi intermedie)

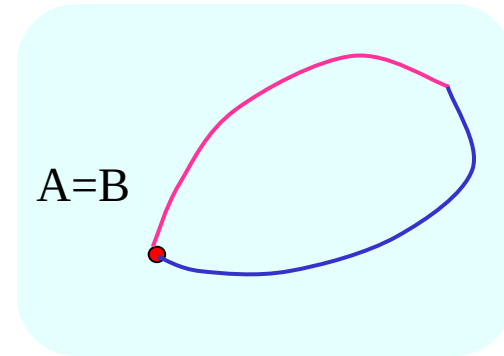
In un grafico si rappresenta con una **linea tratteggiata**

Trasformazioni Termodinamiche

Trasformazioni Cicliche.

$$A = B \Rightarrow \Delta U = U_B - U_A = 0$$

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



In particolare, se:

- ♦ $Q > 0$ (calore assorbito) $W > 0$ (lavoro fatto: **macchina termica**)
- ♦ $Q < 0$ (calore ceduto) $W < 0$ (lavoro subito: **macchina frigorifera**)

Nota: le **macchine** sono **sempre cicliche**.

Trasformazioni Adiabatiche.

Non c'è scambio di calore con l'ambiente (Pareti adiabatiche, ovvero termicamente isolanti)

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

Esempi

1. In una trasformazione termodinamica, $Q=2\text{kJ}$ e $W=1.5\text{kJ}$. Calcolare la variazione di U .

2. Un gas si espande **adiabaticamente**, eseguendo un lavoro $W=8\text{MJ}$. Calcolare la variazione di energia interna.

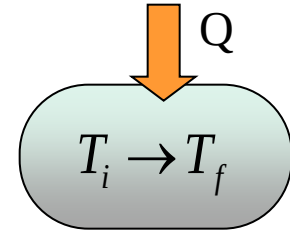
3. Un sistema subisce una trasformazione (1) da A a B, con $Q_1=15\text{kJ}$ e $W_1=13\text{kJ}$. Tale sistema **viene riportato allo stato A** (trasf. 2), cedendo 18kJ sotto forma di calore. Calcolare il lavoro del sistema nel ciclo.

$$[Q_1 - W_1 = -(Q_2 - W_2) \mapsto W_2 = Q_1 + Q_2 - W_1 = -16\text{kJ}]$$

4. In un **gas ideale** l'energia interna dipende solo dalla temperatura: $U=U(T)$. In una trasformazione isoterma $W=250\text{ J}$, quanto vale Q ?

Calorimetria. Definizioni

Un sistema è posto a contatto termico con oggetti a temperatura diversa; si porta in equilibrio termico **scambiando calore Q**



Capacità termica C:

$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

$$[C] = \frac{J}{K}$$

$$Q = C\Delta T$$

In prima approssimazione C si può considerare costante (Q è proporzionale a ΔT)

se C dipende dalla temperatura:

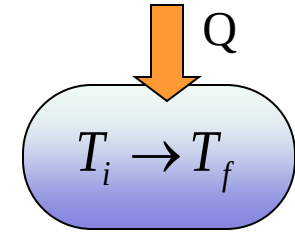
$$C(T) = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_T$$

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} C(T) dT$$

Calorimetria. Definizioni

La capacità termica dipende dalle dimensioni del sistema
(un blocco di ferro di 2kg ha capacità doppia di uno da 1kg).

Capacità termica per unità di massa o **calore specifico**:



$$c = \frac{1}{m} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{C}{m}$$

$$Q = mc\Delta T$$

$$[c] = \frac{J}{kgK}$$

se $c = c(T)$:

$$c(T) = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_T$$

$$Q = m \int_{T_i}^{T_f} c(T) dT$$

Poiché **Q** dipende dal processo
ciò vale anche per **c**. In particolare:
(distinzione importante per i gas)

$$c_V = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$$

V costante

$$c_P = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P$$

p costante

$$c_P > c_V$$

In generale, a causa del lavoro di espansione termica (ma ci sono eccezioni)

$$c_P \cong c_V$$

per solidi e liquidi. I valori tabulati sono c_P ($p=p_{ATM}$).

Calorimetria

Calori specifici di alcuni solidi e liquidi

acqua	15°C	4186.6 J/kgK
ghiaccio	0°C	2051.5 J/kgK
alcool etilico	20°C	2240.0 J/kgK
ferro	20°C	448.0 J/kgK

Spesso, soprattutto con i gas, si utilizza il **calore** (specifico) **molare**:

$$c = \frac{1}{n} \frac{Q}{\Delta T}$$

$$Q = nc\Delta T \quad [c] = \frac{J}{mol K}$$

se dipende dalla temperatura:

$$c = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} \Rightarrow$$

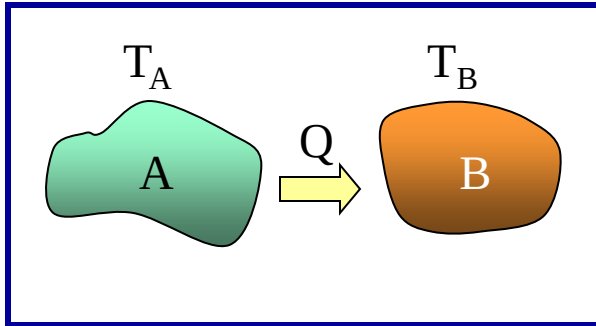
$$Q = n \int_{T_i}^{T_f} c(T) dT$$

Anche qui si distinguono:

$$c_V = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$$

$$c_P = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P$$

Calorimetro.



Recipiente **adiabatico** e **rigido**

$$Q=0$$

$$W=0$$

Applicazione del 1° Principio:

Sistema A + B

$$Q = Q_A + Q_B = 0$$

$$W = W_A + W_B = 0$$

$$\Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B = 0$$

Sistema A

$$W_A \cong 0$$

$$\Delta U_A \cong Q_A$$

Sistema B

$$W_B \cong 0$$

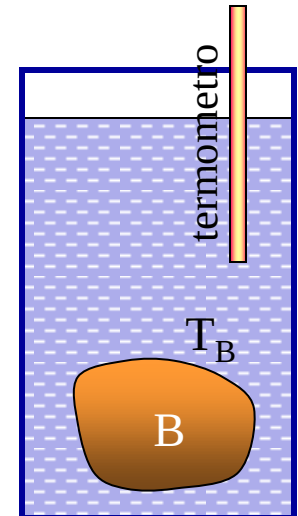
$$\Delta U_B \cong Q_B$$

Se A, B, solido
o liquido

$$m_A c_A (T - T_A) + m_B c_B (T - T_B) = 0 \quad T = \frac{m_A c_A T_A + m_B c_B T_B}{m_A c_A + m_B c_B}$$

T_F

Tipicamente uno dei 2 corpi è il liquido calorimetrico.



Cambiamenti di stato. Calori latenti

Processi **isotermi** e **isobari**. Sono caratterizzati da un “**calore latente**” λ

$$Q = m\lambda$$

$$[\lambda] = \text{J/kg}$$

λ è «grande»: un cambiamento di stato richiede (o libera) molta energia.

Per l'acqua:

$$\lambda_{FUS} = 3.34 \cdot 10^5 \text{ J/kg} \quad (\text{a } 273\text{K})$$
$$\lambda_{VAP} = 2.26 \cdot 10^6 \text{ J/kg} \quad (\text{a } 373\text{K})$$
$$\lambda_{VAP} \gg \lambda_{FUS}$$

anche sublimazione

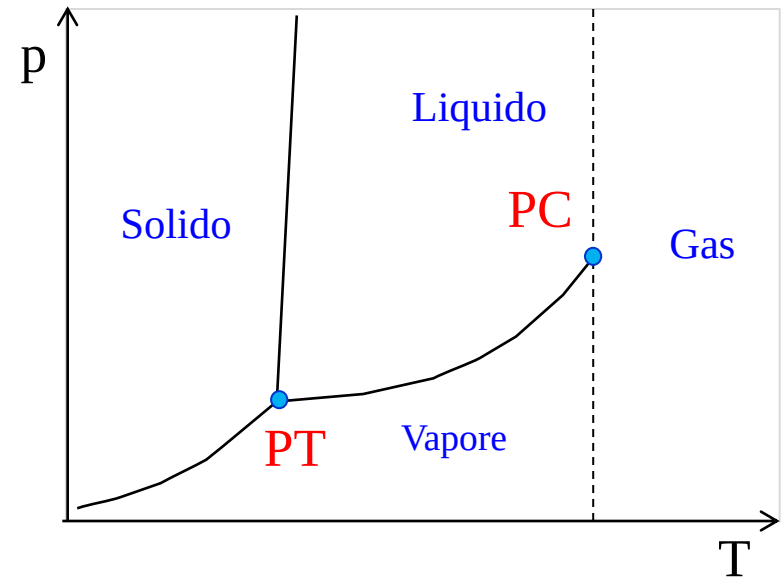
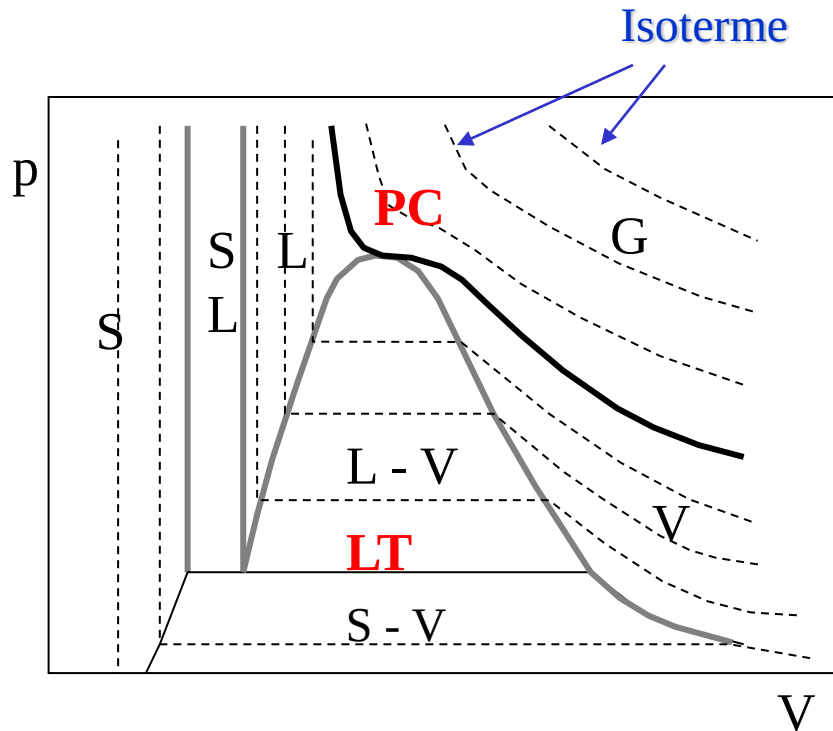
λ_{VAP} rappresenta l'energia necessaria per rompere i legami fra le molecole.
Dipende debolmente dalla temperatura.

Sorgente di calore:

Oggetto in grado di scambiare calore senza variare la sua temperatura. In pratica:

- serbatoio di capacità termica “infinita”
 - sostanza in transizione di fase.
- } basta che T sia costante durante la trasformazione

Diagrammi di fase PV, PT



Punto triplo

Per l'acqua:

273.16 K
611.67 Pa
0.99978 g/cm³ (L)
4.885 mg/cm³ (V)

Punto critico

647.096 K
22.604 MPa
322 kg/m³

Un pezzo di ferro di 0.5 kg, con temperatura iniziale 400°C è messo in un calorimetro ideale, contenente 2kg di acqua a 20°C. Calcolare la temperatura di equilibrio ($C_{\text{Fe}} = 448 \text{ J/kg/K}$) [29.9°C]

Un campione di 0.5kg di un certo materiale, inizialmente a 400°C è posto in un calorimetro ideale contenente 2kg di acqua a 20°C. Se la temperatura finale è di 32°C, quanto vale il calore specifico del materiale? [546 J/kg/K]

In 1.0 kg di acqua a 25°C si mettono 50g di ghiaccio alla temperatura di fusione. Calcolare la temperatura finale (dopo che si è sciolto tutto il ghiaccio). [20.0 °C]

In 1.0 kg di acqua a 25°C si mettono 400g di ghiaccio alla temperatura di fusione. Calcolare lo stato di equilibrio finale se il sistema è isolato. [0°C, restano 87g di ghiaccio]

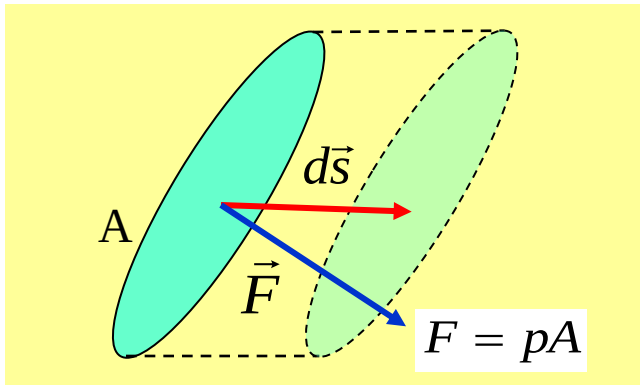
(se si sciogliesse tutto si troverebbe $T = -4.9 \text{ C}$)

Lavoro in una trasformazione termodinamica

in $\Delta U = Q - W$ **W** è il lavoro compiuto dal sistema contro l'esterno.
(nel senso del segno)

Calcolo del lavoro

si supponga che il tratto di superficie dA si sposti di ds



$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{s} =$$
$$pAd \cos \theta = pdV$$

supporremo che il lavoro sia sempre legato ad una variazione di volume

Estendendo a tutta la superficie:

$$dW = pdV$$

se la pressione è uniforme
su tutta la superficie

$$dW > 0 \Leftrightarrow dV > 0 \quad \text{espansione}$$

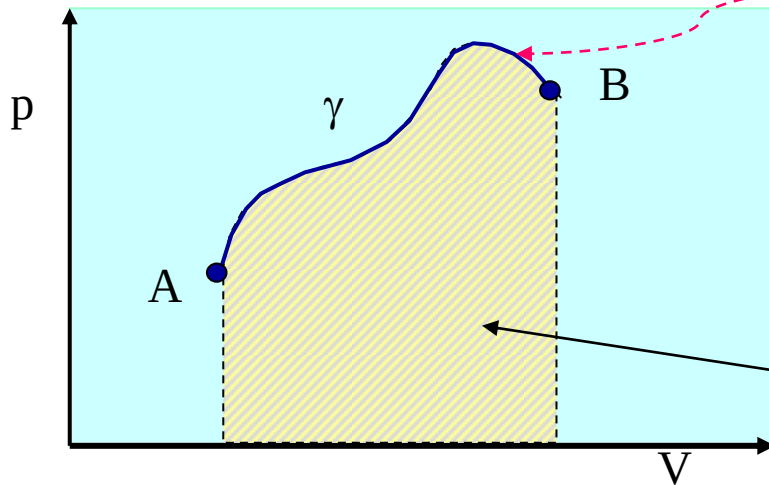
$$dW < 0 \Leftrightarrow dV < 0 \quad \text{compressione}$$

p pressione del sistema

dV variaz. di volume del sistema

Lavoro in una trasformazione termodinamica

1. Caso di Trasformazione quasi-statica



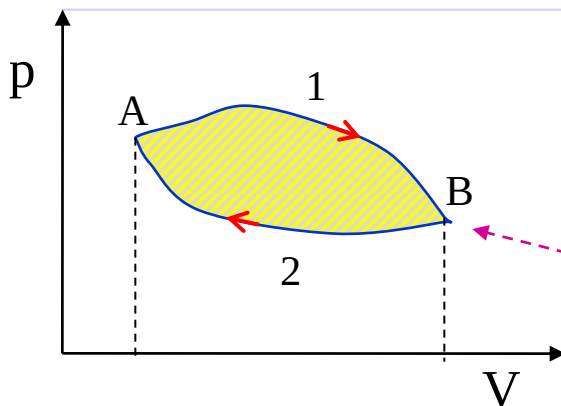
Trasformazione di **quasi equilibrio**: la pressione è definita ovunque, quindi ha senso integrare

$$W_{AB} = \int_{A,\gamma}^B p_{SIS} dV$$

Significato nel **piano p-V** o di **Clapeyron**

in questo caso $W > 0$; $W < 0$ se la trasformazione fosse da B ad A.

Trasformazione ciclica

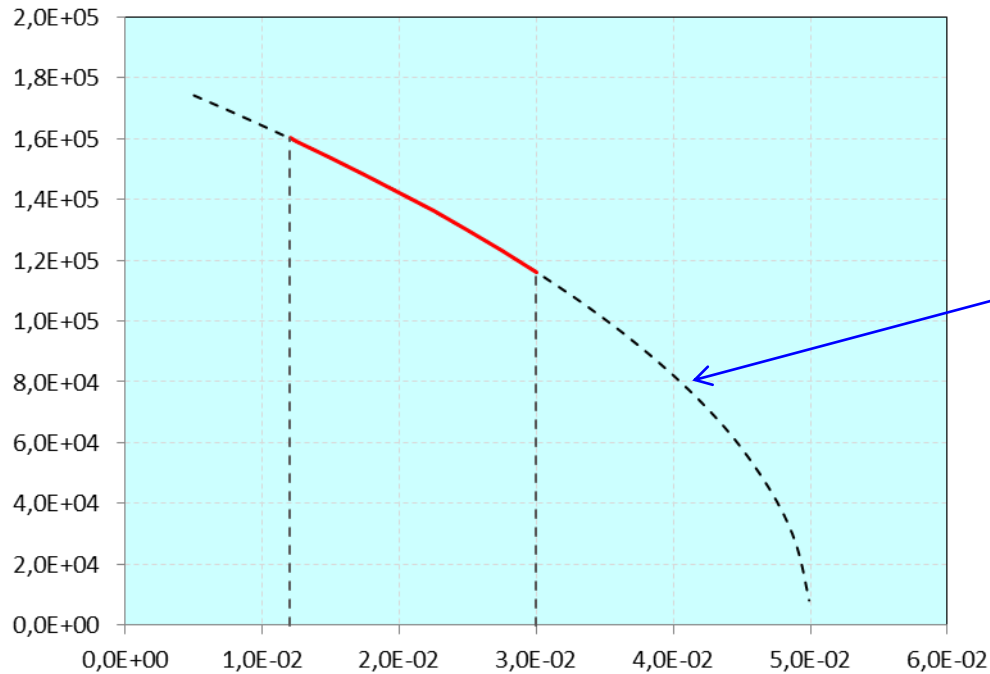


Il lavoro è rappresentato dall'**area** del ciclo **nel piano pV**

$$W_{AB,1} > 0 \quad W_{BA,2} < 0 \quad \text{con} \quad |W_{AB,1}| > |W_{BA,2}|$$

{ verso orario: $W > 0$
verso antiorario: $W < 0$

Lavoro in una trasformazione quasistatica. Esempi



Trasf. AB, di **quasi equilibrio**
secondo la legge

$$p = k\sqrt{C - V}$$

con $k=8.21 \text{ bar}\cdot\text{m}^{-3/2}$
 $C=50\ell$

Sapendo che: $V_A=12\ell$, $T_A=320\text{K}$, $V_B=30\ell$ calcolare il lavoro W_{AB}

$$W = \int_A^B p dV = -\frac{2k}{3} (C - V)^{3/2} \Big|_{V_A}^{V_B} = 2506 \text{ J}$$

Lavoro in una trasformazione. Lavoro esterno e lavoro del sistema.

il lavoro compiuto dal sistema è opposto a quello compiuto dall'esterno sul sistema, come è evidente in una trasformazione quasi-statica

$$W_{AB,SIS} = \int_{A,\gamma}^B p_{SIS} dV = - \int_{A,\gamma}^B p_{EXT} dV = -W_{AB,EXT}$$

2. Caso di Trasformazione NON quasi-statica

$$W_{AB,SIS} = \int_{A,\gamma}^B p_{SIS} dV \quad \text{non è calcolabile} \quad (p_{SIS} \text{ non è nemmeno definita}) \dots$$

tuttavia può essere calcolabile $W_{AB,EXT}$:

$$W_{AB,SIS} = -W_{AB,EXT} = \int_{A,\gamma}^B P_{EXT} \cdot dV_{SIS}$$

In altri casi W_{SIST} si può ricavare dal 1° Principio della TD, se conosciamo ΔU e Q

Lavoro in una trasformazione termodinamica

Un gas è contenuto in un cilindro di volume iniziale 0.056m^3 , alla pressione di $2,0\text{bar}$. All'improvviso il gas è lasciato libero di espandersi contro una pressione esterna $P_{\text{EXT}} = 1,0\text{bar}$. Calcolare il lavoro compiuto dal gas nell'espansione, sapendo che il volume finale è di 0.112m^3 .

$$W_{AB} = \int_{A,\gamma}^B p_{\text{EXT}} \cdot dV = p_{\text{EXT}} (V_B - V_A) = 5.6 \text{ kJ}$$

Gas Ideale (Gas perfetto)

in °C

$$P = P_0(1 + \alpha t) = P_0 \frac{T}{T_0}$$

V costante L. Volta-Gay Lussac

$$\alpha = \frac{1}{273.15^\circ\text{C}} = \frac{1}{T_0}$$

$$V = V_0(1 + \alpha t) = V_0 \frac{T}{T_0}$$

P costante L. Volta -Gay Lussac

$$1 + \alpha t = 1 + \frac{t}{T_0} = \frac{t + T_0}{T_0}$$

$$PV = \text{cost}$$

T costante Legge di Boyle

$$t + T_0 = T$$

temperatura
in Kelvin

$$V = nV_M$$

Legge di Avogadro:

Volumi uguali di gas (ideali) diversi, alla stessa pressione e temperatura, contengono lo stesso numero di molecole.

numero
di moli

Volume di una mole di
gas ideale (stessa p, T)

mole: unità fondamentale (quantità di materia)
numero di atomi contenuti in 12g di ^{12}C

Numero di massa: A

unità di massa atomica: $m_U = 1.6605 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

massa molecolare: $m = A m_U$

$$n = \frac{M(g)}{A}$$

numero di moli

$$N_A = \frac{1g}{m_U} = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ molecole / mole}$$

Equazione di stato del gas ideale

$$PV = nRT$$

$R = P_0 V_{0m} / T_0 = 8.3145 \text{ J/K mole}$ è la costante dei gas.

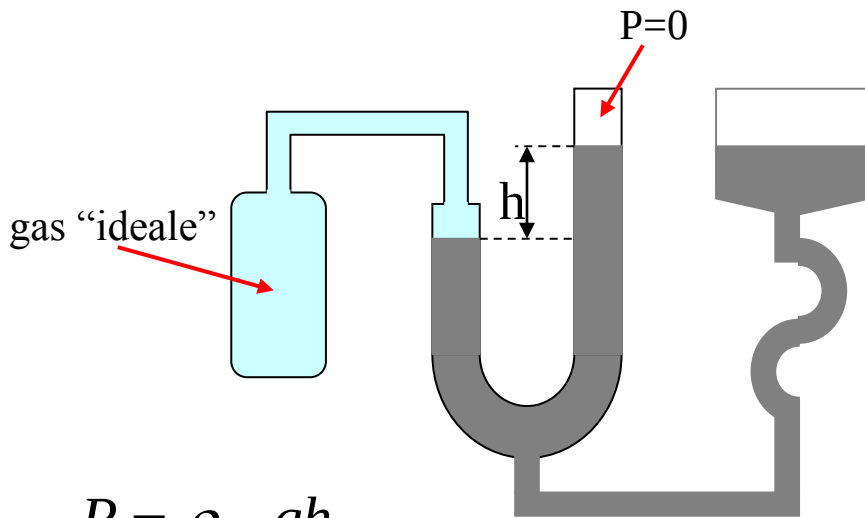
$k = R / N_A = 1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ è la costante di Boltzmann

in alternativa:
$$P = \frac{\rho RT}{A}$$

il gas perfetto è una sostanza termometrica ideale.

Es. Termometro a gas ideale a Volume costante:

$$T = T_0 \frac{P}{P_0}$$



Il gas reale non è perfettamente ideale, perciò si deve estrapolare per $P \mapsto 0$.

$$T = \lim_{P \rightarrow 0} 273.16 \left(\frac{P}{P_{PT}} \right)$$

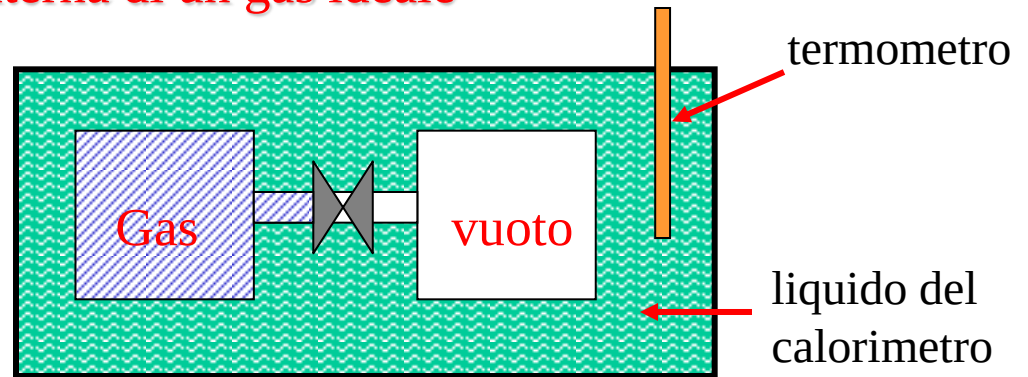
La temperatura del gas ideale coincide con la Temperatura Termodinamica assoluta.

Energia interna di un gas ideale

Esperienza di Joule-Thomson:

Espansione libera di un gas ideale

Recipiente **adiabatico** e **rigido**
(sistema isolato)



$$\begin{cases} Q = Q_L + Q_G = 0 \\ W = W_L + W_G = 0 \end{cases}$$

Liquido + Gas

Osservazione sperimentale: se il gas è ideale $\Delta T_L = 0$

$$\begin{cases} W_L = 0 \\ Q_L = 0 \end{cases} \quad \text{perché } Q_L = m_L c_L \Delta T_L = 0$$

Liquido calorimetrico

Applicazione del 1° Principio
alla trasformazione.

$$\Rightarrow \begin{cases} W_G = 0 \\ Q_G = 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \Delta U_G = 0$$

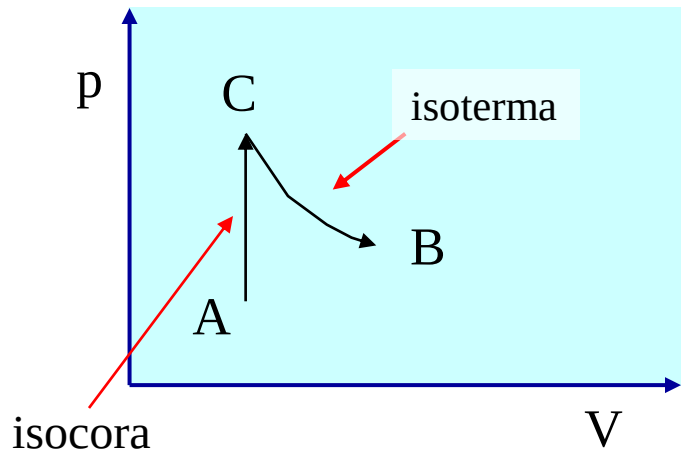
gas ideale

$$U(V_A, T) = U(V_B, T) = U(T)$$

U non dipende da **V** né da **p** ma solo da **T**

Risultato valido per un gas ideale. Non applicabile in genere ad altri sistemi.
Controesempio: miscela liquido vapore (cambiamento di fase).

Energia interna di un gas Ideale Conseguenze dell'esperienza di J-T



Trasformazione generica AB suddivisa in AC + CB

$$\Delta U_{AB} = \Delta U_{AC} + \Delta U_{CB} \quad (U \text{ è funzione di stato})$$

$$\Delta U_{AC} = nc_V (T_C - T_A) \quad (\text{Volume costante})$$

$$\Delta U_{CB} = 0 \quad (\text{esperimento J-T})$$

Quindi per ogni trasformazione di un gas ideale

nessun limite sul tipo
di trasformazione

limite sul
sistema

$$\Delta U = nc_V \Delta T$$

$$dU = nc_V dT$$

in una trasformazione isobara:

$$dQ = dU + dW$$

$$nc_P dT = nc_V dT + p dV = nc_V dT + nR dT$$

Relazione di Mayer

per i calori molari

$$c_P = c_V + R$$

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V} > 1$$

Calori molari dei gas ideali

Dal **principio di equipartizione dell'energia** (Teoria cinetica classica dei gas) si ricava:

gas monoatomici	$c_V = \frac{3}{2}R = 12.5 \text{ J/mol/K}$	$c_P = \frac{5}{2}R$	$\Rightarrow \gamma = \frac{5}{3} = 1.67$
gas biatomici	$c_V = \frac{5}{2}R = 20.8 \text{ J/mol/K}$	$c_P = \frac{7}{2}R$	$\gamma = \frac{7}{5} = 1.40$

Questi calori molari non dipendono dalla temperatura. Tuttavia si tratta di un **risultato approssimativo** (ignora la natura quantistica del fenomeno). In pratica:

C_V gas monoatomici (20°C)

He 12.8 J/mol/K

Ar 12.7 J/mol/K

C_V gas biatomici (20°C)

H₂ 20.4 J/mol/K

N₂ 20.8 J/mol/K

O₂ 21.0 J/mol/K

C_V gas triatomici (20°C)

CO₂ 28.5 J/mol/K

H₂O 25.4 J/mol/K

H₂O 26.3 J/mol/K

40°C

100°C

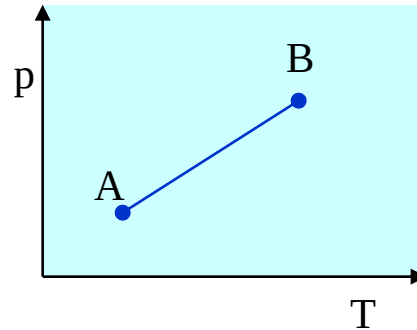
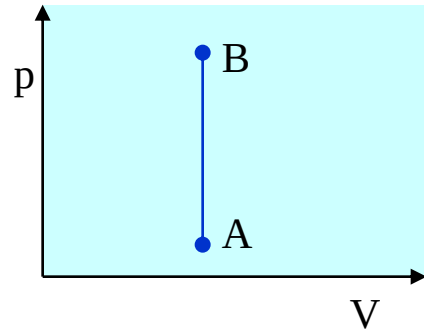
In genere $c_V = c_V(T)$, in particolare per i gas poliatomici

Quando non è specificato, si assumeranno i valori dati sopra per gas ideali mono- e bi-atomici.

Problema. Per l'aria secca si ha: $c_V=0.717\text{J/g/K}$ $c_P=1.005\text{J/g/K}$. Mostrare che è un gas biatomico e ricavarne la massa molare (media). $\gamma = 1.402$: biatomico. $M_{c_V}=2.5R \mapsto M=29.0$ (vero: 28.96)

Trasformazioni di un Gas Ideale

Trasformazione a Volume costante o Isocora



linea continua se trasf. quasi statica

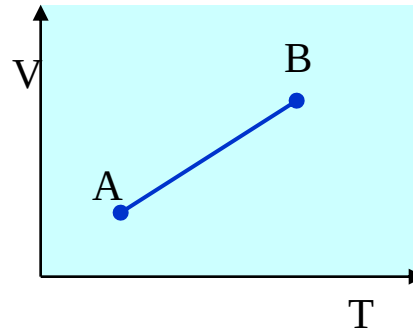
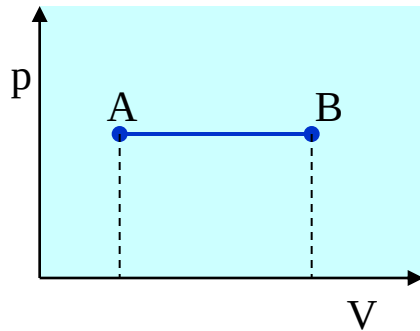
$$\begin{cases} W = 0 \\ \Delta U = Q = nc_V \Delta T \end{cases}$$

che si tratti di una trasformazione quasi-statica o meno

dall'equazione di stato: $p_A = \frac{nRT_A}{V} \quad p_B = \frac{nRT_B}{V} \Rightarrow \Delta p = \frac{nR}{V} \Delta T$

Trasformazioni di un Gas Ideale

Trasformazione a **pressione costante**, o **Isobara**



linea continua
se quasi statica

$$\begin{cases} Q = nc_p \Delta T & \leftarrow \text{per definizione di } c_p \\ \Delta U = nc_v \Delta T & \leftarrow \text{per ogni trasf. di un gas ideale} \\ W = nR \Delta T & \leftarrow \text{dal 1° Principio della TD} \end{cases}$$

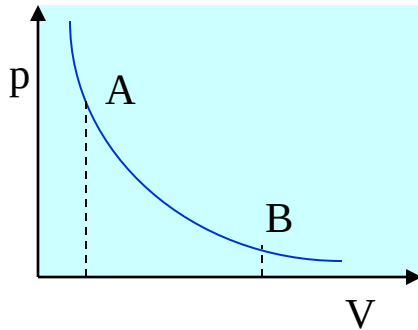
$$W = Q - \Delta U = nc_p \Delta T - nc_v \Delta T = nR \Delta T$$

come nel caso quasi-statico $W = p(V_B - V_A) = nRT_B - nRT_A$

il risultato **non dipende dalla condizione di quasi-equilibrio**

Trasformazioni di un Gas Ideale

Trasformazione a **temperatura costante**, o **Isoterma**



$$\begin{cases} \Delta U = nc_V \Delta T = 0 \\ W = Q \end{cases} \leftarrow \text{per ogni trasf. di un gas ideale}$$

il lavoro del sistema è pari al calore assorbito

Se l'isoterma è **quasi statica** P è nota in ogni stadio intermedio: si può integrare usando l'equazione di stato

$$W = \int_{V_A}^{V_B} p dV = nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nRT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = nRT \ln\left(\frac{P_B}{P_A}\right)$$

se la trasformazione non è quasi-statica servono altre informazioni, ad es. il lavoro delle forze esterne.

Il lavoro compiuto è massimo in condizioni quasi-statiche.

Trasformazioni di un Gas Ideale

Trasformazione Adiabatica

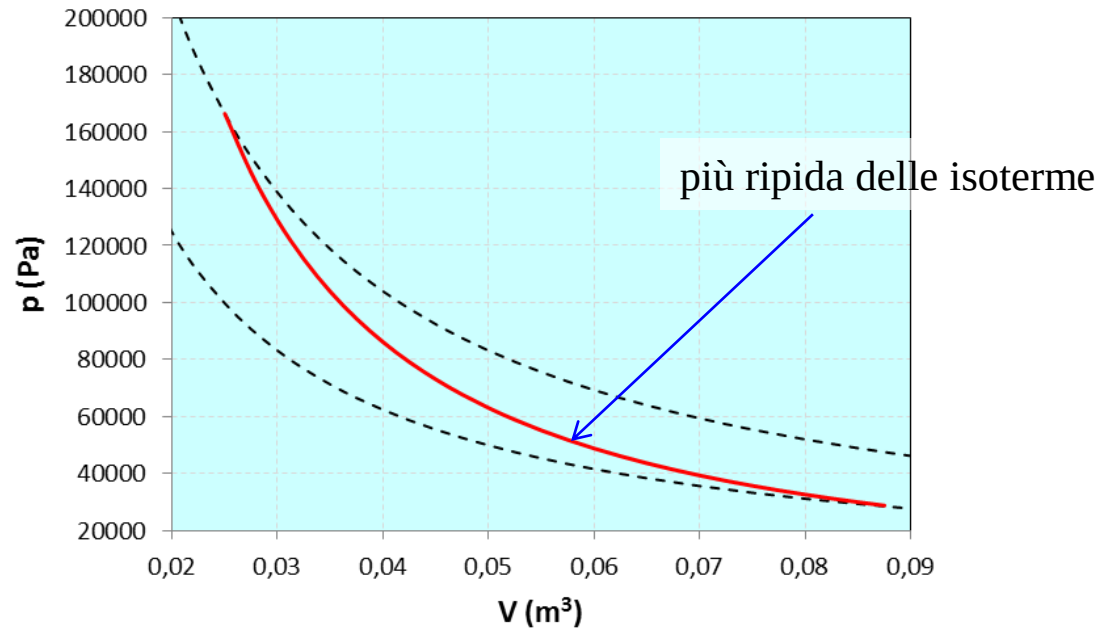
$$\begin{cases} Q = 0 \\ W = -\Delta U = -nc_v\Delta T \end{cases}$$

Espansione:

$$W > 0 \quad \Delta U < 0 \quad \Delta T < 0$$

compressione

$$W < 0 \quad \Delta U > 0 \quad \Delta T > 0$$



Adiabatica reversibile

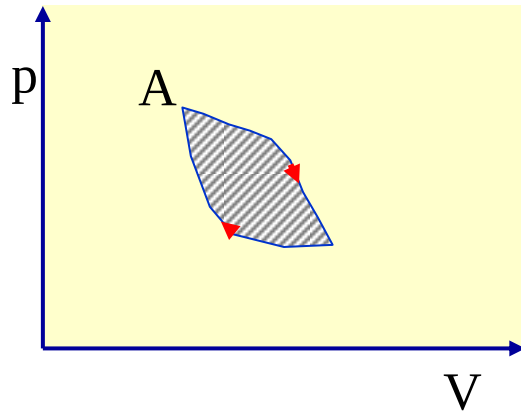
$$dU = -pdV$$

$$nc_v dT = -nRT \frac{dV}{V} \Rightarrow$$

$$\frac{dT}{T} = - \underbrace{\left(\frac{c_p - c_v}{c_v} \right)}_{\gamma - 1} \frac{dV}{V}$$

$$\begin{aligned} pV^\gamma &= \text{cost} \\ TV^{\gamma-1} &= \text{cost} \\ T p^{(1-\gamma)/\gamma} &= \text{cost} \end{aligned}$$

Trasformazioni cicliche



$$\Delta U = 0$$

$$W = Q$$

$W > 0$ **macchina termica** (ciclo orario)

$W < 0$ **macchina frigorifera** (ciclo antiorario)



Lo stesso ciclo può caratterizzare sia una macchina termica che una frigorifera secondo il verso di percorrenza (**purché il ciclo sia REVERSIBILE**)

Separando i tratti in cui $dQ > 0$ ($dW > 0$) dagli altri si può calcolare il calore assorbito complessivo (Q_A) e il calore totale ceduto (Q_C).

$$Q = \underset{\substack{\uparrow \\ >0}}{Q_A} + \underset{\substack{\uparrow \\ <0}}{Q_C} \quad \text{e} \quad W = Q = Q_A + Q_C$$

$$\eta = \frac{W}{Q_A} = 1 + \frac{Q_C}{Q_A} = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_A}$$

Definizione:

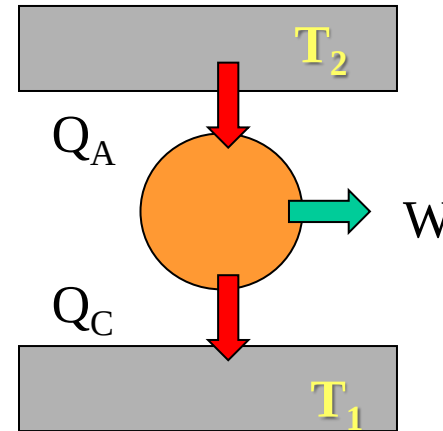
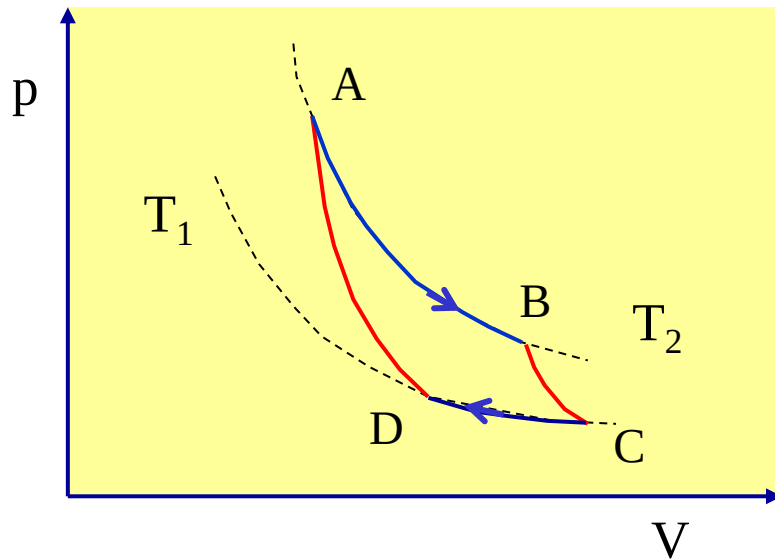
rendimento di una Macchina Termica

$$(0 < \eta < 1) \quad (\text{v.})$$

Trasformazioni cicliche reversibili (gas ideale)

Risultati validi per ogni sistema termodinamico (v. 2°P.) Calcolo esplicito per un gas ideale

Ciclo di Carnot



Macchina termica

$$W = Q_A + Q_C > 0$$

$$T_2 > T_1$$

AB: espansione **isoterma**.

$$Q_{AB} = W_{AB} = nRT_2 \ln(V_B / V_A)$$

Q_A alla temp. T_2

BC: espansione **adiabatica**.

$$-W_{BC} = \Delta U_{BC} = nc_V(T_1 - T_2)$$

($Q=0$)

CD: compressione **isoterma**.

$$Q_{CD} = W_{CD} = nRT_1 \ln(V_D / V_C)$$

Q_C alla temp. T_1

DA: compressione **adiabatica**.

$$-W_{AB} = \Delta U_{DA} = nc_V(T_2 - T_1)$$

($Q=0$)

Trasformazioni cicliche reversibili (gas ideale)

Ciclo di Carnot

lavoro nel ciclo: $W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA}$

$$W = nRT_2 \ln(V_B / V_A) - \cancel{nc_V(T_1 - T_2)} + nRT_1 \ln(V_D / V_C) - \cancel{nc_V(T_2 - T_1)}$$

$$\text{BC: } T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1}$$

$$\text{DA: } T_2 V_A^{\gamma-1} = T_1 V_D^{\gamma-1}$$

facendo il rapporto:

$$\frac{V_D}{V_C} = \frac{V_A}{V_B}$$

rendimento:

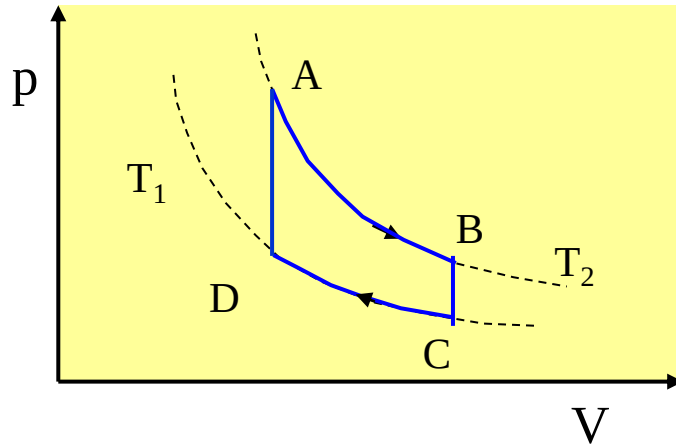
$$\eta = \frac{W}{Q_A} = \frac{Q_A + Q_C}{Q_A} = 1 + \frac{T_1 \ln(V_D / V_C)}{T_2 \ln(V_B / V_A)} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

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

Dipende solo dalle 2 temperature con cui la macchina scambia calore

questo risultato dipende soltanto dall'ipotesi che il ciclo sia reversibile (v. 2° Principio)

Trasformazioni cicliche reversibili (gas ideale)



Ciclo di Stirling

AB: espansione **isoterma**.

$$Q_{AB} = W_{AB} = nRT_2 \ln(V_B/V_A)$$

Q_A

BC: raffreddamento **isocoro**.

$$W_{BC} = 0 \quad Q_{BC} = nc_V(T_1 - T_2)$$

←

CD: compressione **isoterma**.

$$Q_{CD} = W_{CD} = nRT_1 \ln(V_D/V_C)$$

Q_C

----- e questi?

DA: riscaldamento **isocoro**.

$$W_{DA} = 0 \quad Q_{DA} = nc_V(T_2 - T_1)$$

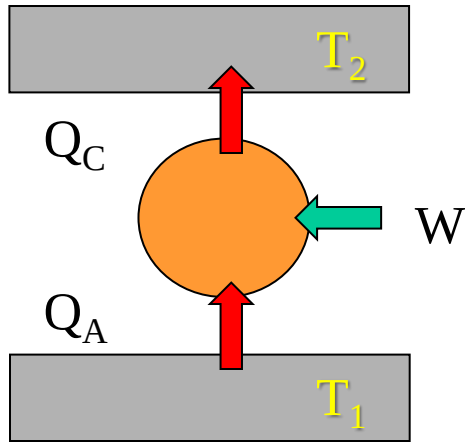
←

$$\eta = \frac{W}{Q_A} = 1 + \frac{T_1 \ln(V_D/V_C)}{T_2 \ln(V_B/V_A)} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

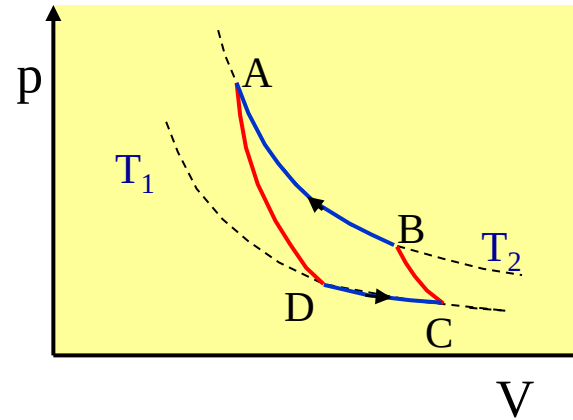
come il ciclo di Carnot. **Non è un caso**

vedremo che **questo è il rendimento di ogni macchina termica reversibile** che **lavora fra le stesse temperature T_1 e T_2** (Teorema di Carnot, v. 2° Principio)

Macchina Frigorifera



Ciclo di Carnot (reversibile) con gas ideale.



BA: compressione **isoterma**.

$$Q_{BA} = W_{BA} = nRT_2 \ln(V_A / V_B)$$

Q_C

alla temp. T_2

AD: espansione **adiabatica**.

$$-W_{AD} = \Delta U_{AD} = nc_V(T_1 - T_2)$$

DC: espansione **isoterma**.

$$Q_{DC} = W_{DC} = nRT_1 \ln(V_C / V_D)$$

Q_A

alla temp. T_1

CB: compressione **adiabatica**.

$$-W_{CB} = \Delta U_{CB} = nc_V(T_2 - T_1)$$

efficienza:

$$\xi = \frac{Q_A}{|W|} = \frac{Q_A}{|Q_A + Q_C|} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

(Nota: ξ può essere > 1)