

# Unità didattica 6

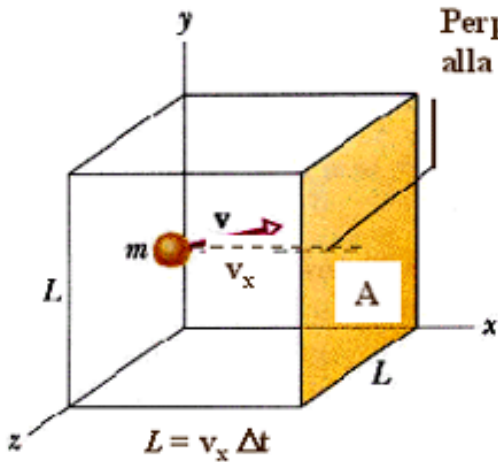
- Termodinamica (2<sup>a</sup> parte)
  - Teoria cinetica dei gas..... 2
  - Teoria cinetica e legge dei gas perfetti..... 3
  - Sistema e stato..... 4
  - Trasformazioni termodinamiche..... 5
    - Trasformazione isoterma*..... 6
    - Trasformazione isocora*..... 7
    - Trasformazione isobara*..... 8
    - Trasformazione adiabatica*..... 9
  - Primo principio della termodinamica..... 10
  - Applicazione del primo principio alle trasformazioni termodinamiche..... 11
  - Dal I al II principio della termodinamica..... 12
  - II principio della termodinamica..... 13
  - Macchine termiche..... 14
  - Rendimento delle macchine termiche..... 15
  - Trasformazioni reversibili e irreversibili..... 16
  - Macchina di Carnot..... 17
  - Rendimento di una macchina di Carnot..... 18
  - Il concetto di Entropia..... 19

# Teoria cinetica dei gas

**La teoria cinetica** molecolare dei gas spiega il comportamento di tutti i gas in base al movimento delle molecole che li costituiscono. L'ipotetico gas che a qualsiasi **temperatura** e pressione, si comporta come previsto dalla teoria cinetica molecolare, è un **gas perfetto (o gas ideale)**. Si analizza ora il modello del gas perfetto secondo i seguenti criteri:

- ➡ I gas sono costituiti da molecole puntiformi, in incostante, caotico movimento.
- ➡ Le molecole occupano complessivamente un volume trascurabile rispetto a quello del recipiente che le contiene; perciò, il volume occupato da un gas è in gran parte vuoto e le molecole sono molto lontane tra loro.
- ➡ Le molecole non interagiscono tra loro, perciò si spostano in linea retta lungo tutte le direzioni. Gli urti contro le pareti di un recipiente e i rari urti tra le molecole stesse, sono perfettamente elastici; in altri termini durante gli urti le molecole conservano le proprie energie cinetiche.

# Teoria cinetica e legge dei gas perfetti



$n_0 A v_x \Delta t =$  numero di molecole contenute nel volume  $A \cdot (v_x \cdot \Delta t)$  che arrivano su A

$\Delta q = 2m v_x$  = variazione della quantità di moto di 1 molecola dopo la riflessione su A

$\Delta Q = n_0 A m v_x^2 \Delta t = F \Delta t$  = variazione della quantità di moto totale

Poichè  $p = F/A \rightarrow p = n_0 m v_x^2$  = pressione del gas

Supponendo che la velocità delle molecole non sia esattamente uguale e considerando il moto lungo 3 dimensioni:

$$p = 1/3 n_0 m v_m^2 \quad \text{con } v_m = \text{velocità media delle molecole}$$

Definiamo energia traslazionale  $E_t = (mv^2)/2$  l'energia cinetica che possiede una molecola con massa m che si muove con velocità v. Cio' implica

$$p = 2/3 n_0 E_t = n_0 kT \quad (\text{con } k = \text{costante di Boltzmann})$$

Se nel volume V si trovano  $N = V n_0$  molecole, moltiplicando ambo i membri per V si ottiene

$$pV = NkT$$

Introducendo la costante dei gas  $R = 8314 \text{ JkMol}^{-1} \text{ K}^{-1}$   **$pV = nRT$**  con n = kilomoli di materiale

# Sistema e stato

La termodinamica si basa sul concetto di sistema termodinamico, definito come una porzione di materia geometricamente individuata, che esiste in un ambiente infinito e imperturbabile.

Se tra il sistema termodinamico e l'ambiente avvengono:

scambi di materia → il sistema si dice **aperto**;

solo scambi di energia → il sistema si dice **chiuso**.

Un sistema chiuso per il quale non c'è scambio di energia si dice **isolato**.

Lo stato di un sistema termodinamico in equilibrio è specificato dal valore che assumono determinate grandezze, come temperatura, pressione e volume, dette **variabili di stato**.

Altre variabili, quali ad esempio la densità, il calore specifico, il coefficiente di compressibilità e di dilatazione termica, possono essere determinate e correlate per fornire una descrizione più completa del sistema e dell'ambiente circostante.

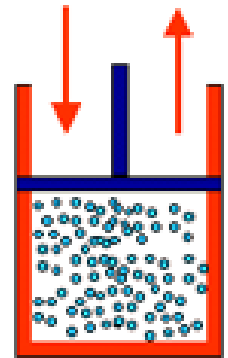
Quando un sistema macroscopico passa da uno stato di equilibrio a un altro si dice che ha luogo una **trasformazione termodinamica**.

# Trasformazioni termodinamiche

Immaginiamo un recipiente chiuso sulla sommità da un pistone che si può muovere liberamente su e giù. Dentro questo pistone c'è un gas, che per semplicità consideriamo perfetto.

Possiamo descrivere lo stato del sistema utilizzando tre grandezze caratteristiche dei gas:

- ➡ **pressione (p);**
- ➡ **volume (V);**
- ➡ **temperatura (T);**



P V T

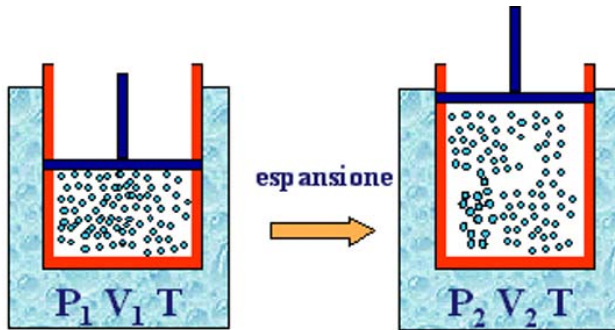
A questo punto possiamo riscaldare il gas, oppure comprimerlo o espanderlo muovendo il pistone, e così lo **stato** complessivo del sistema varia. Abbiamo operato una **trasformazione termodinamica**.

Si può notare però che non è possibile modificare a piacimento lo stato del gas, in quanto vi sono delle relazioni tra le varie grandezze: ad esempio non possiamo riscaldare il gas facendo restare costante sia la sua pressione che il suo volume.

Vediamo allora di individuare le leggi che regolano le trasformazioni di un gas perfetto.

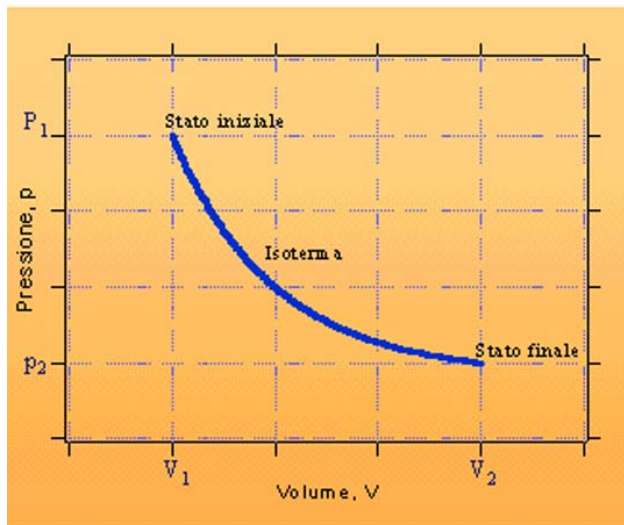
# Trasformazione isoterma

Immaginiamo di immergere il pistone in un bagno di acqua a temperatura costante, che così mantiene anche il gas in equilibrio a quella temperatura.



Possiamo quindi far espandere il gas muovendo il pistone. Sperimentalmente si vede che vale la seguente relazione:

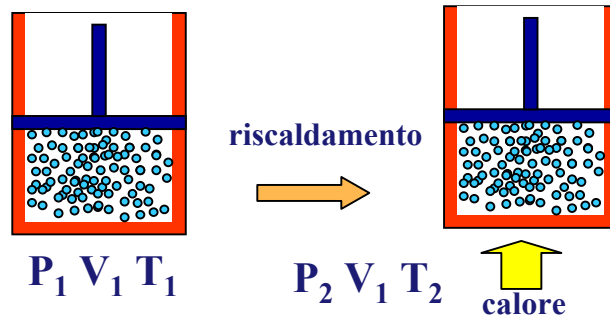
$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$



Quindi pressione e volume sono, a temperatura costante, inversamente proporzionali, secondo una costante che dipende dalla quantità di gas contenuta nel cilindro.

# Trasformazione isocora

Blocciamo il pistone in modo che questo non si possa muovere, in modo da mantenere un volume costante e riscaldiamo il gas fornendo calore. Vediamo che la pressione all'interno



del recipiente varia secondo questa relazione empirica:

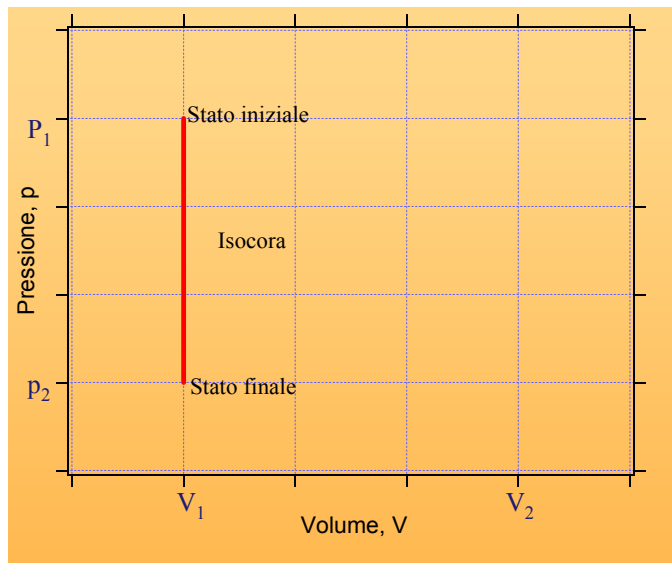
$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

Quindi pressione e temperatura assoluta sono direttamente proporzionali (vedi figura).

Se  $dQ$  e' la quantità di calore che viene apportata, il gas si riscalda della differenza di temperature  $dT$  che risulta attraverso il calore specifico  $c_v$  dalla formula:

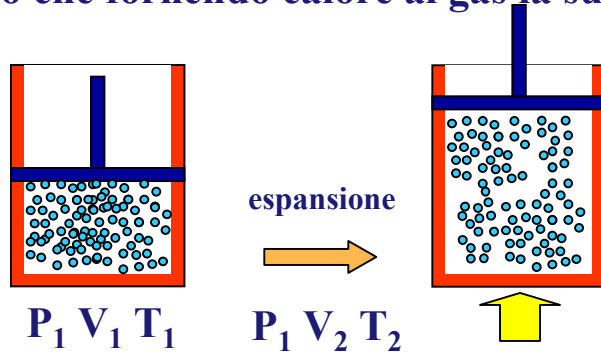
$$dQ = m c_v dT.$$

Poichè in non vi e' variazione di volume, non viene prodotto nessun lavoro.



# Trasformazione isobara

Se manteniamo costante la pressione del gas, ovvero mantenendo libero il pistone di muoversi, vediamo che fornendo calore al gas la sua temperatura varia e proporzionalmente anche il volume,



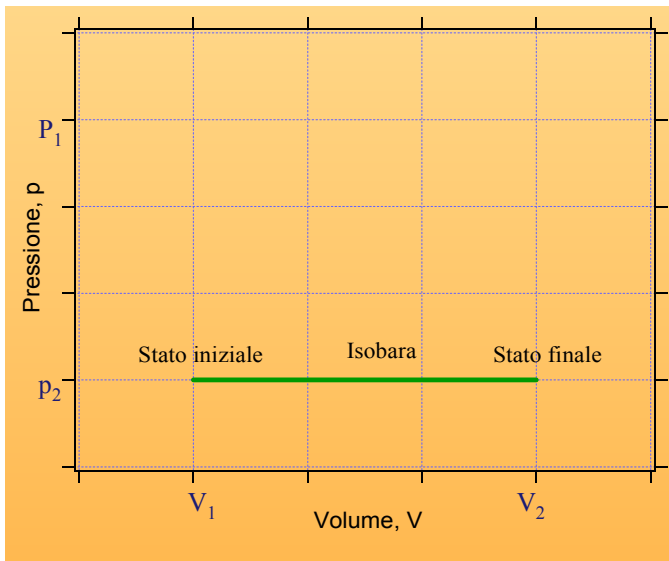
secondo la relazione:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Quindi volume e temperatura assoluta sono direttamente proporzionali (vedi figura).

Se avviene appunto l'energia termica  $dQ$ , il gas si riscalda della temperatura  $dT$ . Poiché il suo volume aumenta, il pistone viene spinto verso l'alto. Se esso ha la superficie  $A$  si sposta di  $dx = dV/A$ . La forza che agisce sul pistone è  $F = p \times A$ , da cui il **lavoro di espansione** :

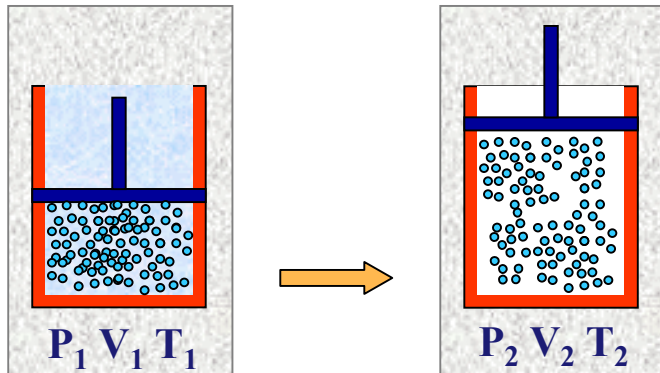
$$L = F dx = p dV$$





# Trasformazione adiabatica

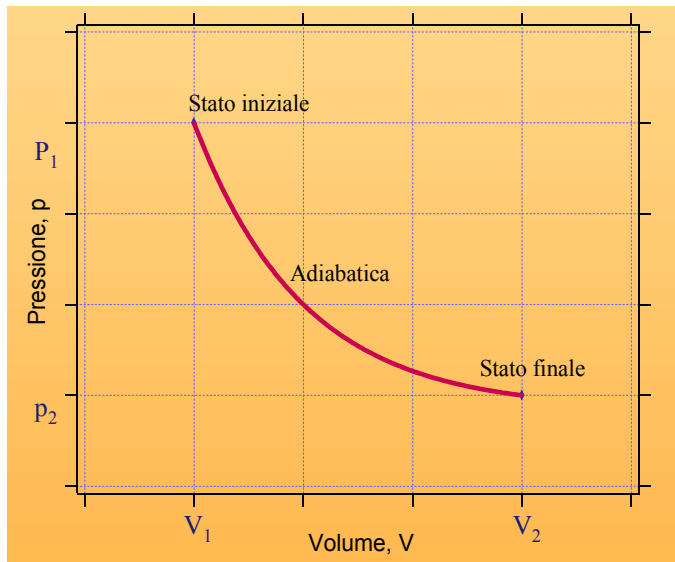
Sistema isolato



Si ha una trasformazione **adiabatica** quando la trasformazione avviene senza scambio di calore con l'esterno.

Le molecole del gas si scontrano in modo elastico producendo forza di pressione. Durante l'espansione il pistone si alza e le molecole arrivano piu' lentamente sulla sua superficie e vengono riflesse anche piu' lentamente. In questo modo diminuisce la velocità media delle molecole, l'energia cinetica e quindi la temperatura.

La relazione tra pressione e volume per una trasformazione adiabatica risulta dall'equazione dei gas perfetti:



$$(5/2) pdV + (3/2) Vdp = 0$$

# Primo principio della termodinamica

In ogni sistema è contenuta una certa quantità di energia, in varie forme, che viene perciò definita **energia interna del sistema**.

In un gas questa energia è essenzialmente l'energia cinetica totale delle molecole in movimento. Esistono due modi per modificare l'energia interna di un corpo: fornendo calore o compiendo un lavoro sul sistema

Sappiamo che l'energia interna del gas dipende dalla sua temperatura, infatti maggiore è questa e più velocemente le molecole del gas si muovono. Quando forniamo calore ad un gas vediamo che la sua temperatura aumenta, quindi aumenta anche la sua energia interna. Allo stesso modo se comprimiamo il gas, facendo quindi lavoro sul sistema, aumentiamo la sua energia interna. Da qui muove il primo principio della termodinamica, che non è altro se non una generalizzazione del principio di conservazione dell'energia:

$$\Delta U = Q - L$$

dove  $\Delta U$  è la variazione di energia interna del gas,  $Q$  il calore scambiato (positivo se assorbito e negativo se ceduto) e  $L$  è il lavoro compiuto dal sistema (positivo se compiuto dal sistema, negativo se subito).

È quindi possibile analizzare nuovamente le tre trasformazioni considerate nelle pagine precedenti alla luce di questo principio ed aggiungerne un'altra:

### → **Trasformazione isoterma**

In questo caso la temperatura del gas non varia e quindi nemmeno la sua energia interna. Possiamo quindi scrivere:

$$Q - L = 0 \rightarrow Q = L$$

Tutto il calore che viene fornito al sistema si converte completamente in calore e viceversa.

→ **Trasformazione isobara** In questa situazione non vi è nessuna grandezza che si conservi: infatti il sistema compie o subisce lavoro, assorbe o cede calore e quindi la sua energia interna e la sua temperatura variano. In questo caso è però molto semplice calcolare il lavoro, che, come si può dimostrare, è dato dal prodotto tra la variazione di volume e la pressione:

$$L = p dV \rightarrow Q - (p dV) = \Delta U$$

### → **Trasformazione isocora**

In questa trasformazione il volume resta costante, quindi il gas non compie nessun lavoro. Il primo principio diventa:

$$\Delta U = Q$$

Dove la quantità di calore fornita ad un corpo di massa  $m$  il cui calore specifico a volume costante è  $C_v$  è dato da:

$$Q = C_v m \Delta T$$

Tutto il calore che viene fornito al gas va a variare la sua energia interna e quindi la sua temperatura. Viceversa se il sistema cede calore, la sua energia interna diminuisce e quindi il gas si raffredda.

→ **Trasformazione adiabatica** Se il sistema è termodinamicamente isolato dall'ambiente, ossia se non vi sono scambi di calore con l'esterno, si può scrivere:

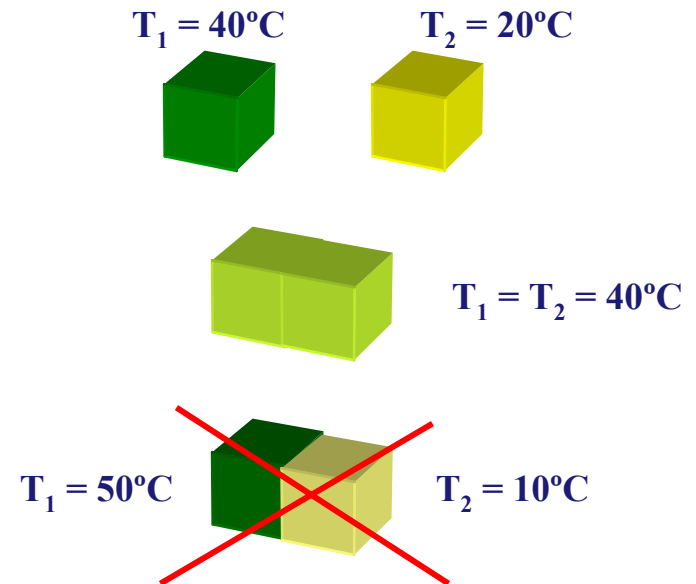
$$\Delta U = -L$$

# Dal I al II principio della termodinamica

Il primo principio della Termodinamica (Equivalenza e Conservazione dell'Energia) ha un'importanza fondamentale nello studio dei fenomeni nei quali intervengono contemporaneamente energie meccaniche e quantità di calore, ma è incapace di spiegare perché alcuni processi avvengono ed altri no, ovvero perché certe trasformazioni che si verificano in natura vadano in una data direzione. Consideriamo un esempio.

Due corpi a temperature  $T_1 = 40^\circ\text{C}$  e  $T_2 = 20^\circ\text{C}$  vengono messi in contatto termico ed isolati dai sistemi materiali circostanti. Sperimentalmente si osserva che le temperature finali dei due corpi sono uguali, con valore  $T = 30^\circ\text{C}$ ; nel processo una certa quantità di calore è passata dal corpo caldo a quello freddo. Non si è mai verificato che il corpo caldo aumenti la sua temperatura a spese del corpo freddo. Anche se tale situazione non contrasterebbe col Primo principio della Termodinamica, sperimentalmente non è mai stata osservata. Tanti altri sono i processi compatibili col primo principio della Termodinamica ma che in realtà non si verificano. Si deve prendere atto che in natura esistono delle trasformazioni irreversibili che avvengono sempre in un verso stabilito.

**Il secondo principio della Termodinamica** nasce da una tale constatazione ed è quindi una legge sperimentale: tutte le conseguenze che da esso derivano sono sempre state confermate dall'esperienza; in particolare tale principio nega la possibilità di un moto perpetuo di seconda specie.



# Il principio della termodinamica



**ENUNCIATO DI CLAUSIUS** : “non è possibile effettuare una trasformazione il cui solo risultato sia il trasferimento di energia da un corpo più freddo ad un corpo più caldo.”



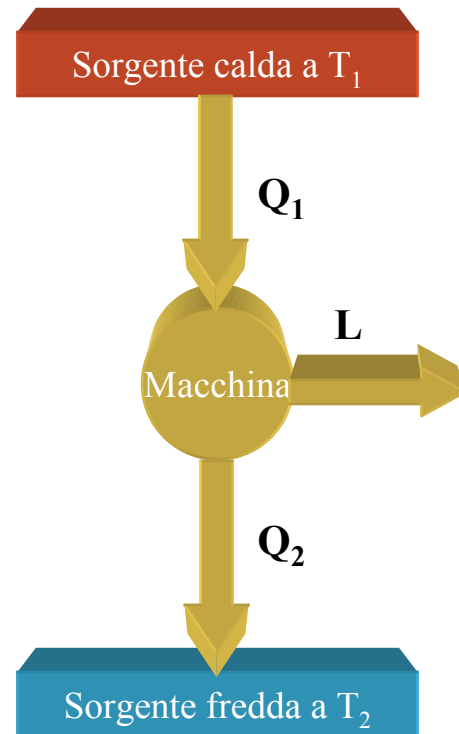
**ENUNCIATO DI KELVIN**: ” non è possibile una trasformazione nella quale il solo risultato sia l' assorbimento di calore da una sola riserva termica (sorgente) e la sua completa conversione in lavoro.”

Il secondo principio specifica ciò che è innaturale ma non ci proibisce di ottenerlo tramite una trasformazione naturale che avvenga altrove. Il postulato di Clausius, come quello di Kelvin , riconosce una fondamentale asimmetria della natura: in quello di Kelvin l' asimmetria esiste tra calore e lavoro, mentre in quello di Clausius esiste nella direzione in cui si verifica una trasformazione spontanea.

# Macchine termiche

Una **Macchina termica** è un dispositivo che trasforma energia termica in altre forme utili di energia, come l'energia meccanica ed elettrica. Più specificatamente una macchina termica è un dispositivo che fa compiere ad una sostanza un ciclo durante il quale:

- ➔ Il calore viene assorbito da una sorgente ad alta temperatura
- ➔ Del lavoro viene eseguito dalla macchina
- ➔ Il calore è ceduto dalla macchina ad una sorgente a temperatura minore



# Rendimento delle macchine termiche

Per vedere quanto siano efficaci queste macchine termiche, definiamo il **Rendimento** come:

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

Dove  $L$  è il lavoro prodotto, mentre  $Q$  rappresenta il calore speso per ottenerlo. Si può pensare al rendimento come al rapporto fra “ciò che si ottiene” (lavoro meccanico) e “ciò con cui si paga” (calore):

$$\eta = \frac{L}{Q} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Questo risultato mostra che una macchina termica ha rendimento pari al 100% solo se  $Q_2=0$ , cioè solo se non viene ceduto calore alla sorgente più fredda. In altre parole una macchina termica con efficienza perfetta dovrebbe convertire tutto il calore assorbito  $Q_1$  in lavoro. Ma il II Principio della Termodinamica stabilisce che questo è **IMPOSSIBILE!**

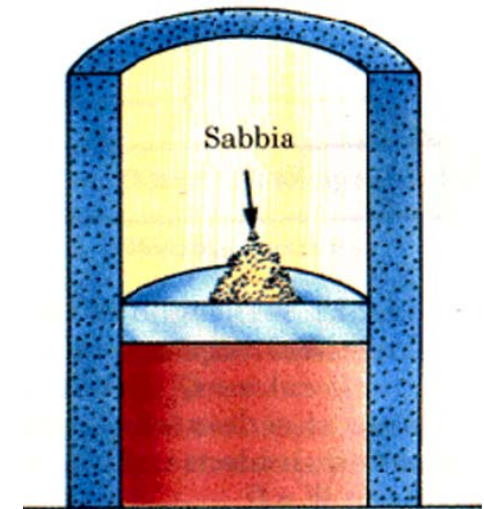
# Trasformazioni reversibili e irreversibili

In generale, una trasformazione è:

**REVERSIBILE** se un sistema passa dallo stato iniziale a quello finale attraverso una successione di stati d'equilibrio. Inoltre, in una trasformazione reversibile non ci debbono essere effetti dissipativi che producano calore. (In natura è alquanto improbabile che ciò avvenga)

**Esempio di trasformazione reversibile:** se si immagina di comprimere un gas quasi staticamente lasciando cadere dei granelli di sabbia lentamente su un pistone senza attrito, la temperatura, la pressione ed il volume sono ben definiti durante la compressione (che è isoterma). La trasformazione è resa isoterma mantenendo il gas a contatto termico con un serbatoio di calore. Ogni volta che un granello di sabbia viene aggiunto al pistone, il volume diminuisce leggermente mentre la pressione aumenta pure leggermente. La trasformazione può essere rovesciata rimuovendo altrettanto lentamente i granelli di sabbia dal pistone.

**IRREVERSIBILE** se il sistema e l'ambiente non possono essere fatti tornare al loro stato iniziale. Ad esempio il calore fluisce spontaneamente da un corpo caldo ad uno freddo quando si mettono i due corpi a contatto, mentre il processo inverso non può avvenire spontaneamente



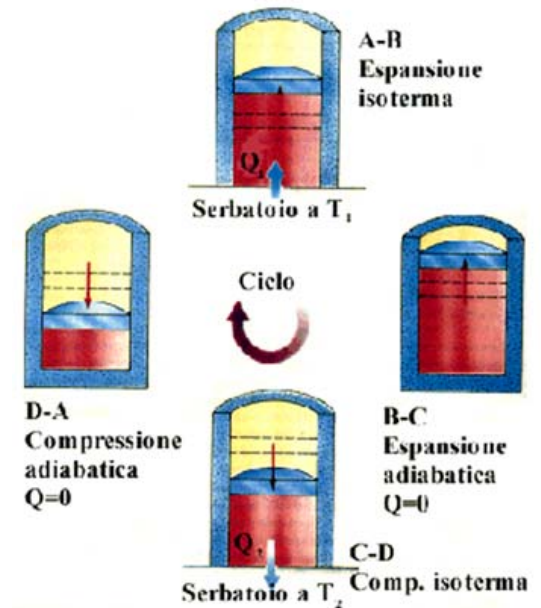


# Macchina di Carnot

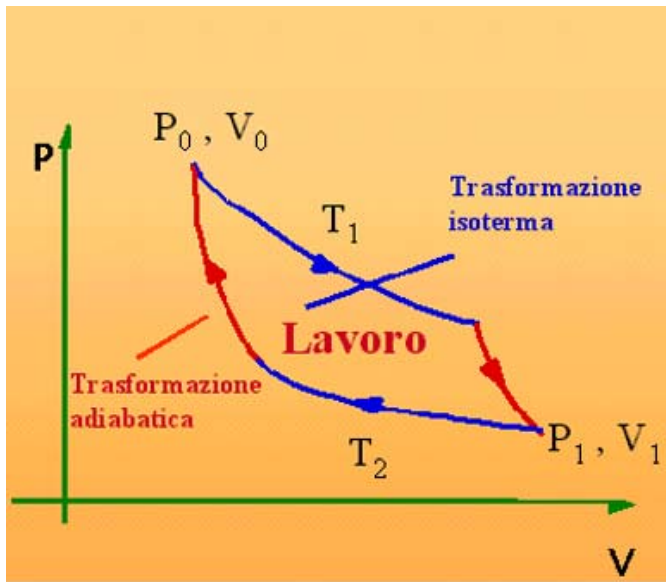
Carnot dimostrò che una macchina termica che funzionasse con questo ciclo reversibile ideale fra due serbatoi di calore, sarebbe la macchina più efficace possibile. Questa macchina ideale, detta **macchina di Carnot**, stabilisce un limite superiore irraggiungibile e quindi insuperabile per i rendimenti di tutte le macchine. Cioè il lavoro complessivo fatto da una sostanza che compie il ciclo di Carnot è il massimo che può essere ottenuto da una data quantità di calore fornita alla sostanza utilizzata nella macchina. Il **teorema di Carnot** può essere così enunciato:

**Nessuna macchina termica reale operante tra due serbatoi di calore può essere più efficiente di una macchina di Carnot operante tra gli stessi due serbatoi.**

Per descrivere il ciclo di Carnot si assume che la sostanza operante tra  $T_1$  e  $T_2$  sia un gas perfetto contenuto in un cilindro con un pistone mobile all'estremità. Le pareti del cilindro ed il pistone sono termicamente isolanti, ed il ciclo si compone di due trasformazioni adiabatiche e due trasformazioni isoterme come da



# Rendimento di una macchina di Carnot



Il lavoro complessivo fatto da questo processo ciclico reversibile è uguale all'area racchiusa dal cammino ABCDA del diagramma qui riportato. Il lavoro complessivo fatto in un ciclo è uguale al calore scambiato dal sistema che è dato da  $(Q_1 - Q_2)$ , in quanto la variazione di energia interna è nulla. Il rendimento è dato da:

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

In un ciclo di Carnot il rapporto dei calori è lo stesso delle temperature

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

Perciò:

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

Secondo il teorema di Carnot quindi:

$$\eta_{\max} \leq \eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

# Il concetto di Entropia

L'entropia è una variabile di stato, cioè la sua variazione dipende solo dal suo valore iniziale e da quello finale ed è indipendente dalle trasformazioni subite dal sistema nel passare dall'uno all'altro.

In un sistema termodinamico che subisce una trasformazione, la variazione di entropia è data dal rapporto tra la quantità di calore scambiato e la temperatura assoluta a cui avviene lo scambio.

Indicando con  $S$  l'entropia si può scrivere:

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

- ➔ In un processo ciclico reversibile la variazione di entropia totale è nulla  $\oint \delta Q/T = 0$
- ➔ In tutti gli altri processi reali si verifica un aumento dell'entropia. Quindi la variazione di entropia indica in quale direzione un processo avviene in maniera spontanea
- ➔ Nuova formulazione del II principio della termodinamica: “ tutti i processi energetici possibili portano ad un aumento dell'entropia”