

TERMODINAMICA

Meccanica:

il sistema è descritto dalla caratterizzazione dello stato di moto delle sue parti. Occorre conoscere posizione e velocità in funzione del tempo.

Termodinamica:

descrizione di un sistema attraverso le proprietà che identificano lo stato interno del sistema stesso e le sue trasformazioni. Non compare la dipendenza dal tempo.

Analogie:

- il sistema deve essere definito in relazione all' ambiente esterno
- si usa una descrizione macroscopica del sistema mediante parametri macroscopici che ne individuano lo stato termodinamico: **variabili di stato**

Sono valori medi di grandezze microscopiche (pressione, volume, temperatura, densità, ...). Possono essere: **intensive** (pressione, temperatura, densità, ...); **extensive** (massa, volume, energia interna, ...). Indipendentemente da ciò, i loro valori specifici sono intensivi.

Energia:

- Attitudine a compiere lavoro;
- Macroscopica → del sistema nel complesso (cinetica, potenziale);
- Microscopica (interna) → struttura atomico-molecolare
 - Moto delle molecole → traslazione, rotazione, oscillazione (**energia sensibile**);
 - Energia legata a forze tra molecole → passaggi di stato e (**energia latente**).

DEFINIZIONI

- **Sistema termodinamico:** sistema macroscopico descritto da variabili di stato (macroscopico);
- **Sistema chiuso:** non scambia materia con l'ambiente
- **Sistema isolato:** non scambia né energia né materia con l'ambiente
- **Sorgenti:** porzioni dell'ambiente con cui il sistema scambia energia
- **Stato stazionario:** uno stato in cui il valore dei parametri di stato non cambia nel tempo
- **Pareti adiabatiche:** due sistemi sono separati da una parete adiabatica se si possono cambiare arbitrariamente le variabili di un sistema senza influenzare l'altro (isolante perfetto)
- **Pareti diatermiche:** caso complementare del precedente (conduttore perfetto)
- **Sistemi in contatto termico:** separati da pareti da pareti diatermiche

LO STATO DI UN SISTEMA FISICO E' NOTO QUANDO LO SONO I VALORI DEI PARAMETRI DI STATO IN OGNI PUNTO DEL SISTEMA STESSO.

EQUILIBRIO TERMODINAMICO

Si ha equilibrio termodinamico quando le variabili di stato tali che:

- quelle **estensive** sono **stazionarie**;
- quelle **intensive** sono **uniformi**.

Si parla di equilibrio termodinamico se si ha:

- **EQUILIBRIO MECCANICO**

- equilibrio delle forze tra sistema ed ambiente (cilindro con gas e pistone)
- l'equilibrio è definito dai valori di pressione, volume e temperatura.

- **EQUILIBRIO CHIMICO**

- non sono in corso reazioni chimiche che cambiano la composizione del sistema.

- **EQUILIBRIO TERMICO**

- tra le varie parti del sistema e tra questo e l'ambiente non ci sono variazioni di densità e di moti convettivi.

- **EQUILIBRIO DI FASE**

- i rapporti di massa tra le varie fasi non cambiano nel tempo.

MANCANZA DI EQUILIBRIO TERMODINAMICO

Un sistema non è in equilibrio Termodinamico quando i parametri di stato cambiano e avvengono trasformazioni termodinamiche:

- tra stati di equilibrio (il sistema non può essere isolato). Si è interessati solo a ciò che accade nel corso della trasformazione;
- trasformazioni cicliche nelle quali il sistema ritorna nello stato iniziale;
- trasformazioni quasi statiche nelle quali il sistema passa solamente attraverso stati di equilibrio (per esprimere il modello teorico)

Distinguiamo due grandi categorie:

TRASFORMAZIONI REVERSIBILI → il sistema può ritornare allo stato iniziale passando

attraverso tutti gli stati intermedi che lo hanno condotto allo stato finale:

le sorgenti recuperano l'energia (calore) scambiato nella trasformazione;

I dispositivi recuperano l'energia impiegata nella trasformazione.

TRASFORMAZIONI IRREVERSIBILI → il sistema non passa attraverso stati di successivo equilibrio e/o presenta fenomeni dissipativi.

PRINCIPIO ZERO DELLA TERMODINMICA

SE DUE SISTEMI **A** E **B** SONO IN EQUILIBRIO TERMICO CON UN TERZO CORPO (IL TERMOMETRO) ALLORA LO SONO ANCHE TRA LORO.

Un termometro misura la propria temperatura ma quando è in equilibrio termico con un altro corpo le due temperature coincidono.



ENUNCIATO ALTERNATIVO:

Esiste una grandezza scalare, detta temperatura, tale che la sua uguaglianza è condizione necessaria e sufficiente per l' equilibrio termico.

TERMOMETRO

Sfrutta la variabilità di certe grandezze fisiche con la temperatura, dalla quale si può ricavare una scala di temperatura.



Relazione, supposta continua e monotona, tra la proprietà della sostanza scelta e la temperatura stessa in quella scala: scale differenti portano a misure differenti in corrispondenza della stessa temperatura.




SERVE UNA SCALA UNIVERSALE DI TEMPERATURA

Scegliamo:

- Una sostanza termometrica;
- Una proprietà di cui misurare la variazione;
- Un'arbitraria relazione funzionale.

$$T(X) = aX \quad \Rightarrow \quad \frac{T(X_1)}{T(X_2)} = \frac{X_1}{X_2}$$

Dove a è una costante da determinare sperimentalmente mediante un punto fisso al quale tutti i termometri indicano la stessa temperatura.

 Utilizziamo il **punto triplo** dell'acqua: in coincidenza del quale sono presenti tutte e tre le fasi dell'acqua. A questo punto si assegna (alla pressione di 0.6117 kPa) la temperatura di 273,16 K.

Allora, per qualsiasi termometro

$$\frac{T(X)}{T(X_{Tr})} = \frac{X}{X_{Tr}}$$



$$T(X) = 273.16 \frac{X}{X_{Tr}}$$


Temperatura in **Kelvin**

Scegliamo:

- Una sostanza termometrica;
- Una proprietà di cui misurare la variazione;
- Un'arbitraria relazione funzionale.

$$T(X) = aX \quad \Rightarrow \quad \frac{T(X_1)}{T(X_2)} = \frac{X_1}{X_2}$$

Dove a è una costante da determinare sperimentalmente mediante un punto fisso al quale tutti i termometri indicano la stessa temperatura.

 Utilizziamo il **punto triplo** dell'acqua: in coincidenza del quale sono presenti tutte e tre le fasi dell'acqua. A questo punto si assegna (alla pressione di 0.6117 kPa) la temperatura di 273,16 K.

Allora, per qualsiasi termometro

$$\frac{T(X)}{T(X_{Tr})} = \frac{X}{X_{Tr}}$$



$$T(X) = 273.16 \frac{X}{X_{Tr}}$$

Temperatura in **Kelvin**

SCALE TERMOMETRICHE PIÙ FAMOSE

Scala	Caratteristiche	Conversione
Kelvin (K)	Un solo punto di riferimento: Punto triplo H ₂ O (273.16K)	
Celsius (°C)	È una scala centigrada Ha due punti di riferimento: <ul style="list-style-type: none"> • Fusione del ghiaccio (0°C) • Ebollizione dell'acqua (100°C) Punto triplo H ₂ O (0.01°C)	$^{\circ}C = K - 273.15$
Fahrenheit (°F)	Il grado Fahrenheit è 5/9 di K Ha due punti di riferimento: <ul style="list-style-type: none"> • fusione del ghiaccio: 32°F • ebollizione acqua: 212°F Ha 180 suddivisioni Punto triplo H ₂ O (32.01°F)	$^{\circ}F = 32 + \frac{9}{5}^{\circ}C$

VARIAZIONE DELLA TEMPERATURA

La variazione di temperatura è associata a:

- Dilatazione termica;
- Cambiamenti di stato.

DILATAZIONE TERMICA

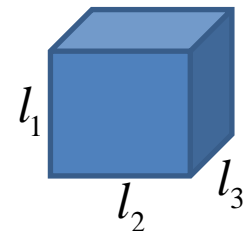
Gli atomi che compongono un solido si comportano come oscillatori e, all'aumentare della temperatura la distanza media degli atomi cresce, producendo un aumento di volume del solido.

La dilatazione lineare è proporzionale sia alla temperatura sia alla lunghezza:

$$\Delta l = \alpha l_0 \Delta T \quad \Rightarrow \quad l(t) = l_0 (1 + \alpha \Delta T) \quad \Rightarrow \quad \alpha = \frac{\Delta l}{l} \frac{1}{\Delta T}$$

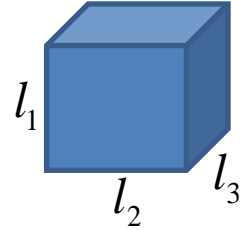
Possiamo generalizzare il discorso e riferirci alla dilatazione volumica, supponendo per semplicità che il solido sia isotropo. Consideriamo un elemento di volume come in figura. Abbiamo:

$$\Delta V(T) = \beta V(T_0) \quad V(T) = l_1 \cdot l_2 \cdot l_3$$



$$T \rightarrow T + \Delta T$$

$$V \rightarrow V + \Delta V = (l_1 + \Delta l_1)(l_2 + \Delta l_2)(l_3 + \Delta l_3)$$



Per la precedente relazione si ha:

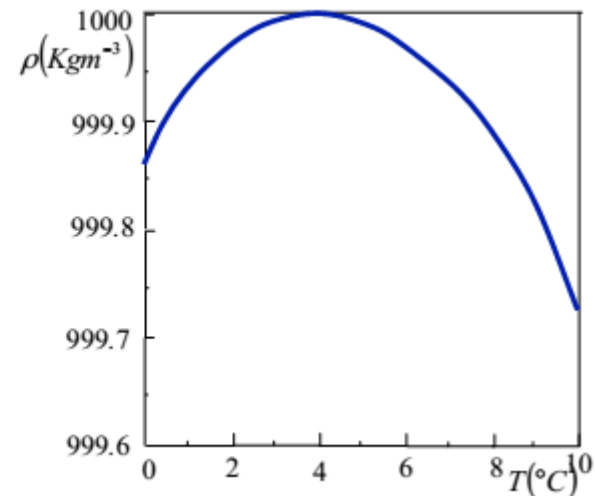
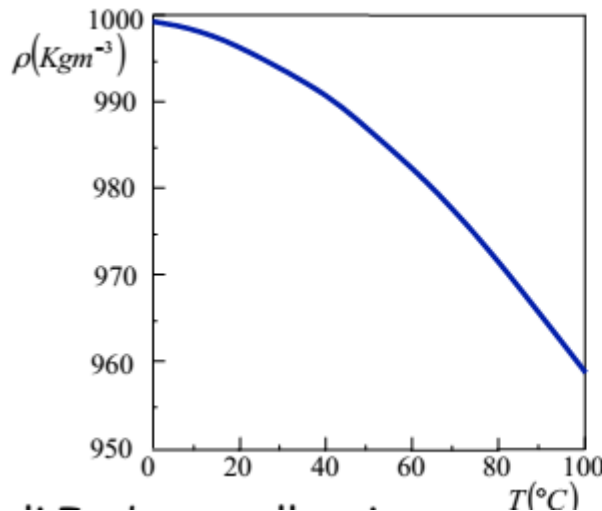
$$V + \Delta V = (l_1 + \alpha l_1 \Delta T)(l_2 + \alpha l_2 \Delta T)(l_3 + \alpha l_3 \Delta T)$$

$$= V (1 + \alpha \Delta T)^3$$

$$\simeq V (1 + 3\alpha \Delta T) = V (1 + \beta \Delta T)$$

COEFFICIENTE DI
DILATAZIONE VOLUMICA

PER L'ACQUA:



IL CALORE

Il calore è una forma di energia e quindi, come tale, l'unità di misura che si può utilizzare è il Joule. Tuttavia la sua unità di misura è la **caloria**, la cui definizione operativa è la seguente:

La **caloria** è la quantità di calore che è necessario fornire a 1 g di acqua per variare la sua temperatura da 14.5°C a 15.5°C.

La quantità di calore da fornire al sistema per innalzarne di un grado la temperatura dipende:

- dalla temperatura;
- dalla sostanza.

$$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$$


Definiamo:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad \text{CAPACITÀ TERMICA (GRANDEZZA ESTENSIVA)}$$

$$c = \frac{\Delta Q}{m\Delta T} \quad \text{CALORE SPECIFICO (GRANDEZZA INTENSIVA)}$$

Capacità termica e calore specifico dipendono entrambi dalla temperatura, per cui definiamo:

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


$$Q = m \int_{T_1}^{T_2} c(T) dT$$

Inoltre, il calore specifico dipende anche dalle condizioni in cui il calore è fornito. In seguito vedremo che ciò può avvenire a pressione costante (c_p) o volume costante (c_v).

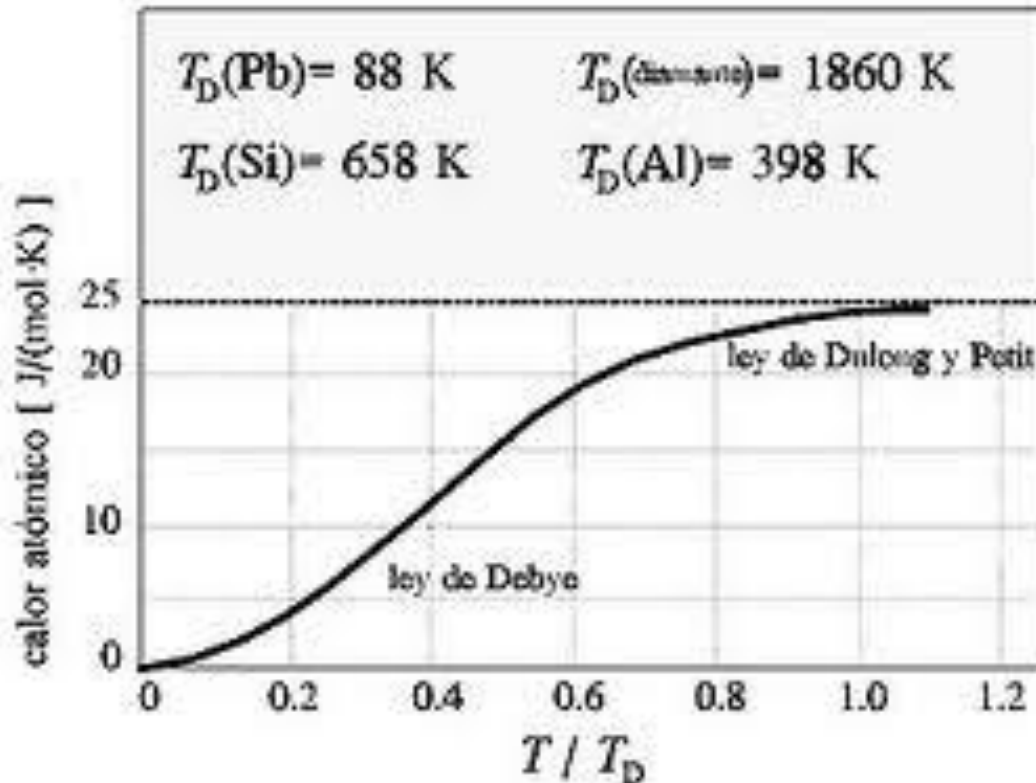
Se il valore del calore specifico è costante nell'intervallo di temperatura considerato, si ottiene la seguente importante relazione:

$$Q = mc(T_2 - T_1)$$

In alcuni casi si preferisce utilizzare il **calore specifico molare**, con n numero di moli

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

Il valore del calore specifico molare dei solidi, espresso in unità di Temperatura di Debye (tipica del solido considerato) ha l'andamento mostrato in figura.

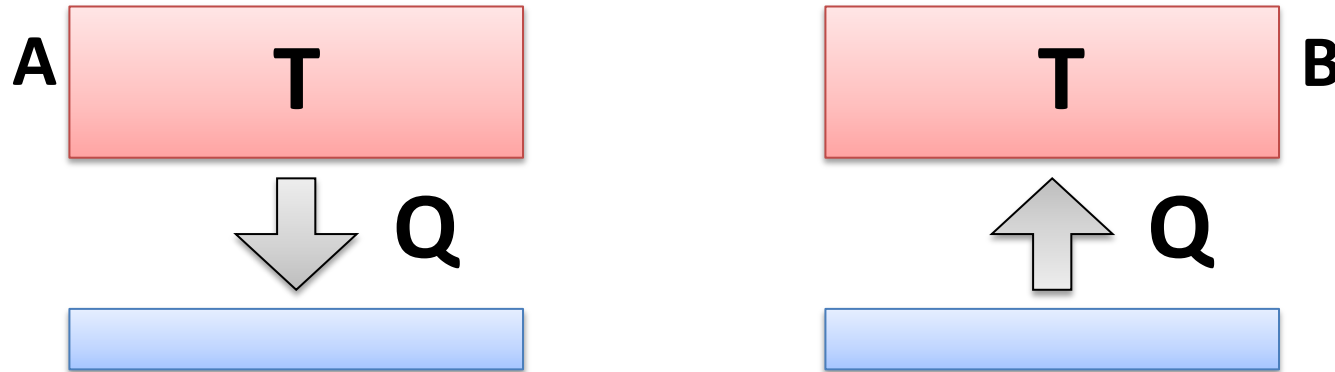


Si nota che per $T/T_D > 1$ il valore del calore specifico molare tende al valore costante (25 J/mol K), indipendentemente dalla sostanza considerata.

Questo risultato esprime la legge di Dulong-Petit.

SORGENTI DI CALORE

Una sorgente di calore, o termostato, o serbatoio di calore è un corpo con capacità termica infinita.



Convenzioni:

Nel sistema **A** il calore scambiato è $Q < 0$ per la sorgente e $Q > 0$ per il sistema.

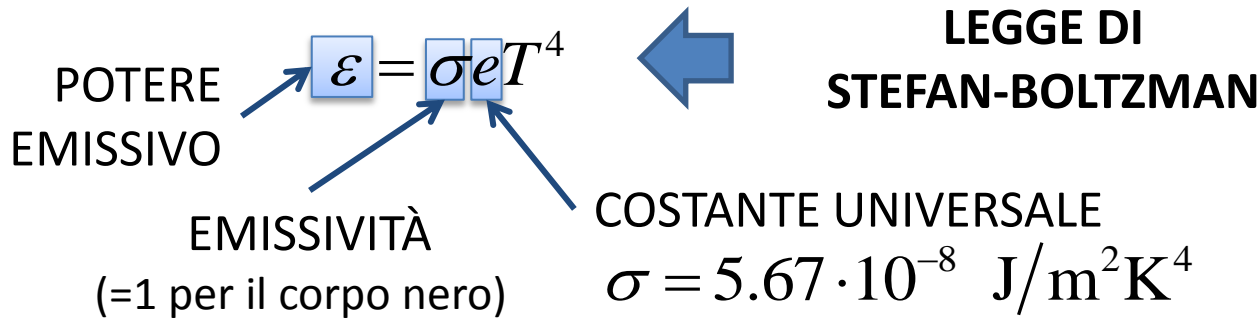
Nel sistema **B** il calore scambiato è $Q > 0$ per la sorgente e $Q < 0$ per il sistema.

Se durante l'interazione termica del sistema in contatto con la sorgente la differenza di temperatura è infinitesima e quindi c'è equilibrio termico durante lo scambio di calore. Se la differenza di temperatura è finita allora non c'è equilibrio termico.

PROPAGAZIONE DEL CALORE

Lo scambio di calore può avvenire in tre modi:

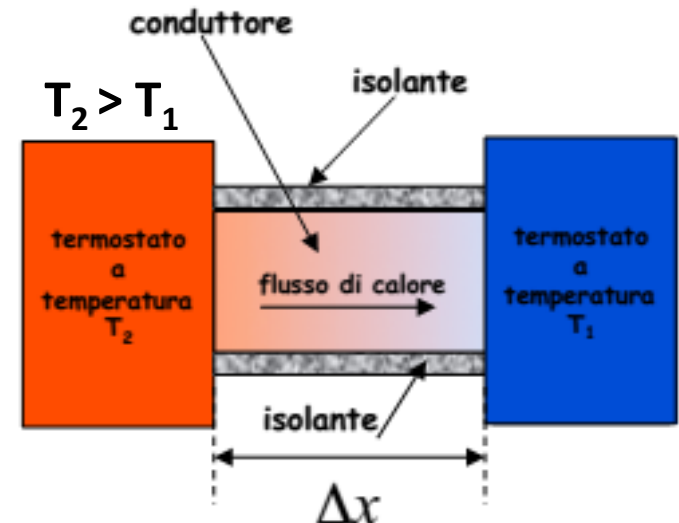
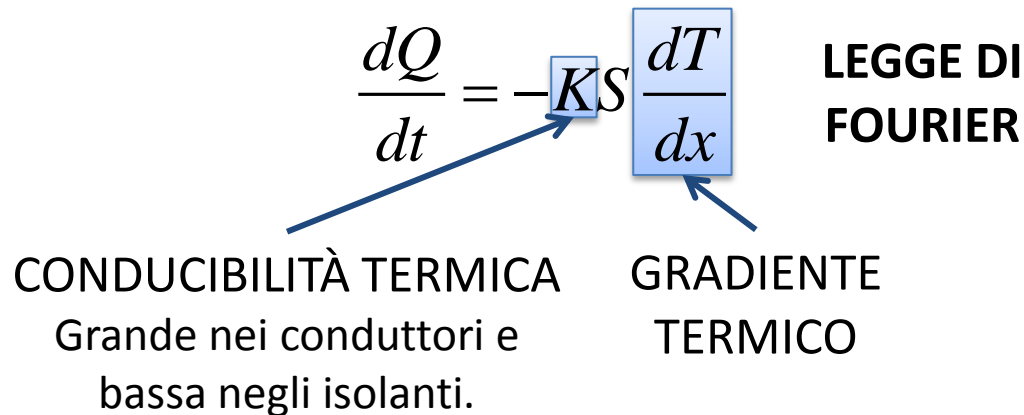
IRRAGGIAMENTO



IRRAGGIAMENTO SOLARE $\approx 1500 \text{ W/m}^2$

CONDUZIONE

Consideriamo una lastra di materiale di sezione S e spessore Δx :



Quando ci troviamo in una condizione di equilibrio (regime stazionario) il calore che entra da un lato (quello a temperatura maggiore) è uguale al calore che esce dall'altro (quello a temperatura minore): non c'è quindi cessione di calore alla parete. Il gradiente di temperatura è costante e quindi la temperatura varia linearmente con x .

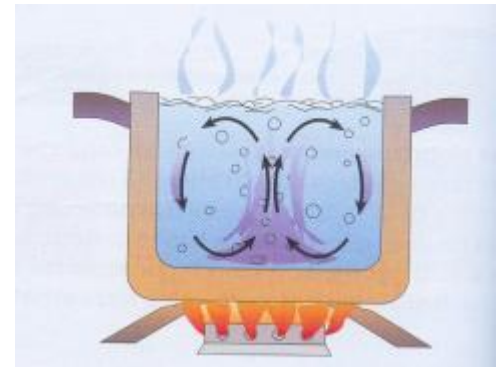
Il calore che passa attraverso una parete finita S di spessore Δx nel tempo t , è dato dalla seguente

$$Q = k \frac{T_1 - T_2}{\Delta x} S t$$

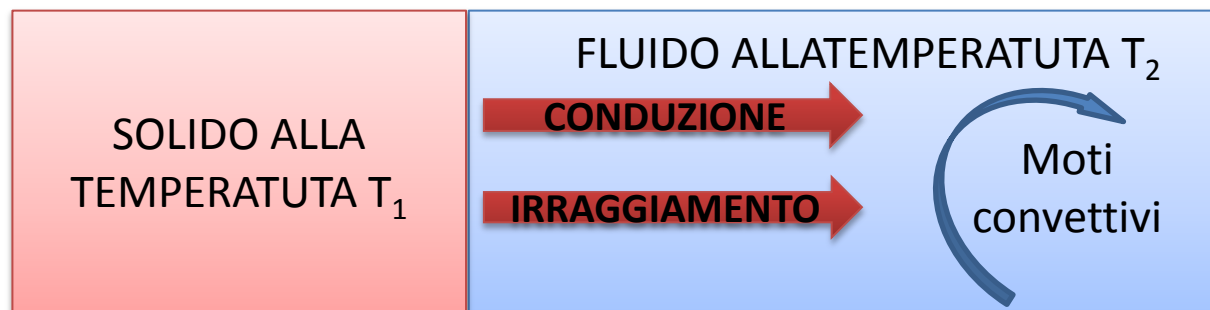
Se $T_1 > T_2$ il calore passa dall'ambiente 1 a 2.

CONVEZIONE

Tipica dei fluidi, è contraddistinta dal trasferimento di materia, diversamente da conduzione e irraggiamento. Si parla di correnti convettive nel fluido.



TRASMISSIONE DEL CALORE DA UN SOLIDO A UN FLUIDO



Dato un solido alla temperatura T_1 che si trova in contatto con un fluido alla temperatura $T_2 < T_1$, tramite una superficie S , la quantità di calore scambiata nel tempo t se la differenza di temperatura non è elevata, vale

$$Q = h(T_1 - T_2)St$$

LEGGE DI NEWTON

CONDUCIBILITÀ TERMICA

PIANIFICAZIONE LEZIONI/ESAMI

- Scritto totale (o 2° parziale) 28/06/2013
- Orale 02/07/2013
- Scritto totale 16/07/2013
- Orale 23/07/2013

Attenzione alla scadenza per le iscrizioni!!!

Lezioni di sostegno alla didattica:

- 7 Giugno 14:30-16:30
- 11 Giugno 9:00-11:00
- 25 Giugno 9:00-11:00
- 26 Giugno (su richiesta) 9:00-11:00

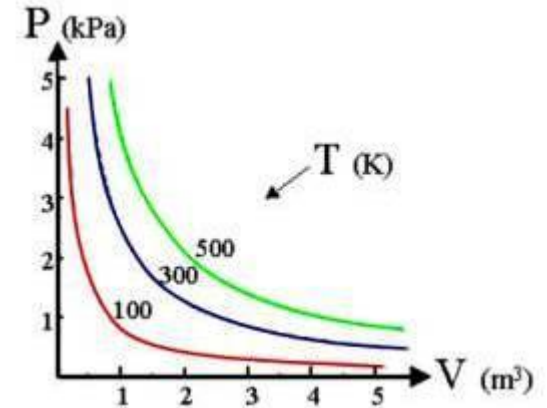
LEGGI DEI GAS

Legge di BOYLE – Trasformazione isoterma

La temperatura rimane costante e si fanno variare pressione e volume. Si ha:

$$pV = \text{cost.}$$

Nel piano di Clapeyron (p,V) la trasformazione è rappresentata da un'iperbole equilatera.



Legge isobara di Gay Lussac

La pressione rimane costante, mentre variano temperatura e volume. Nel piano di Clapeyron (p,V) la trasformazione è rappresentata da un segmento parallelo all'asse delle ascisse. Portando il gas in equilibrio termico con diversi termostati e mantenendo la pressione in equilibrio con quella esterna, se misuriamo il volume abbiamo:

$$V = V_0 (1 + \alpha t)$$

La temperatura è espressa in gradi Celsius, il volume iniziale è quello per $t=0^\circ\text{C}$, mentre α è la costante di dilatazione termica.

Legge isocora di Gay Lussac

Il volume rimane costante, mentre variano temperatura e pressione. Nel piano di Clapeyron (p,V) la trasformazione è rappresentata da un segmento parallelo all'asse delle ordinate. Portando il gas in equilibrio termico con diversi termostati, mantenendo invariato il volume, se misuriamo la pressione abbiamo:

$$p = p_0 (1 + \beta t)$$

La temperatura è espressa in gradi Celsius, la pressione iniziale è quella per $t=0^\circ\text{C}$, mentre β è una costante che non dipende (quasi) dal tipo di gas.

Si dice che un gas è **ideale** quando la sua **pressione** è sufficientemente **bassa** e contestualmente la **temperatura** è abbastanza **alta** rispetto alla temperatura di liquefazione.

Sotto questa condizione si ha che $\alpha = \beta = \frac{1}{273.15 \text{ }^\circ\text{C}}$



$$p = p_0 \alpha T$$

**LEGGI DI GAY-LUSSAC
PER GAS IDEALI**

$$V = V_0 \alpha T$$

Legge di Avogadro

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

$$N_A = 6.0221 \cdot 10^{23} \frac{\text{molecole}}{\text{mol}}$$

dove la mole indica la quantità di materia che contiene tante entità elementari quanti sono gli atomi contenuti in 0.012 kg dell'isotopo ^{12}C del carbonio.



Una mole di qualsiasi gas, a una data temperatura e pressione, occupa sempre lo stesso volume.

Alla pressione atmosferica di 101325 Pa e temperatura di 273.15 K, il volume occupato da un gas corrisponde a $V_m = 22.414$ l.

EQUAZIONE DI STATO DEI GAS IDEALI

Consideriamo n moli di un gas ideale alla pressione atmosferica e alla temperatura del punto triplo dell'acqua. Il volume occupato è $V_0 = nV_m$.

Manteniamo costante il volume e portiamo il gas alla temperatura T , per cui per la legge isocora di Gay-Lussac abbiamo

$$p = p_0 \alpha T$$


Moltiplichiamo per il volume V_0

$$pV_0 = p_0 V_0 \alpha T = p_0 V$$

Legge isobara
di Gay-Lussac

Utilizziamo la legge di Boyle per le trasformazioni isoterme

$$pV = p_0 V_0 \alpha T = n \underbrace{p_0 V_m}_{R} \alpha T$$


$$pV = nRT = Nk_B T$$

con $R = 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ **costante dei gas ideali** e $k_B = 1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ costante di Boltzman.

TEORIA CINETICA DEI GAS

Ipotesi:

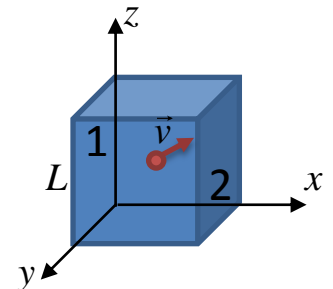
- Gas costituito da particelle di massa m in moto caotico (velocità media nulla e densità costante);
- Gli urti sono perfettamente elastici;
- Le molecole interagiscono solamente durante gli urti;
- Le dimensioni delle molecole (volume occupato) sono trascurabili.

Pressione

Effettuiamo un calcolo della pressione basato su questa teoria. Consideriamo un recipiente cubico di lato L con le pareti perfettamente elastiche e una molecola di massa m con velocità \mathbf{v} che urta una parete del recipiente. Si suppone che gli urti siano indipendenti per le tre componenti della velocità, per cui sull'asse x , si ha:

$$\Delta\vec{P} = \vec{P}_f - \vec{P}_i \rightarrow \Delta P_x = P_{f,x} - P_{i,x} = -mv_x - mv_x = -2mv_x$$

Supponiamo che la molecola dopo l'urto con la parete 2 viaggi fino alla parete 1, urti contro essa, e torni a 2.



Il tempo richiesto è:

$$t = \frac{2L}{v_x}$$

Quindi, nell'unità di tempo gli urti sono

$$n = \frac{v_x}{2L}$$

L'impulso dovuto alla singola molecola nell'unità di tempo è:

$$\frac{\Delta P}{\Delta t} = 2mv_{x,i} \frac{v_{x,i}}{2L} = \frac{mv_{x,i}^2}{L} = \langle F_{x,i} \rangle$$

La forza risultante che agisce sulla parete ad opera di tutte le particelle è:

$$\langle F_x \rangle = \frac{m}{L} \sum_i v_{x,i}^2$$

Quindi per la pressione sulla parete 2 abbiamo

$$p = \frac{\langle F_x \rangle}{L^2} = \frac{m}{L^3} \sum_i v_{x,i}^2 = \frac{m}{V} \sum_i v_{x,i}^2$$

Considerando che la velocità quadratica media è definita come

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = \frac{1}{N} \sum_i (v_{x,i}^2 + v_{y,i}^2 + v_{z,i}^2)$$

e che il moto sia completamente casuale, si ottiene che

$$p = \frac{Nm}{V} \frac{1}{N} \sum_i v_{x,i}^2 = \frac{Nm}{V} \frac{\overline{v^2}}{3}$$

Allora, l'equazione di stato dei gas ideali diventa:

$$pV = \frac{1}{3} Nm \overline{v^2}$$

Inoltre, se definiamo come segue l'energia cinetica media di traslazione delle molecole

$$\overline{E_k} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

Si ottiene, sempre per l'equazione di stato dei gas ideali

$$pV = \frac{2}{3} N \overline{E_k}$$

che coincide con l'energia totale. Confrontando questa espressione con quella già vista, si ricava che

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} k_B T$$

Questa relazione è molto importante e lega l'energia cinetica media di traslazione delle molecole con la temperatura del gas. Questa consente anche di assegnare un significato microscopico alla temperatura.

La velocità media quadratica si può dunque calcolare dalla relazione precedente, come mostrato di seguito:

$$\overline{E_k} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T \quad \Rightarrow \quad \overline{v} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{A}}$$

Dove A è la massa molecolare del gas.

EQUIPARTIZIONE DELL'ENERGIA

L'espressione ricavata per l'energia media di traslazione evidenzia come per ogni grado di libertà del moto delle molecole sia presente la stessa quantità d'energia:

$$\bar{E} = \frac{1}{2} k_B T$$

In generale, tale risultato prende il nome di **principio di equipartizione dell'energia**

$$\bar{E} = \frac{l}{2} k_B T$$

L'espressione che abbiamo già ricavato è adatta a un gas ideale monoatomico che ha solo i tre gradi di libertà di traslazione.

Per un gas ideale biatomico dobbiamo prendere in considerazione anche i gradi di libertà rotazionali, per cui si hanno in totale 5 gradi di libertà:

$$\bar{E} = \frac{5}{2} k_B T$$

Infine, sempre nel caso di un gas ideale biatomico, se la temperatura è elevata si ha un grado di libertà aggiuntivo dovuto ai moti vibrazionali.

ESPERIMENTO DI JOULE

Ottenere un aumento della temperatura, agendo su un sistema adiabatico, mediante diverse trasformazioni.

Il risultato di questo esperimento è il seguente:

$$W = -\Delta U = U_i - U_f$$

**VARIAZIONE
DELL'ENERGIA INTERNA**

Funzione di stato che dipende solo dalla temperatura. Una sua variazione può essere ottenuta anche fornendo o sottraendo calore al sistema.

CALORE SCAMBIATO (SENZA COMPIERE LAVORO) \rightarrow $Q = -W$ \leftarrow LAVORO SPESO (SISTEMA ADIABATICO)

EQUIVALENZA CALORE-LAVORO

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Per un gas che subisce una trasformazione termodinamica fra due stati, scambiando calore e lavoro, si ha:

$$\Delta U = Q - W$$

**PRIMO PRINCIPIO
DELLA TERMODINAMICA**

La variazione dell'energia interna non dipende dalla trasformazione termodinamica.

Esiste una forma di immagazzinamento dell'energia che può essere fornita al sistema sia tramite uno scambio di calore sia tramite uno scambio di lavoro.

L'**energia interna** dipende dalle **proprietà interne** del sistema.

TRASFORMAZIONI CICLICHE

Se il sistema ritorna allo stato iniziale, la variazione di energia interna è nulla e possiamo avere:

$$Q > 0, W > 0$$


MACCHINA TERMICA

$$Q < 0, W < 0$$


MACCHINA FRIGORIFERA

CALORE SPECIFICO

Consideriamo un gas che subisce una trasformazione nella quale avviene uno scambio di calore. Possiamo definire un'espressione per il calore, tenendo conto del tipo di trasformazione considerata. Abbiamo:

$$Q_V = n c_V \Delta T$$


CALORE SPECIFICO MOLARE A
VOLUME COSTANTE

$$Q_p = n c_p \Delta T$$


CALORE SPECIFICO MOLARE A
PRESSIONE COSTANTE

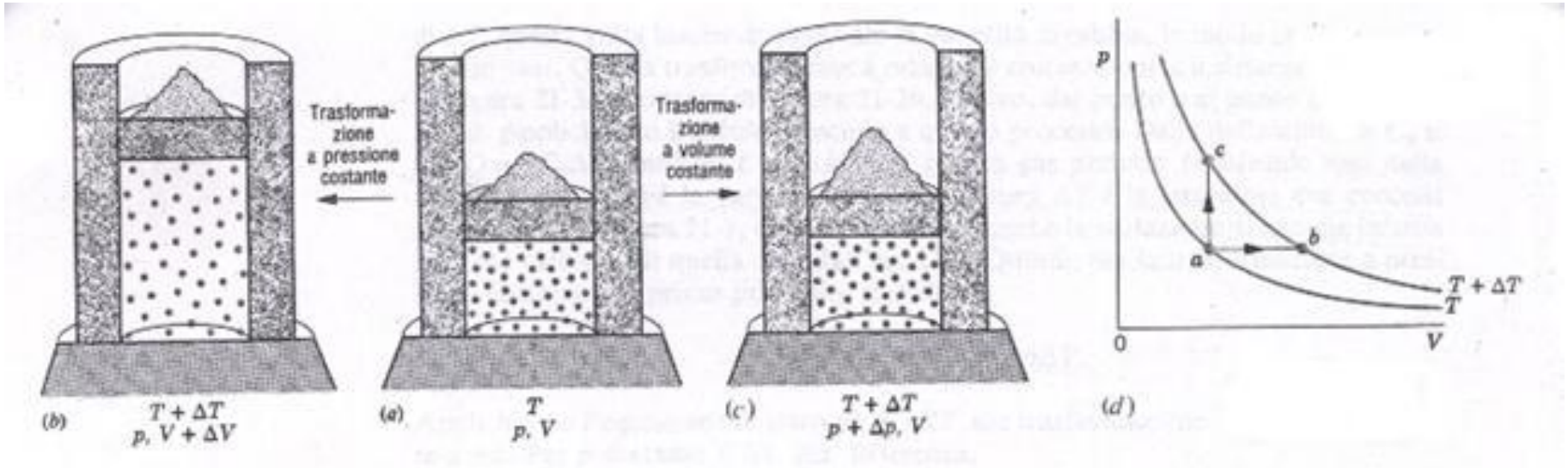
In un sistema costituito da un gas, la variazione di energia interna è, secondo la teoria cinetica dei gas, esprimibile come:

$$\Delta U = c_V \Delta T = \Delta \overline{E_k} = \frac{l}{2} R \Delta T$$

da cui si ricava che

$$c_V = \frac{l}{2} R$$

Consideriamo un gas che compie una trasformazione isocora e una isobara che producono lo stesso aumento di temperatura.



Applichiamo il primo principio della termodinamica

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

$$Q_p = nc_p \Delta T = \Delta U + p \Delta V$$

Poiché la variazione di energia interna deve essere la stessa, si ha che $Q_p > Q_V$, per cui anche

$$c_p > c_V$$

ENERGIA INTERNA

In base all'esperienza di Joule, l'energia interna è una funzione di stato che dipende solo dalla temperatura del sistema.

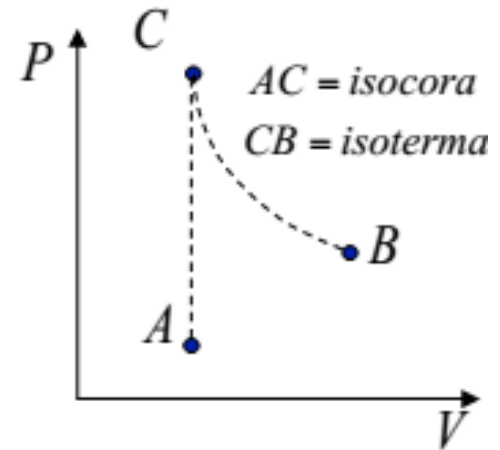
Se consideriamo la trasformazione rappresentata nella figura:

$$\Delta U = U_B - U_A = U_B - U_C + U_C - U_A = U_C - U_A$$

Inoltre, nella trasformazione isocora non si compie di lavoro, quindi:

$$\Delta U = Q = nc_V (T_B - T_A) = n \int_{T_A}^{T_B} c_V dT$$

SOLO SE IL CALORE SPECIFICO
DIPENDE DALLA TEMPERATURA



Se consideriamo trasformazioni infinitesime

$$dU = nc_V dT$$

$$c_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT}$$

Il primo principio, per trasformazioni che coinvolgono gas ideali, diventa:

$$Q = n \int_{T_A}^{T_B} c_V dT + W = nc_V \Delta T + W$$

SOLO SE IL CALORE SPECIFICO È COSTANTE

Inoltre, se le trasformazioni sono reversibili:

$$Q = n \int_{T_A}^{T_B} c_V dT + \int_{V_A}^{V_B} p dV = nc_V \Delta T + \int_{V_A}^{V_B} p dV$$

SOLO SE IL CALORE SPECIFICO È COSTANTE

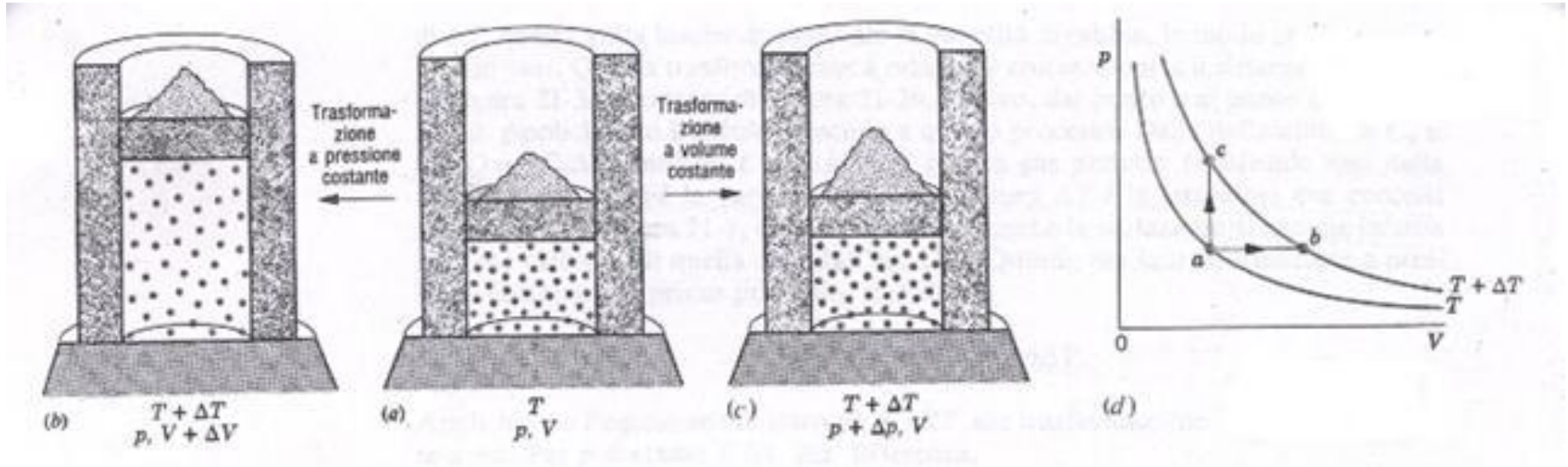
IMPORTANTE

A prescindere dalla trasformazione considerata, se il calore specifico molare a volume costante non varia con la temperatura, per l'**energia interna** del sistema si ha:

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

RELAZIONE DI MAYER

Consideriamo nuovamente le trasformazioni rappresentate nella figura



Per la **ISOBARA** abbiamo

$$\Delta U = nc_p \Delta T - p \Delta V$$

Per la **ISOCORA** abbiamo

$$\Delta U = nc_v \Delta T$$

Poiché la variazione di temperatura è la medesima, deve essere uguale la variazione di energia interna del sistema.

Si ha quindi che:

$$nc_p \Delta T = nc_v \Delta T + p \Delta V$$

Utilizzando l'equazione di stato dei gas ideali

$$c_p - c_v = R$$

Dalla relazione di Mayer si ricava che per un gas ideale anche il calore specifico molare a pressione costante dipende solo dalla temperatura.

Inoltre possiamo considerare la costante dei gas **R** come il **lavoro** svolto da una mola di **gas ideale** che si trova a **pressione costante** e subisce una variazione di temperatura di **1 K**.

IMPORTANTE

Il rapporto fra i calori specifici molari per un gas ideale assume sempre valori maggiori dell'unità e presenta esclusivamente dipendenza dalla temperatura

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} > 1$$

TRASFORMAZIONI ADIABATICHE

Le pareti che limitano il sistema sono adiabatiche, quindi non può esserci scambio di calore ma solamente di lavoro. Per una trasformazione che avviene tra due stati di equilibrio si ha:

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

$$Q = 0$$

$$= -nc_V (T_B - T_A)$$

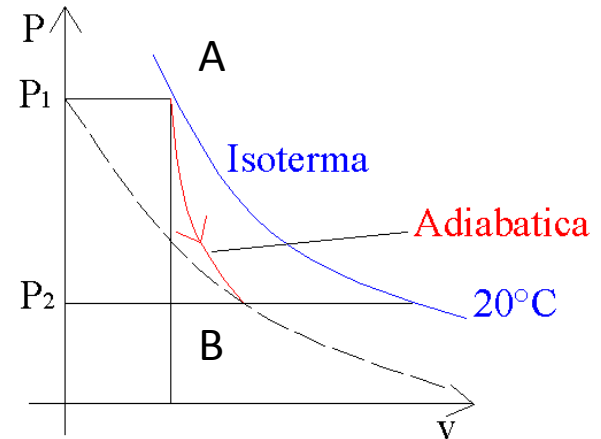
$$= \frac{1}{\gamma - 1} (p_A V_A - p_B V_B)$$

Se consideriamo trasformazioni reversibili

$$dU + dW = nc_V dT + pdV = 0$$

allora

$$dT = -\frac{pdV}{nc_V}$$



In un gas perfetto, considerando l'equazione di stato

$$pdV + Vdp = nRdT$$

dalla quale,

$$dT = \frac{pdV + Vdp}{nR} = \frac{pdV + Vdp}{n(c_p - c_v)}$$

Allora, considerando la precedente relazione

$$\begin{aligned} -\frac{pdV}{nc_v} &= \frac{pdV + Vdp}{n(c_p - c_v)} \\ \Rightarrow Vdpc_v + pdVc_p &= 0 \end{aligned}$$

Dividendo per pVc_v

$$\frac{Vdpc_v}{pVc_v} + \frac{pdVc_p}{pVc_v} = 0 \Rightarrow \frac{dV}{V} \frac{c_p}{c_v} + \frac{dp}{p} = 0$$

Integrando su pressione e volume si ottiene che:

$$\ln p + \gamma \ln V = \text{cost.}$$

dalla quale, si ottiene l'**equazione di stato** per una **trasformazione adiabatica ideale**

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

Da questa, utilizzando l'equazione di stato per i gas nobili si trovano anche le altre relazioni:

$$TV^{\gamma-1} = \text{cost} \qquad Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{cost}$$

Espansione adiabatica:

$$W_{AB} > 0 \Rightarrow \Delta U < 0 \Rightarrow T_A > T_B$$

Compressione adiabatica:

$$W_{AB} < 0 \Rightarrow \Delta U > 0 \Rightarrow T_A < T_B$$

TRASFORMAZIONI ISOTERME

$$\Delta U = 0 \quad Q = W \quad p_A V_A = p_B V_B$$

Se la trasformazione è reversibile

$$W_{AB} = \int_A^B p dV = \int_A^B \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_A^B \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_B}{V_A} = Q_{AB} \neq 0$$

TRASFORMAZIONI ISOCORE

$$W = 0 \quad \Delta U = Q \quad \frac{p_A}{T_A} = \frac{p_B}{T_B} \Rightarrow \frac{p_A}{p_B} = \frac{T_A}{T_B}$$

Se il calore specifico molare a volume costante non varia con la temperatura

$$Q_{AB} = \Delta U_{AB} = n c_V (T_B - T_A)$$

TRASFORMAZIONI ISOBARE

$$\Delta U = Q - W \qquad \frac{V_A}{T_A} = \frac{V_B}{T_B} \Rightarrow \frac{V_A}{V_B} = \frac{T_A}{T_B}$$

Se la trasformazione è reversibile

$$W_{AB} = p(V_B - V_A) = nR(T_B - T_A)$$

$$Q_{AB} = nc_p(T_B - T_A)$$

Inoltre deve essere sempre verificato che:

$$Q_{AB} - W_{AB} = \Delta U_{AB} = nc_V(T_B - T_A)$$

Notiamo che:

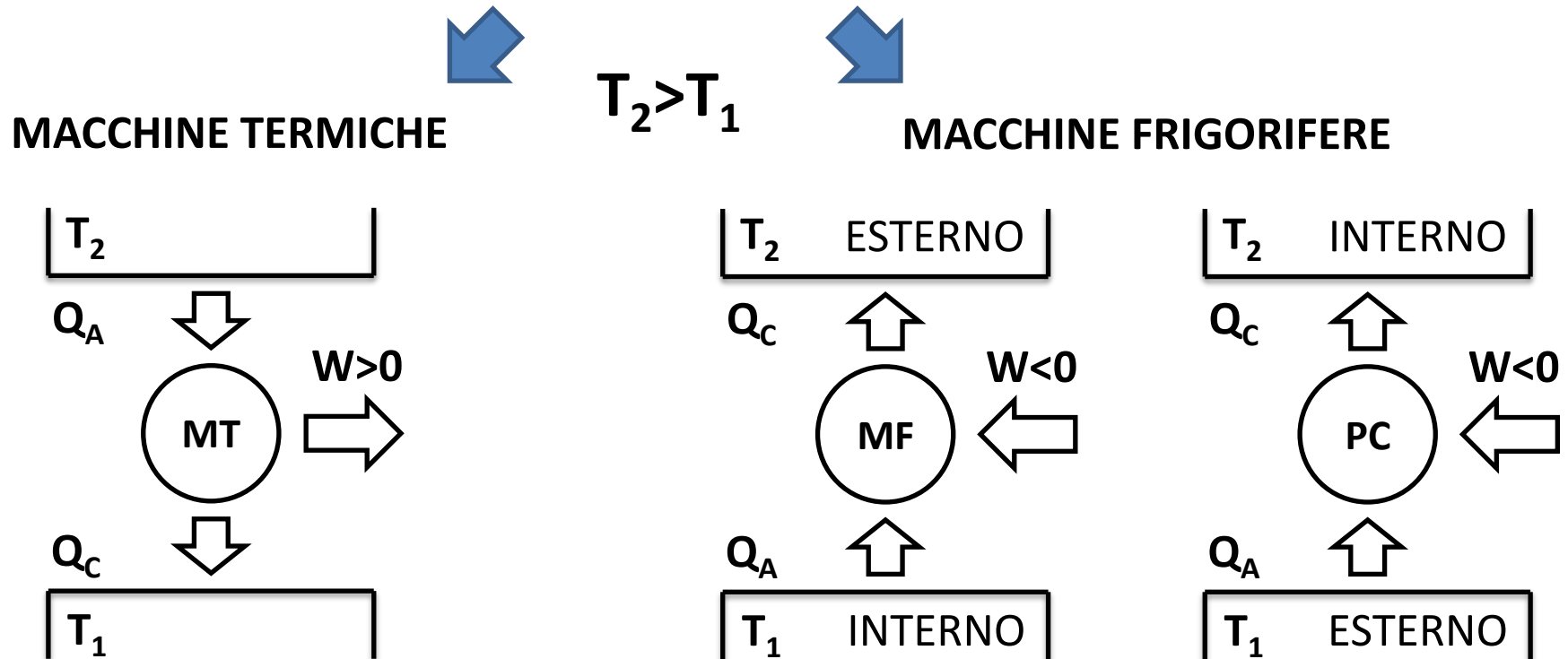
$$Q_{AB} = \underbrace{nc_V(T_B - T_A)}_{\Delta U} + \underbrace{nR(T_B - T_A)}_{p\Delta V} = \boxed{\Delta H}$$

$c_p = \frac{1}{n} \frac{dH}{dT}$

ENTALPIA
FUNZIONE DI STATO

TRASFORMAZIONI CICLICHE

Sono quelle in cui lo stato finale coincide con quello iniziale. Si dividono in:



Opera assorbendo calore da una o più sorgenti e produce lavoro.

A fronte di un lavoro esterno estrae calore da sorgenti fredde per cederlo a sorgenti calde. Si dividono in **macchine frigorifere** e **pompe di calore**.

Per le macchine termiche il lavoro scambiato è:

$$W = Q_A + Q_C = |Q_A| - |Q_C|$$

e definiamo il **rendimento** come

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

Per le **macchine frigorifere** si parla di **Coefficient Of Performance**:

$$COP = \frac{Q_A}{|W|} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

CICLO DI CARNOT

È costituito dalle seguenti trasformazioni:

1 – A → B – ISOTERMA

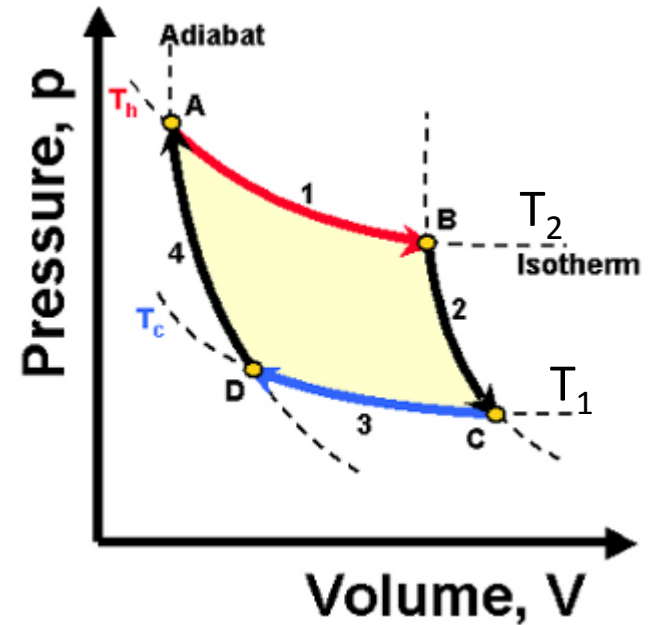
2 – B → C – ADIABATICA

3 – C → D – ISOTERMA

4 – D → A – ADIABATICA

Osserviamo che:

- Il lavoro corrisponde all'area racchiusa nel ciclo;
- L'energia totale corrisponde a $Q_A - Q_C$;
- La variazione dell'energia interna sul ciclo è nulla.



Calcoliamo il calore scambiato nelle due trasformazioni isoterme:

Espansione isoterma:
$$Q_A = W_{AB} = nRT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Compressione isoterma:
$$Q_C = W_{CD} = nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

Per le trasformazioni adiabatiche si ha:

Espansione adiabatica: $T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1}$

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

Compressione adiabatica: $T_2 V_A^{\gamma-1} = T_1 V_D^{\gamma-1}$

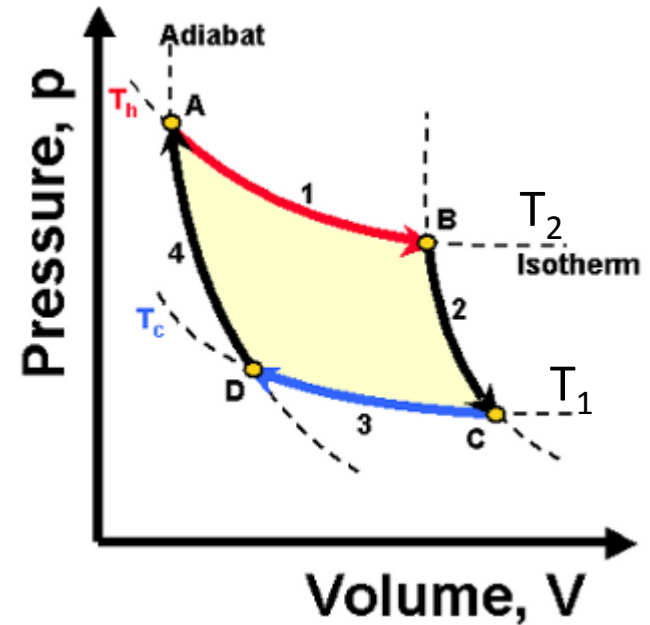
$$W_{DA} = -\Delta U_{DA} = n c_V (T_1 - T_2) = -W_{BC}$$

Sommiamo tutti i contributi:

$$Q = Q_A + Q_C = W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = W_{AB} + W_{CD}$$

Il rendimento del ciclo è:

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



Dalle equazioni delle trasformazioni adiabatiche, dividendo membro a membro, si ricava che:

$$\left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

Quindi il rendimento diventa:

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

Il rendimento del ciclo di Carnot dipende solo dalle temperature delle sorgenti con cui avvengono gli scambi di calore durante le trasformazioni isoterme.

CICLO DI OTTO

È costituito dalle seguenti trasformazioni:

1 – $a \rightarrow b$ – **ASPIRAZIONE CARBURANTE**

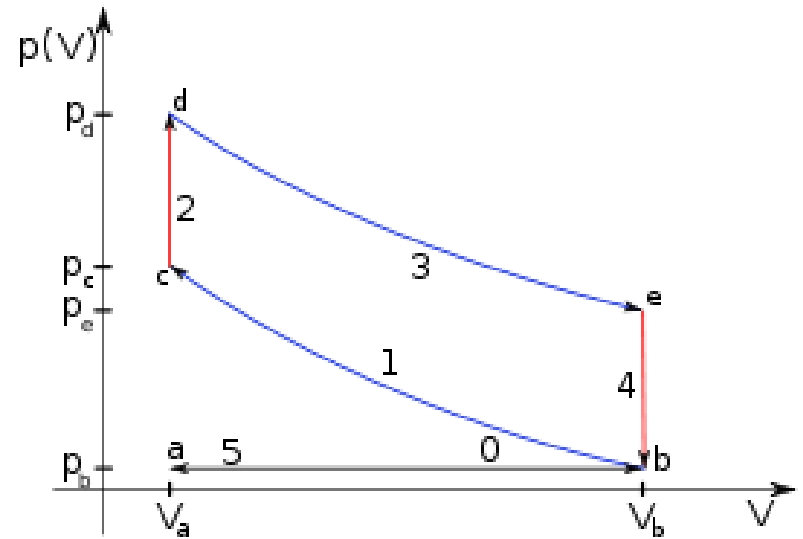
2 – $b \rightarrow c$ – **COMPRESSIONE ADIABATICA**

3 – $c \rightarrow d$ – **ISOCORA**

4 – $d \rightarrow e$ – **ESPANSIONE ADIABATICA**

5 – $e \rightarrow b$ – **ISOCORA**

6 – $b \rightarrow a$ – **ESPULSIONE GAS COMBUSTI**



Il calore è assorbito durante la trasformazione **3**, isocora, è

$$Q_A = n c_V (T_C - T_B)$$

Il calore ceduto durante la trasformazione **5**, isocora, è

$$Q_C = n c_V (T_A - T_D)$$

Allora il rendimento è:

$$\eta = 1 + \frac{Q_C}{Q_A}$$

$$= 1 + \frac{nc_V (T_b - T_e)}{nc_V (T_d - T_c)} = 1 - \frac{T_e - T_b}{T_d - T_c}$$

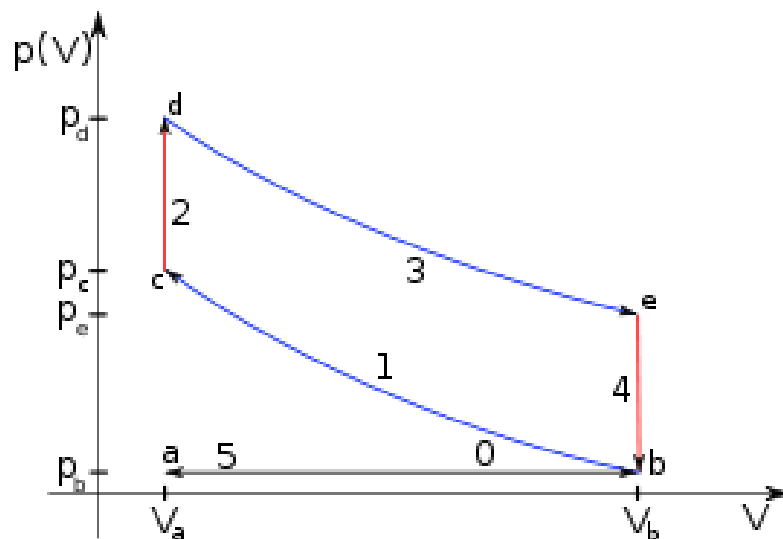
È più semplice misurare il rapporto di compressione che è dato da:

$$r = \frac{V_b}{V_a}$$

Dalle equazioni delle trasformazioni adiabatiche, sottraendo membro a membro:

$$T_e V_b^{\gamma-1} = T_d V_a^{\gamma-1} \quad T_b V_b^{\gamma-1} = T_c V_a^{\gamma-1}$$

$$(T_e - T_b) V_b^{\gamma-1} = (T_d - T_c) V_a^{\gamma-1}$$

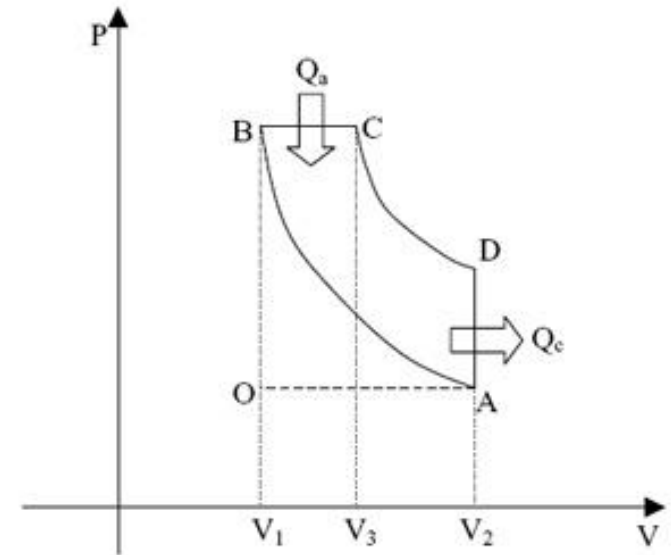


$$\eta = 1 - \left(\frac{V_a}{V_b} \right)^{\gamma-1} = 1 - \frac{1}{r^{0.4}} \approx 0.5 \div 0.6$$

CICLO DI DIESEL

È costituito dalle seguenti trasformazioni:

- 1 – $O \rightarrow A$ – ASPIRAZIONE CARBURANTE
- 2 – $A \rightarrow B$ – COMPRESSIONE ADIABATICA
- 3 – $B \rightarrow C$ – INIEZIONE E COMBUSTIONE ISOBARA
- 4 – $C \rightarrow D$ – ESPANSIONE ADIABATICA
- 5 – $D \rightarrow A$ – ISOCORA
- 6 – $A \rightarrow O$ – ESPULSIONE GAS COMBUSTI



Il calore è assorbito durante la trasformazione **BC**, isobara, è

$$Q_A = n c_p (T_C - T_B)$$

Il calore ceduto durante la trasformazione **DA**, isocora, è

$$Q_C = n c_V (T_A - T_D)$$

Il rendimento è

$$\eta = 1 + \frac{Q_C}{Q_A} = 1 + \frac{n c_V (T_A - T_D)}{n c_V (T_C - T_B)} = 1 - \frac{T_D - T_A}{\gamma (T_C - T_B)}$$

$$T_D V_2^{\gamma-1} = T_C V_3^{\gamma-1} \quad T_D = T_C \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

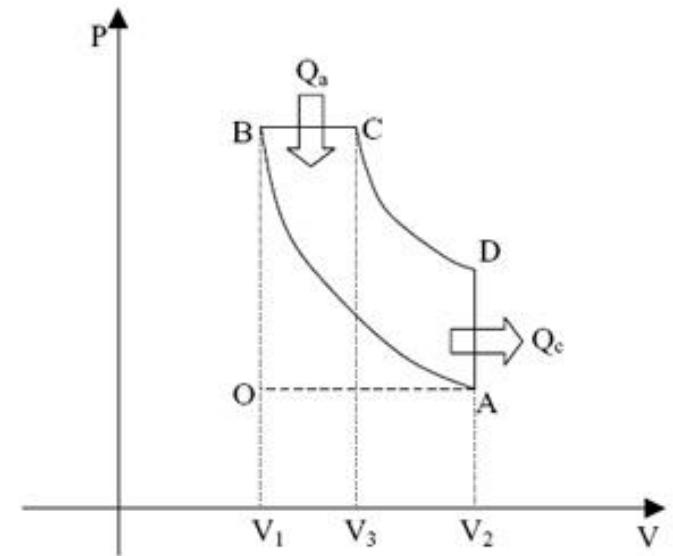
$$T_A V_2^{\gamma-1} = T_B V_1^{\gamma-1} \quad T_A = T_B \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

$$r_E = \frac{V_2}{V_3} \quad \text{RAPPORTO DI ESPANSIONE}$$

$$r_C = \frac{V_2}{V_1} \quad \text{RAPPORTO DI COMPRESSIONE}$$

Inoltre, dato che la trasformazione è isobara, si ha: $\frac{T_B}{T_C} = \frac{V_1}{V_3}$

$$\Rightarrow \eta = 1 - \frac{1/r_E^\gamma - 1/r_C^\gamma}{\gamma(1/r_E - 1/r_C)} \leq 0.5$$



CICLO FRIGORIFERO IDEALE

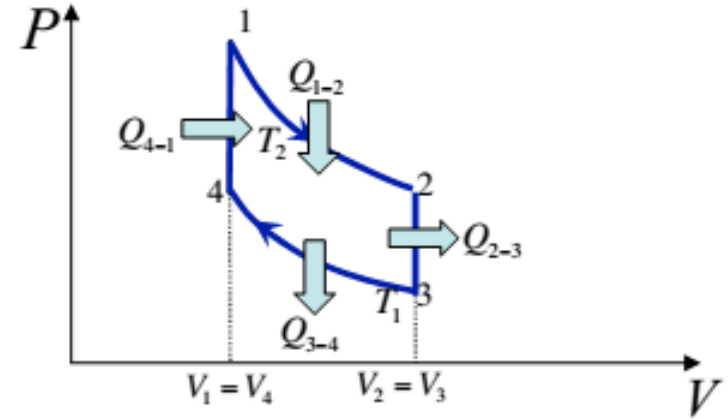
È costituito dalle seguenti trasformazioni:

1 – 1 → 2 – ESPANSIONE ISOTERMA

2 – 2 → 3 – RAFFREDDAMENTO ISOCORO

3 – 3 → 4 – COMPRESSIONE ISOTERMA

4 – 4 → 1 – COMPRESSIONE ISOCORA



Per gli scambi di calore e lavoro abbiamo:

$$Q_{12} = W_{12} = nRT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

$$Q_{23} = nc_V (T_1 - T_2) < 0$$

$$Q_{34} = W_{34} = nRT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} = nRT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} < 0$$

$$Q_{41} = nc_V (T_2 - T_1) > 0$$

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Il primo principio della termodinamica esprime la conservazione dell'energia ma non pone limiti alla conversione del calore in lavoro e viceversa.

Il secondo principio della termodinamica si occupa proprio di questo aspetto traducendo in “enunciati fenomenologici” l'evidenza sperimentale.

Se la trasformazione è ciclica, per cui $\Delta U = 0$, si ha sempre $W = Q_A + Q_C$, per cui non è mai $W = Q_A$, ma sempre $W < Q_A$.

Se il processo non è ciclico si può ottenere una trasformazione integrale del calore in lavoro, però essa non è l'unico risultato del processo, poiché si verifica una variazione dello stato termodinamico del sistema.

Per il secondo principio della Termodinamica esistono due enunciati!

ENUNCIATO DI KELVIN-PLANCK

È impossibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui unico risultato finale sia quello di assorbire calore da una sola sorgente e di trasformarlo integralmente in lavoro (moto perpetuo di seconda specie)

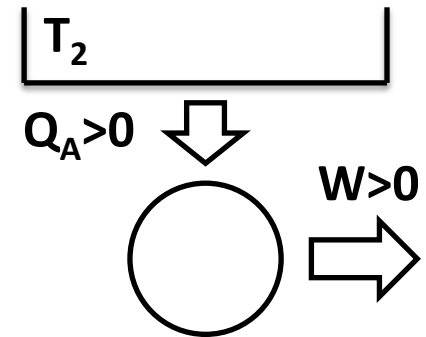
OPPURE

È impossibile realizzare una macchina ciclica capace di trasformare in lavoro tutto il calore assorbito da una sola sorgente.

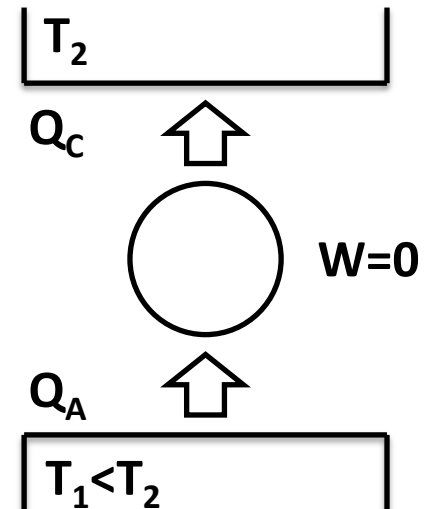
ENUNCIATO DI CLAUSIUS

È impossibile una trasformazione termodinamica il cui unico risultato finale sia il trasferimento continuo di calore da un corpo ad un altro che si trova a temperatura più elevata.

VIOLAZIONE DI KELVIN-PLANCK



VIOLAZIONE DI CLAUSIUS



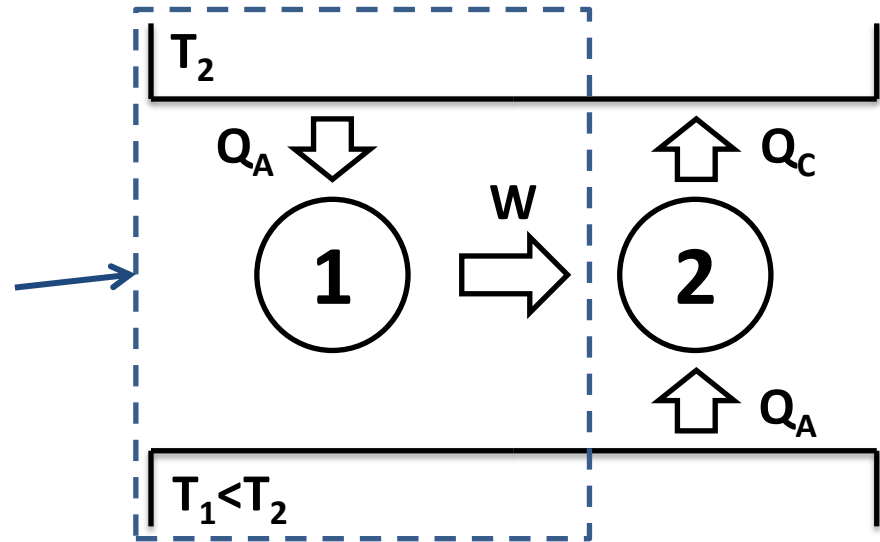
Unendo i due enunciati si ottiene il seguente risultato:

Per un ciclo monoterme (una sola sorgente) deve essere:

$$W \leq 0 \quad Q \leq 0$$

Se il ciclo è reversibile, Q e W cambierebbero di segno (violando il II principio), quindi deve essere:

$$W = 0 \quad Q = 0$$

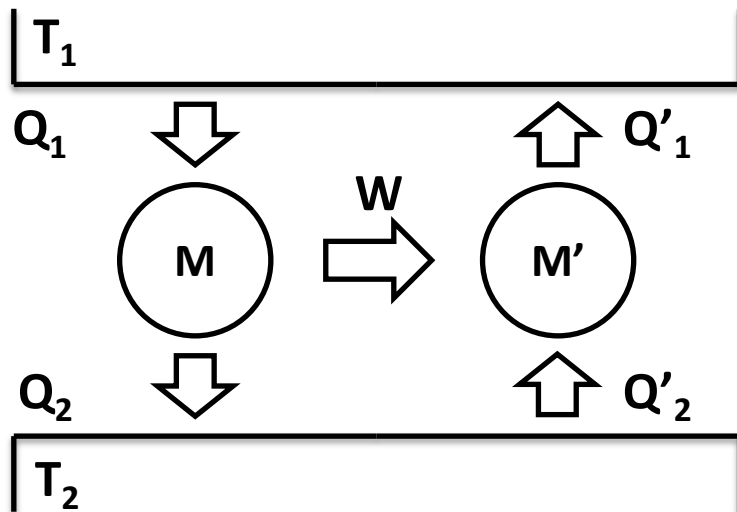


In questo modo si mette in evidenza che i due enunciati sono equivalenti, poiché negando uno si nega anche l'altro.

Esiste un teorema che specifica quantitativamente l'enunciato di Kelvin-Planck, fissando la massima quantità di calore assorbita da una macchina termica, che può essere trasformata in lavoro.

TEOREMA DI CARNOT

Il rendimento di tutte le macchine termiche reversibili che operano tra due stessi termostati è il medesimo e dipende solo dalla temperatura delle sorgenti. Nessuna macchina irreversibile che operi tra gli stessi termostati può avere un rendimento maggiore.



- M, M' sono 2 macchine reversibili che operano tra T_1 e T_2 ($T_1 > T_2$).
- M opera in modo diretto; M' in modo inverso;
- Connettiamo le macchine come in figura e le regoliamo (corsa del pistone) in modo che il lavoro compiuto per ciclo da M sia sufficiente a far lavorare M'.


Supponiamo che i rendimenti siano: $\rho_S > \rho_{S'}$


$$\rho_S = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} > \frac{Q'_1 - Q'_2}{Q'_1} = \rho_{S'}$$

$$W = W' \Rightarrow Q_1 - Q_2 = Q'_1 - Q'_2$$

$$\Rightarrow \frac{1}{Q_1} > \frac{1}{Q'_1}$$

$$\begin{cases} Q_1 < Q_1' \Rightarrow Q_1' - Q_1 > 0 \\ Q_2 < Q_2' \Rightarrow Q_2' - Q_2 > 0 \end{cases}$$


 Calore ricevuto dalla sorgente ad alta temperatura.


 Calore ceduto dalla sorgente a bassa temperatura.

Abbiamo trasferito calore da una sorgente fredda a una calda senza compiere lavoro, in contraddizione con il secondo principio della termodinamica (enunciato di Clausius). Allora deve essere:

$$\rho_S = \rho_{S'} \quad \text{PRIMA PARTE CARNOT}$$

Ripetendo lo stesso ragionamento con S macchina irreversibile, troviamo che il rendimento ρ_{Irr} non può essere maggiore di $\rho_{S'}$. Ma S non è invertibile, quindi:

SECONDA
PARTE
CARNOT

$$\rho_{Irr} \leq \rho_{Rev} = \rho_{Max} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

TEOREMA DI CLAUSIUS

Data una macchina qualsiasi che scambia calore con n sorgenti, è valida la relazione

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

L'uguaglianza vale solamente se il processo è reversibile, altrimenti vale la disuguaglianza. Se le sorgenti sono infinite:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

Anche in questo caso l'uguaglianza vale solamente se il processo è reversibile, altrimenti vale la disuguaglianza.

Poiché l'integrale di linea di una funzione può essere nullo solamente se questa è una funzione di stato, allora definiamo l'**entropia**.

ENTROPIA

Funzione di stato definita come

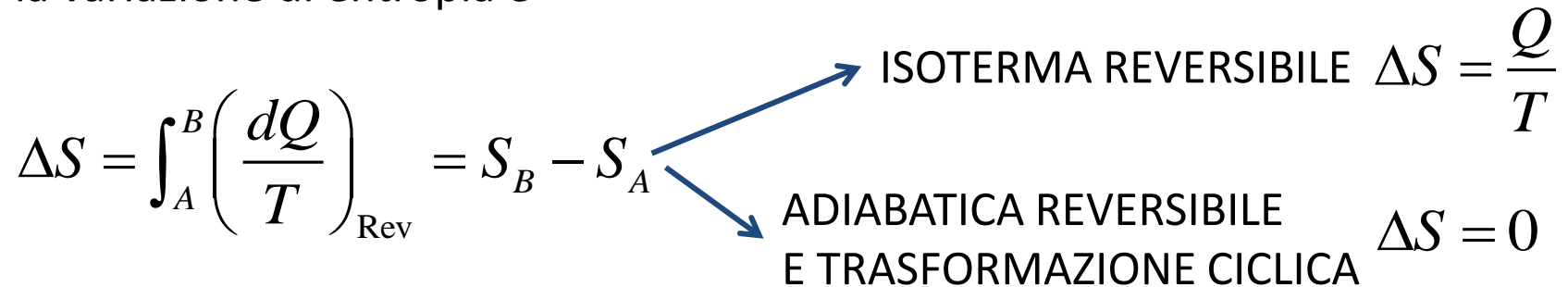
$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{Rev}}$$

Allora la variazione di entropia è

$$\Delta S = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{Rev}} = S_B - S_A$$

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

ADIABATICA REVERSIBILE
E TRASFORMAZIONE CICLICA $\Delta S = 0$

The diagram shows the integral definition of entropy change, ΔS = ∫_A^B (dQ/T)_Rev = S_B - S_A. From the term S_B - S_A, two blue arrows point to the right. The upper arrow points to the text 'ISOTERMA REVERSIBILE ΔS = Q/T'. The lower arrow points to the text 'ADIABATICA REVERSIBILE E TRASFORMAZIONE CICLICA ΔS = 0'.

È riferita a una trasformazione reversibile qualunque che congiunge i due stati termodinamici A e B.

Ha le caratteristiche di una grandezza estensiva:

- Se si aumenta la massa di un sistema aumenta anche l'entropia in proporzione;
- Dati due sistemi di entropia S_1 e S_2 , l'entropia complessiva è $S = S_1 + S_2$.

Se la trasformazione è irreversibile, poiché S è una funzione di stato e quindi dipende solo dal valore in A e B, basta scegliere una qualsiasi trasformazione reversibile che colleghi A con B e utilizzare la definizione.

PRINCIPIO DI AUMENTO DELL'ENTROPIA

L'entropia di un sistema tipicamente isolato non può diminuire: essa aumenta se la trasformazione è irreversibile, resta costante solo se la trasformazione è reversibile.

$$dS \geq 0$$

ADIABATICA

$$\Delta S_{\text{AMB}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{U}} = \Delta S_{\text{SIST}}$$

=0 se reversibile

>0 se irreversibile

In questo caso per il calcolo si deve usare una trasformazione reversibile che colleghi gli stessi stati termodinamici che non può essere adiabatica, quindi $Q \neq 0$.

Consideriamo l'universo termodinamico, per cui

$$\Delta S_{\text{U}} = \Delta S_{\text{AMB}} + \Delta S_{\text{SIST}}$$

Se la trasformazione è reversibile $\Delta S_{\text{U}} = 0$, quindi:

$$\Delta S_{\text{SIST}} = -\Delta S_{\text{AMB}}$$

Ma è anche $\Delta S_{\text{SIST}} = 0$.

$$\Delta S = nc_v \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

**VARIAZIONE DI ENTROPIA
IN UN GAS IDEALE**