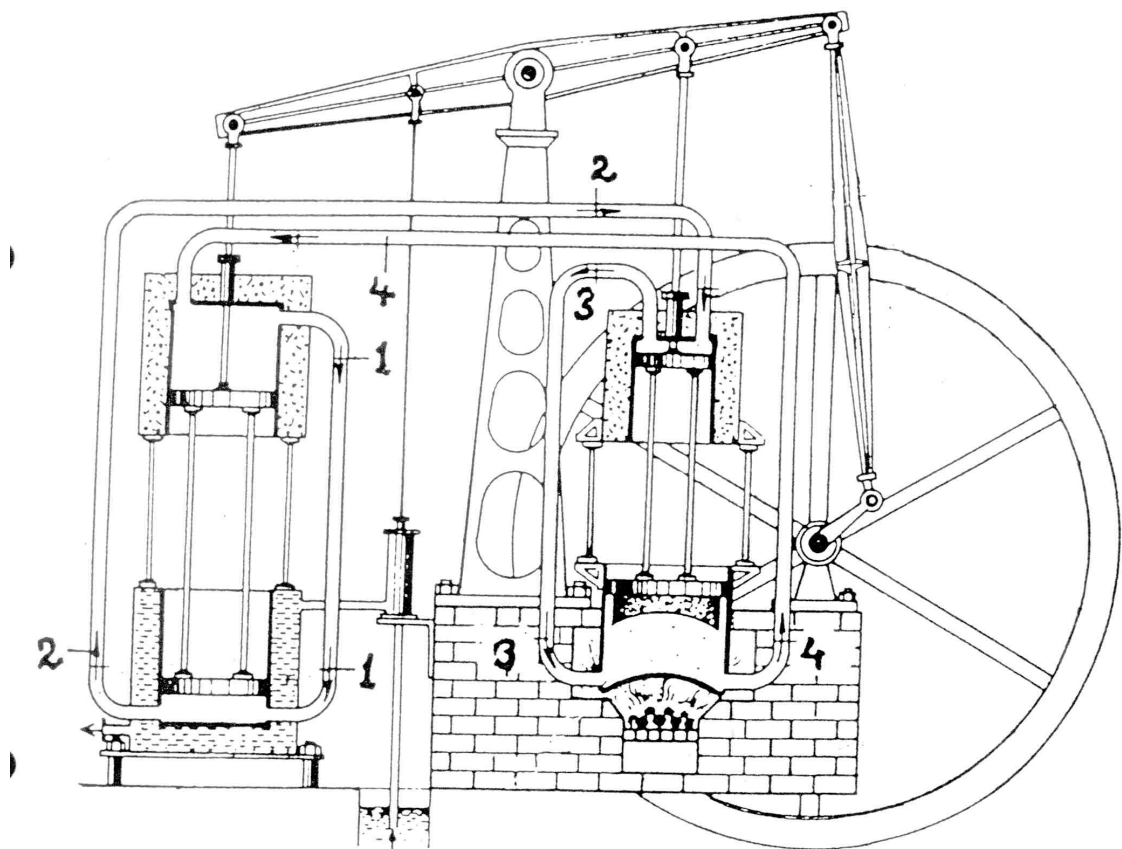
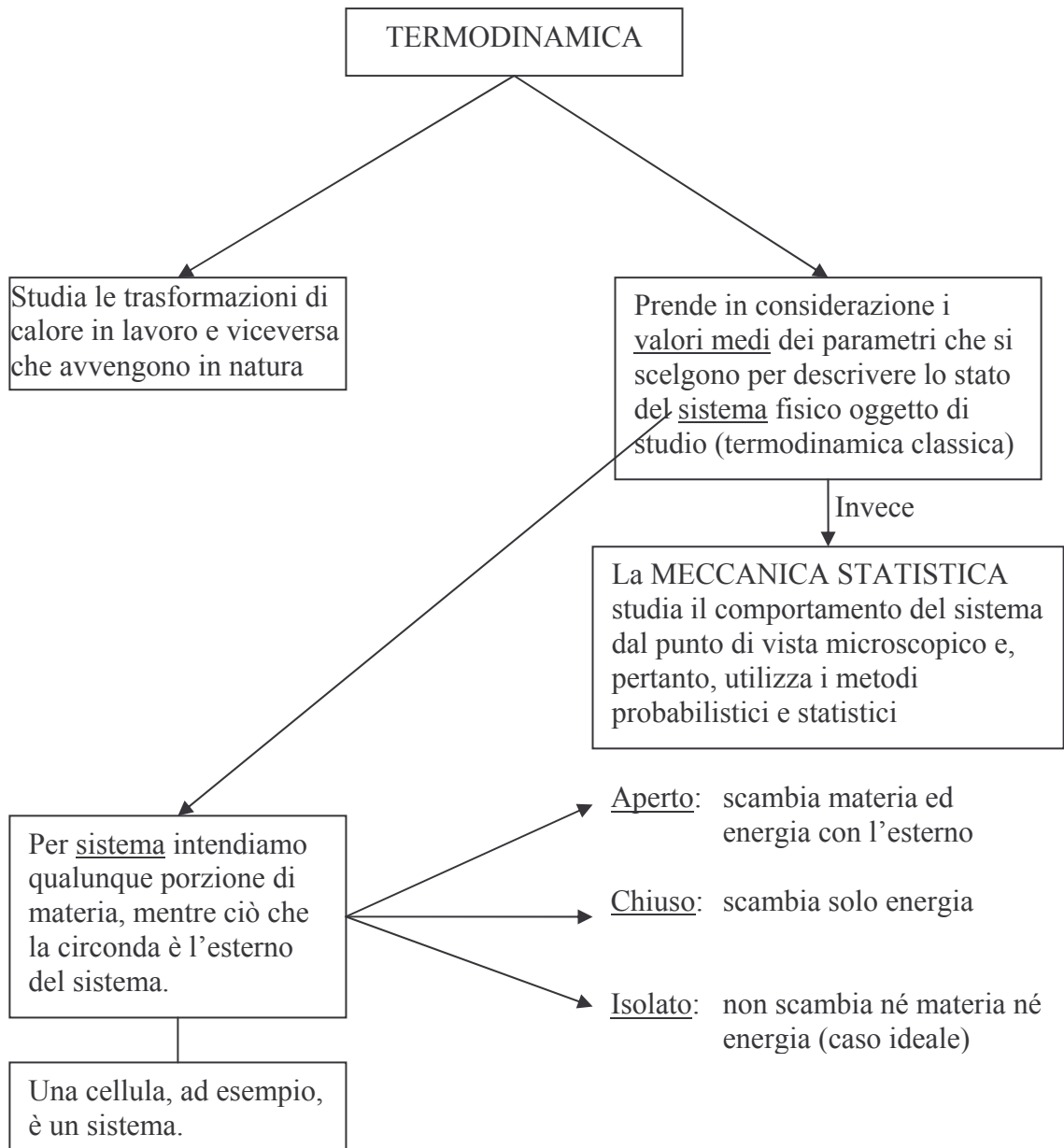


# Termodinamica





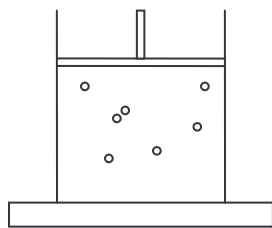
In termodinamica per descrivere un sistema si è soliti scegliere come parametri le tre grandezze fisiche:

- PRESSIONE
- TEMPERATURA
- VOLUME

Se cambia almeno una delle tre grandezze, allora il sistema subisce una trasformazione o processo.

- In termodinamica, per semplificare lo studio, senza però ledere la generalità del discorso, si utilizza come sistema termodinamico una porzione di gas perfetto, posto in un cilindro in cui, a perfetta tenuta può scorrere un pistone; il cilindro è posto su una sorgente termodinamica e può scambiare con essa calore dalla sua base, la quale è perfettamente permeabile al calore mentre le pareti sono isolanti.

Dobbiamo però precisare il concetto di sorgente termodinamica: **ESSA PUÒ SCAMBIARE CALORE SENZA AUMENTARE O DIMINUIRE LA SUA TEMPERATURA**; si tratta di un modello, tuttavia se pensiamo al mare, possiamo considerarlo una buona sorgente termodinamica.



Un termometro e un barometro permettono di misurare temperatura e pressione

## PERCHÈ SI UTILIZZA IL GAS PERFETTO?

Nel modello di gas perfetto:

- Le particelle del gas sono ridotte a punti.
- La probabilità che una particella urti un'altra particella tende a zero; in altre parole tali particelle sono molto distanti l'una dall'altra, cosicché ognuna di esse non riesce ad entrare nel campo di azione dell'altra, quindi l'energia potenziale del gas può essere trascurata.
- Le particelle si muovono di moto rettilineo uniforme
- Urtano solo con le pareti e l'urto è perfettamente elastico, quindi si conservano quantità di moto ed energia cinetica.

Sotto queste condizioni il gas segue la legge universale dei gas perfetti di Clapeyron:

$$pV = nRT$$

essendo  $p$ ,  $V$ ,  $T$  la pressione, il volume e la temperatura,  $n$  il numero di moli del gas ed  $R$  la cosiddetta costante universale dei gas pari a  $8,314 \text{ J}/(\text{mole}^\circ\text{K})$

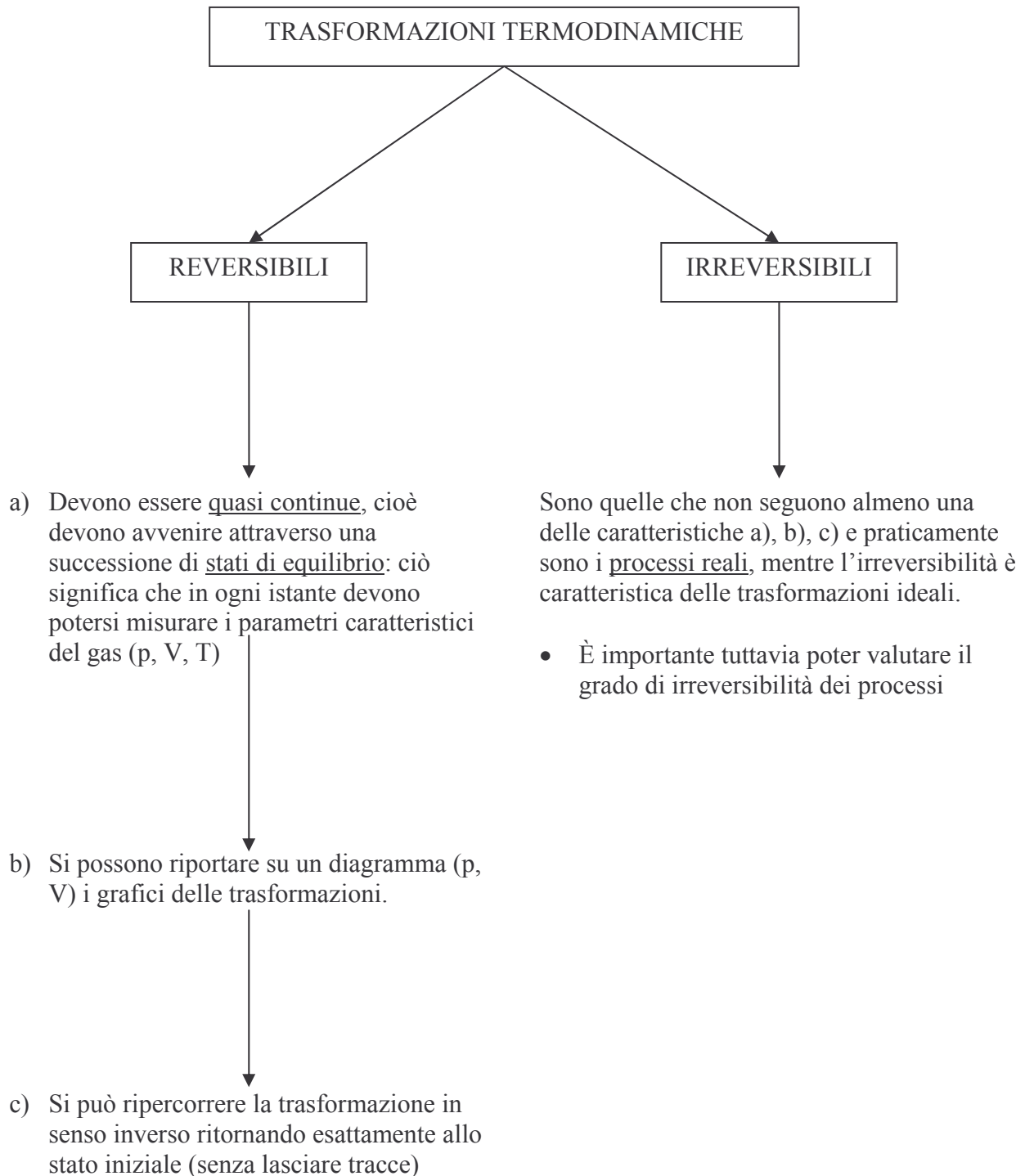
Come è noto l'equazione  $pV = nRT$  consente di determinare una delle tre variabili in funzione delle altre due.

Nel modello di gas perfetto, poiché si può trascurare l'energia potenziale, l'energia è solo cinetica; introduciamo il concetto di **ENERGIA INTERNA** di un corpo come la somma dell'energia cinetica e di quella potenziale di ogni singola particella. Da quanto detto nel modello di gas ideale L'ENERGIA INTERNA È SOLO CINETICA: inoltre, poiché la grandezza fisica temperatura di una sostanza è legata all'energia delle particelle che la compongono, segue il fondamentale seguente risultato:

NEL GAS IDEALE L'ENERGIA INTERNA È FUNZIONE SOLO DELLA TEMPERATURA
--

# TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE

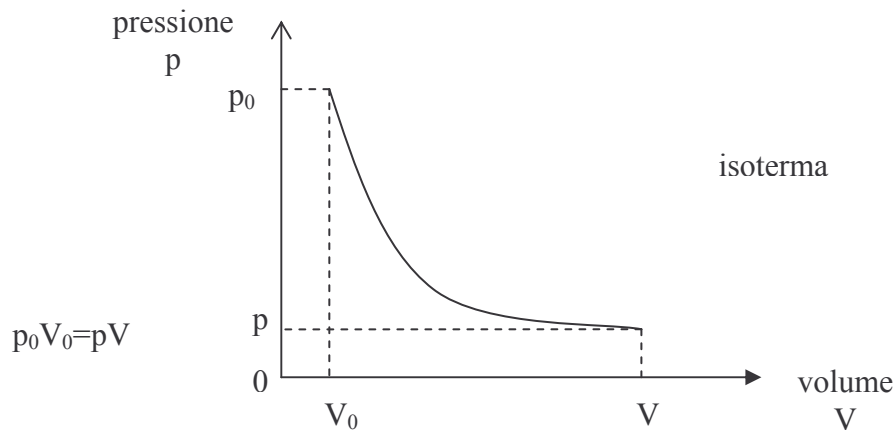
Per quanto riguarda le trasformazioni termodinamiche si ha la seguente schematizzazione:



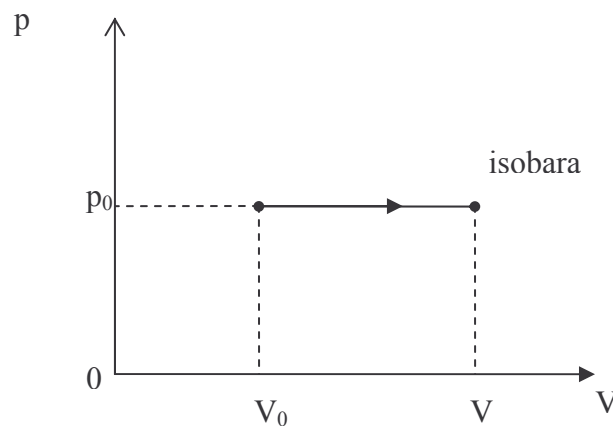
In natura possiamo immaginare numerosissime trasformazioni, tuttavia in termodinamica sono particolarmente importanti quelle cosiddette quasi continue: una trasformazione si può ritenere quasi continua se avviene attraverso una successione di stati di equilibrio;

uno stato di equilibrio del gas è caratterizzato dalla possibilità di misurare in un dato istante i suoi parametri, cosicché la trasformazione può essere descritta tramite un grafico, ad esempio un diagramma pressione-volume.

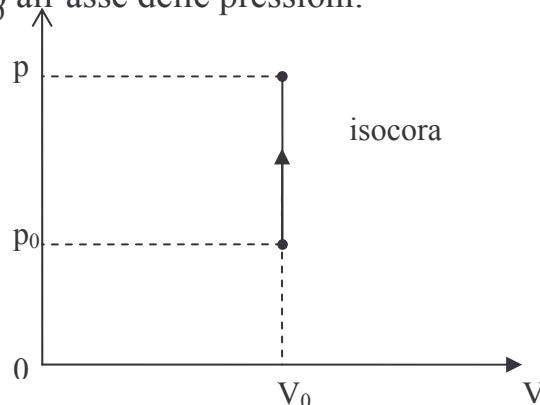
- Ad esempio se la trasformazione è isoterma, cioè a temperatura costante, il suo grafico è rappresentato da un tratto di iperbole equilatera.



- Se è isobara, cioè a pressione costante, il grafico è un segmento parallelo all'asse dei volumi.

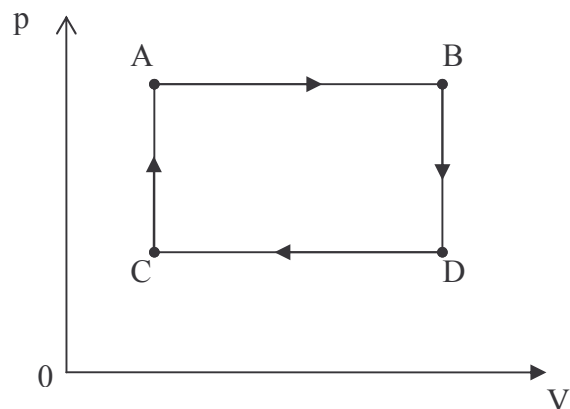


- Se è isocora (ovvero isometrica o isovolumica), cioè a volume costante, il grafico è un segmento parallelo all'asse delle pressioni.



Una trasformazione in cui lo stato finale del sistema coincide con quello iniziale è detta ciclica.

Ad esempio in figura è rappresentato un ciclo composto da due isobare e da due isocore.



## Il lavoro in termodinamica

Calcoliamo il lavoro in termodinamica cominciando con la trasformazione isobara; in tal caso, infatti, la forza è costante in quanto la pressione è costante.

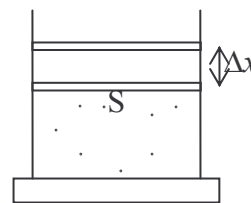
Si ha:

$$L = \vec{F} \times \vec{\Delta x}$$

$$L = F\Delta x = pS\Delta x$$

ovvero

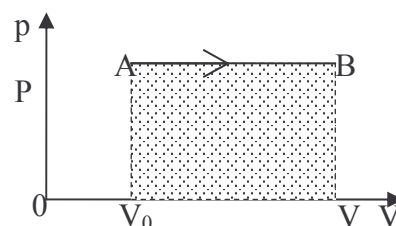
$$L = p\Delta V$$



Graficamente la relazione

$$L = p\Delta V$$

si può interpretare come l'area del rettangolo in figura.

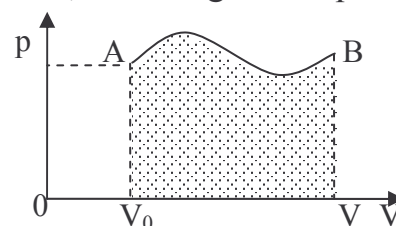


Nel caso in cui la pressione non sia costante si può dimostrare, in analogia con quanto appena detto, che il lavoro è dato dall'area racchiusa dal trapezoide in figura;

la curva di estremi A e B è il grafico della funzione che lega la pressione al volume,  $p = p(V)$ .

Con i metodi dell'analisi matematica si trova che

$$L = \int_{V_0}^V p dV$$



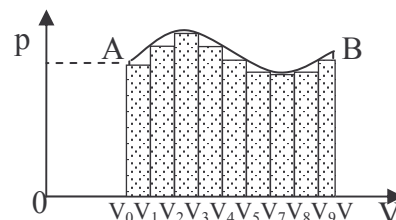
Per comprendere intuitivamente quanto detto si può procedere come segue:

- Si divide l'intervallo  $[V_0, V]$  in intervallini tramite i punti  $V_1, V_2, \dots, V_{n-1}$
- Si considerano i rettangoli aventi come basi  $[V_0, V_1], [V_1, V_2] \dots$  e altezze le ordinate minime di ciascun intervallo.
- In ogni intervallo si può considerare costante la pressione cosicché il lavoro è approssimato dalla somma seguente:

$$L = (V_1 - V_0)P_0 + (V_2 - V_1)P_1 + \dots + (V_n - V_{n-1})P_{n-1}$$

$$L = \sum_{i=0}^n (V_i - V_{i-1})P_{i-1}$$

- Se si diminuissero le ampiezze degli intervallini il lavoro sarebbe approssimato sempre meglio.





## PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Se un dato sistema è in uno stato di equilibrio A, caratterizzato quindi dai parametri  $(P_A, V_A, T_A)$ , esso può essere portato ad un altro stato B in quanti modi si vuole.

Ad esempio:

Un litro di acqua a temperatura ambiente,  $18^\circ\text{C}$ , e a pressione atmosferica può essere portato a  $100^\circ\text{C}$  ponendolo su una sorgente e controllando con un termometro che arrivi a questa temperatura. Se la trasformazione è isocora tutto il calore è servito ad aumentare l'energia interna dell'acqua e se usiamo un gas perfetto tale calore fa variare solo la sua energia cinetica, quindi la temperatura.

D'altra parte si può arrivare a  $100^\circ$ , soltanto mescolando l'acqua, ovvero utilizzando energia meccanica; come risultato comunque si ottiene la medesima variazione di energia interna.

E ancora tale variazione è sempre la stessa se si utilizza sia calore sia energia meccanica;

Riflettiamo su questo fatto:

La variazione di energia interna  $\Delta U$  non dipende dalla particolare trasformazione che ha portato il sistema dallo stato di equilibrio A allo stato di equilibrio B. In altre parole un osservatore che si rende conto della variazione di energie interne, se non ha assistito alla trasformazione, nulla può dire su come essa sia avvenuta. Il calore e il lavoro invece cambiano al variare della trasformazione; si suole dire che l'energia interna è una funzione di stato, il calore e il lavoro non lo sono.

In generale, ovvero su ogni processo che sperimentalmente si trova che mentre Q ed L non sono funzioni di stato, Q-L è una funzione di stato

$$\text{Cioè } \boxed{Q - L = \Delta U} \quad \text{o} \quad \delta Q - \delta L = dU \quad \text{in forma infinitesima}$$

L'equazione trovata è una formulazione del 1° principio e sostanzialmente esprime la conservazione dell'energia. Sulla formula infinitesima si approfondirà in seguito.

Esprimiamo il primo principio per le diverse trasformazioni:

- Isoterma

Poiché l'energia interna è funzione solo della temperatura, che non cambia, si ha  $\Delta U=0$ , quindi

$$Q - L = 0 \quad \Rightarrow \quad Q = L$$

In una espansione, poiché la sorgente cede calore al gas (e per convenzione Q si assume positivo), lo stantuffo si innalza e viene compiuto lavoro dal sistema verso l'esterno (per convenzione L si considera positivo).

Ovviamente in una compressione isoterma Q ed L sono entrambi negativi.

- Isobara

Si ha subito:

$$Q - p\Delta V = \Delta U \quad \text{ovvero}$$
$$Q = p\Delta V + \Delta U$$

Ad esempio, in un'espansione, sia  $Q$  che  $L$  sono positivi ed il significato dell'equazione è il seguente:

Il calore ceduto dalla sorgente viene restituito sotto forma di lavoro meccanico e di aumento della temperatura del gas.

Cosa succede in una compressione?

- Isocora

In tale processo  $L = 0$  quindi  $Q = \Delta U$  ;

se ad esempio la sorgente cede calore, questo serve solo a far variare l'energia interna con un suo aumento e conseguente innalzamento della temperatura.

Cosa succede in caso di sottrazione di calore dal sistema?

Sai portare qualche usuale caso di trasformazione a volume costante?

- Ciclo

Essendo nulla la variazione di energia interna si ha

$$Q - L = 0 \quad \text{ovvero}$$
$$Q = L$$

## Determinazione dell'energia interna

COME SI PUÒ DETERMINARE L'ENERGIA INTERNA DI UN GAS PERFETTO?

Poiché l'energia interna è una funzione di stato, per la sua determinazione si può utilizzare qualsiasi processo che porti il sistema dallo stato di equilibrio A allo stato di equilibrio B; conviene utilizzare una trasformazione isocora, in cui  $Q = \Delta U$ ; se  $T_A$  è la temperatura iniziale e  $T_B$  quella finale si ha:

$$Q = nc_v \Delta T, \text{ pertanto}$$

$$Q = nc_v \Delta T$$

quindi

$$U = nc_v T$$

$c_v$  è il calore specifico a volume costante,  $n$  il numero di ruoli del gas.

## Relazione di Mayer

In un processo isobarico si ha:

$$Q = p\Delta V + \Delta U$$

in oltre  $\Delta U = nc_v \Delta T$  quindi

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

d'altra parte  $Q = nc_p \Delta T$  pertanto

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

dalla relazione di Clapeyron

$$pV = nRT \text{ si ha:}$$

$$p\Delta V = nR\Delta T$$

ed allora:

$$nc_p \Delta T = nR\Delta T + nc_v \Delta T \text{ da cui:}$$

$$c_p = R + c_v$$

$$\boxed{c_p - c_v = R}$$

La relazione afferma, come si verifica sperimentalmente, che  $c_p > c_v$ ; riscaldare a pressione costante richiede maggiore energia che a volume costante, (sapresti spiegare perché?). Si trova che:

per i gas monoatomici  $c_v = \frac{3}{2}R$  da cui  $c_p = \frac{5}{2}R$

per i gas biatomici  $c_v = \frac{5}{2}R$  da cui  $c_p = \frac{7}{2}R$

per i gas poliatomici valgono le stesse regole di quelli biatomici.

## Secondo principio della termodinamica

Il primo principio non pone alcuna limitazione sulla conversione di una forma di energia in un'altra, tuttavia nella realtà alcuni processi avvengono in un modo ben preciso, seguendo un ordine; ad esempio spontaneamente, quando sono messi a contatto due corpi a temperatura diversa, il corpo più caldo cede calore a quello più freddo e non avviene il viceversa. Il II principio studia proprio come avvengono le trasformazioni reali. Vi sono due enunciati di tale legge, molto diversi nella formulazione ma equivalenti logicamente, come si può dimostrare.

### Enunciato di Clausius

*È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di trasferire calore da una sorgente ad un'altra a temperatura maggiore.*

Il principio non esclude che calore non possa essere sottratto da una sorgente e ceduto ad un'altra a temperatura maggiore;  
dice solo che questo non può essere l'unico risultato;  
nella realtà, le macchine frigorifere, fanno proprio questo, ma occorre impiegare lavoro esterno, tramite un compressore.

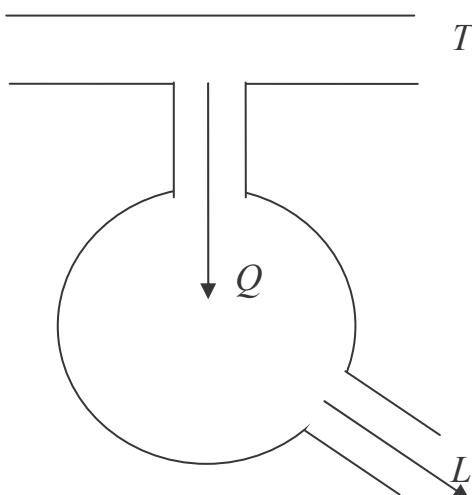
### Enunciato di Kelvin

A tal proposito introduciamo il concetto di rendimento termodinamico di una macchina termica

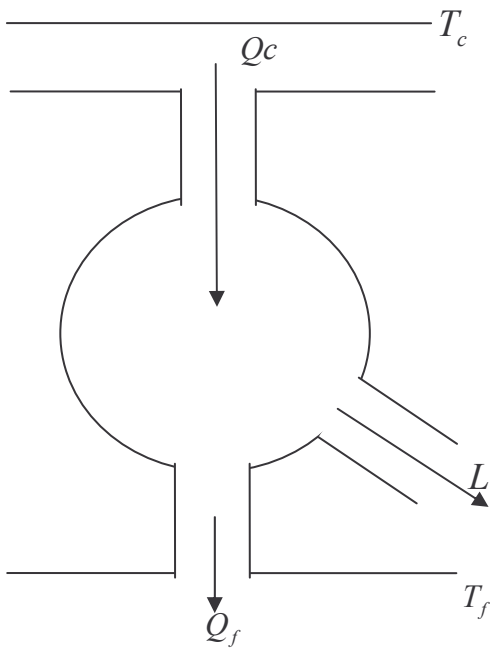
$$\eta = \frac{\text{lavoro fatto}}{\text{calore assorbito}}$$

Kelvin afferma che:

*È impossibile realizzare una macchina termica che opera ciclicamente, il cui unico risultato sia quello di assorbire calore da una sorgente e trasformarlo tutto in lavoro meccanico.*



macchina non permessa da Kelvin



Macchina permessa da Kelvin

$$T_c > T_f$$

In tal caso

$$\eta = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c}$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_f}{Q_c}$$

Poiché  $Q_f > 0 \Rightarrow \eta < 1$

In altre parole il rendimento di una macchina termica è sempre minore di 1.

La relazione

$$\eta = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} \text{ vale per qualsiasi macchina;}$$

Ci si pose il problema della macchina con il massimo rendimento, il quale fu risolto da Carnot; egli ideò un ciclo reversibile dimostrando quanto segue:

- Tutte le macchine termiche che operino ciclicamente ed in modo reversibile tra le medesime temperature hanno lo stesso rendimento.
- Il rendimento dipende solo dalle temperature delle due sorgenti e si ha:

$$\eta_R = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

### ESEMPIO

Una macchina reale opera tra una sorgente di 500°C ed un'altra di 50°C. Cosa si può dire per il suo rendimento?

Non si può calcolare il rendimento della macchina, in quanto non si conoscono i calori ceduto e assorbito, tuttavia si può determinare un limite massimo di rendimento.

Infatti considerata una macchina reversibile che operi tra le medesime temperature, si ha:

$$\eta_R = 1 - \frac{T_f}{T_c} = 1 - \frac{325}{773}$$

$$\eta_R = \frac{773 - 325}{773} = \frac{448}{773} = \dots$$

e si ha  $\eta < \eta_R$

## TRASFORMAZIONE ADIABATICA

- È quella in cui non si ha scambio di calore con l'esterno.

In base al primo principio

$$Q - L = \Delta U \text{ si ha:}$$

$$0 - L = \Delta U$$

$$-L = U_{\text{finale}} - U_{\text{iniziale}}$$

$$L = U_{\text{iniziale}} - U_{\text{finale}}$$

In una espansione si ha

$L > 0 \Rightarrow U_{\text{iniziale}} - U_{\text{finale}} > 0 \Rightarrow U_{\text{iniziale}} > U_{\text{finale}} \Rightarrow T_{\text{iniziale}} > T_{\text{finale}} \Rightarrow$  il gas si raffredda, in caso contrario il gas si riscalda.

Nel caso di espansione adiabatica senza lavoro esterno si ha  $Q = 0$  ed  $L = 0$ , quindi  $\Delta U = 0$  ovvero

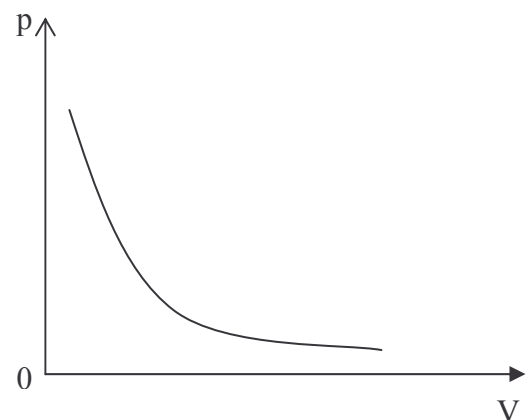
si conserva l'energia interna e non varia la temperatura.

Poisson ricavò una celebre equazione per i processi adiabatici reversibili:

$$pV^\gamma = \text{cost} \quad \text{essendo } \gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

da cui

$$p = \frac{\text{cost}}{V^\gamma}$$



Si può anche ricavare la seguente equazione

$$TV^{\gamma-1} = k, \quad k \text{ costante}$$