

# **CORSO DI FISICA 2**

## **TERMODINAMICA**

### **LEZIONE 27**

# TERMODINAMICA

La **termodinamica** è quella branca della fisica e della chimica (chimica-fisica) che descrive le trasformazioni subite da un sistema in seguito a processi che coinvolgono la trasformazione di materia, energia ed entropia.

La **termodinamica** studia le leggi di trasformazione del calore in lavoro e viceversa.

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

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

# TERMODINAMICA

(variabili di stato)

Lo stato di un sistema complesso macroscopico in equilibrio è specificato dal valore che assumono determinate grandezze:

- ✓ Pressione:  $p$
- ✓ Volume:  $V$
- ✓ Temperatura:  $t$
- ✓ Quantità di materia:  $n$
- ✓ Densità:  $\rho$
- ✓ Concentrazione (ma questa è chimica ...)



Se una delle proprietà termostatiche è univoca per ogni stato essa prende il nome di *grandezza o funzione di stato* e i suoi differenziali sono esatti (cioè la variazione della funzione tra due stati di equilibrio è indipendente dalla maniera in cui la variazione di stato è avvenuta).

# TERMODINAMICA

(variabili di stato)

## CONCETTI INTRODUTTIVI E DEFINIZIONI GRANDEZZE DI STATO

Tra le grandezze di stato vi è un legame funzionale

Per individuare lo stato di un sistema non allora è necessaria la conoscenza di tutte le proprietà dello stato.

Le proprietà *meccaniche non sono grandezze di stato*

Dalle due affermazioni precedenti risulta che una proprietà termostatica se è di altre proprietà per essere funzione termostatiche

Per i sistemi *semplici di nostro interesse per individuare lo stato* termodinamico saranno necessarie:

- ✓ due proprietà termostatiche
- ✓ la composizione chimica
- ✓ la massa del sistema o una qualsiasi delle proprietà estensive

## DIAGRAMMI DI STATO

Piano cartesiano o rappresentazione tridimensionale dei possibili stati di equilibrio del sistema

Alcune trasformazioni sono reversibili, altre irreversibili.

# TERMODINAMICA

(Definizione di sistema isolato)

I sistemi possono essere:

## **SISTEMA ISOLATO:**

Si definisce un sistema isolato se non può scambiare né materia né energia con il suo esterno

## **SISTEMA NON ISOLATO**

Si definisce un sistema non isolato (o aperto) se scambia con l'esterno energia e/o materia

## **SISTEMA CHIUSO**

Si definisce un sistema chiuso se scambia con l'esterno energia e non materia (la sua massa è costante).

**Lo scambio di energia può avvenire sotto forma di calore o di lavoro.**

# TERMODINAMICA

(Definizione di gas perfetto)

I gas reali, se molto compressi, i fisici, per semplificare lo studio, ricorrono a quelli che vengono chiamati **modelli**, ovvero a semplificazioni della realtà. Nel nostro caso si servono del “**gas ideale**”, che però conservano ancora le caratteristiche principali e fondamentali del fenomeno naturale.

Questo gas ha alcune caratteristiche particolari:

- ✓ La massa gassosa è costituita da un numero enorme di particelle indistinguibili e, per una stessa specie chimica, identiche.
- ✓ Le particelle del gas sono immaginate come sferette rigide indeformabili e di dimensioni trascurabili (particelle puntiformi).
- ✓ Le particelle si trovano in continuo e disordinato movimento (caos molecolare), sicché tutte le direzioni sono equiprobabili.
- ✓ Le forze di interazione fra le molecole si considerano nulle, quindi fra un urto ed il successivo il moto è rettilineo ed uniforme.
- ✓ Durante il loro moto, in uno spazio in gran parte vuoto, gli urti fra le particelle e le pareti del recipiente e fra le particelle stesse sono perfettamente elastici, per cui l'energia cinetica si conserva.

# TERMODINAMICA

(Definizione di gas perfetto)

Nella realtà non esistono gas di questo tipo, ma gli aeriformi, in determinate condizioni, possono approssimare bene questo modello.

Se il gas reale è sufficientemente rarefatto allora le distanze tra le particelle sono così grandi che le forze di attrazione e repulsione tra le molecole sono pressoché inesistenti.

Le leggi determinate per i gas ideali, descrivono con buone approssimazioni anche le situazioni naturali (gas reali).

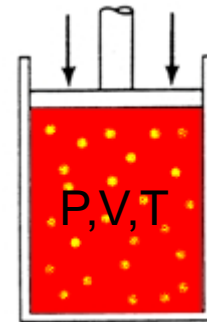
I **gas nobili** sono formati da elementi che non si combinano tra di loro né con altri elementi, il loro comportamento si avvicina molto al gas ideale.

# TERMODINAMICA

(Descrizione del sistema - trasformazione)

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** ( $T$ );



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

Non è possibile, comunque, modificare a piacimento lo stato del gas, in quanto vi sono delle relazioni tra le varie grandezze.

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

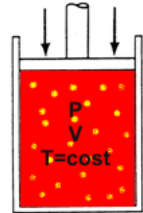


# TERMODINAMICA

(Trasformazioni termodinamiche)

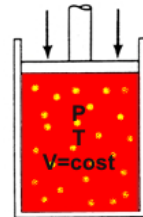
## Trasformazione isoterma (temperatura costante)

Si ottiene immergiamo un cilindro con pistone, per esempio, in un bagno di acqua a temperatura costante, in modo mantenere anche il gas in equilibrio a quella temperatura, comprimendo o espandendo il gas, varia la **pressione e volume**.



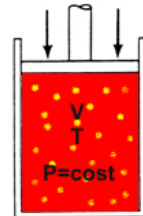
## Trasformazione isocora volume costante

Si ottiene bloccando il pistone in una certa posizione, riscaldando o raffreddando il gas, varia **temperatura e pressione**.



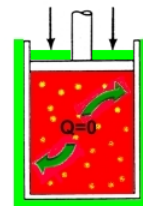
## Trasformazione isobara (pressione costante)

Si ottiene mantenendo libero il pistone di muoversi, fornendo o assorbendo calore dal gas, varia **temperatura e volume**.



## Trasformazione adiabatica (senza scambio di calore con l'esterno)

Si ottiene mettendo il gas in un contenitore con pareti adiabatiche (può scambiare con l'esterno solo lavoro)



# TERMODINAMICA

(Trasformazioni termodinamiche rappresentazione grafica piano P-V)

È utile rappresentare le trasformazioni e i vari stati di un gas in un grafico che riporta in ascissa il volume e in ordinata la pressione, detto per questo **diagramma p-V**.

Le trasformazioni prima considerate si rappresentano quindi facilmente:

- ✓ l'isoterma è un ramo di iperbole equilatera;
- ✓ l'isobara è un segmento orizzontale;
- ✓ l'isocora è un segmento verticale.

Ovviamente queste non sono le sole trasformazioni possibili, perché è possibile qualsiasi percorso nel grafico p-V, purché rispetti la legge di stato. In ogni caso queste tre trasformazioni sono quelle più semplici da descrivere.



# TERMODINAMICA

## La Legge di Boyle

### Trasformazione isoterma (temperatura costante).



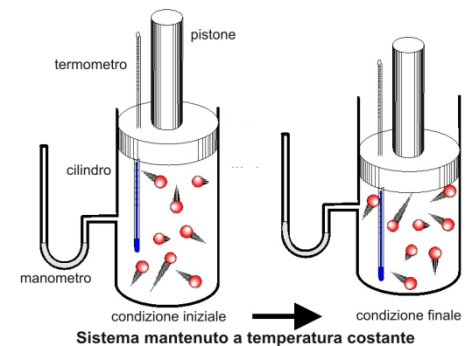
Robert Boyle 1627-1691.

La scoperta è dovuta a Robert Boy che nel 1662 scopre che il volume di un gas varia inversamente proporzionale alla sua pressione (a T costante).

$$V \propto \frac{1}{P}$$

(T,n costanti)

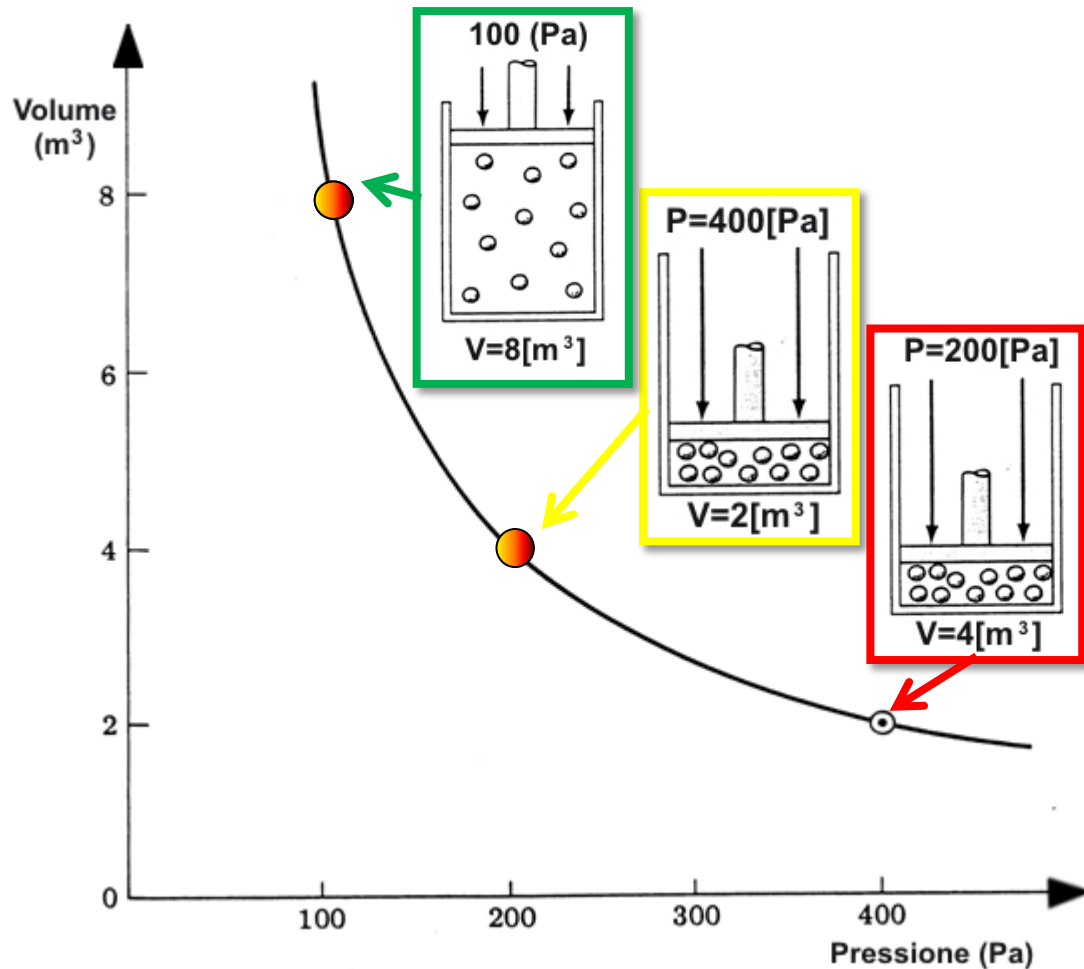
La trasformazione si ottiene sottoponendo una quantità di gas perfetto (numero di mole costante) ad a una variazione di pressione e annotando la relativa variazione di volume, mantenendo costante la **temperatura del sistema costante.**



# TERMODINAMICA

## La Legge di Boyle

Nel piano p-v è riportato un esempio trasformazione isoterma



Fasi:

1. Il gas si trova inizialmente nel punto V=8 m<sup>3</sup> e P=100 Pa
2. Passa nel punto V=2 m<sup>3</sup> e P=400 Pa
3. Passa nel punto V=4 m<sup>3</sup> e P=200 Pa

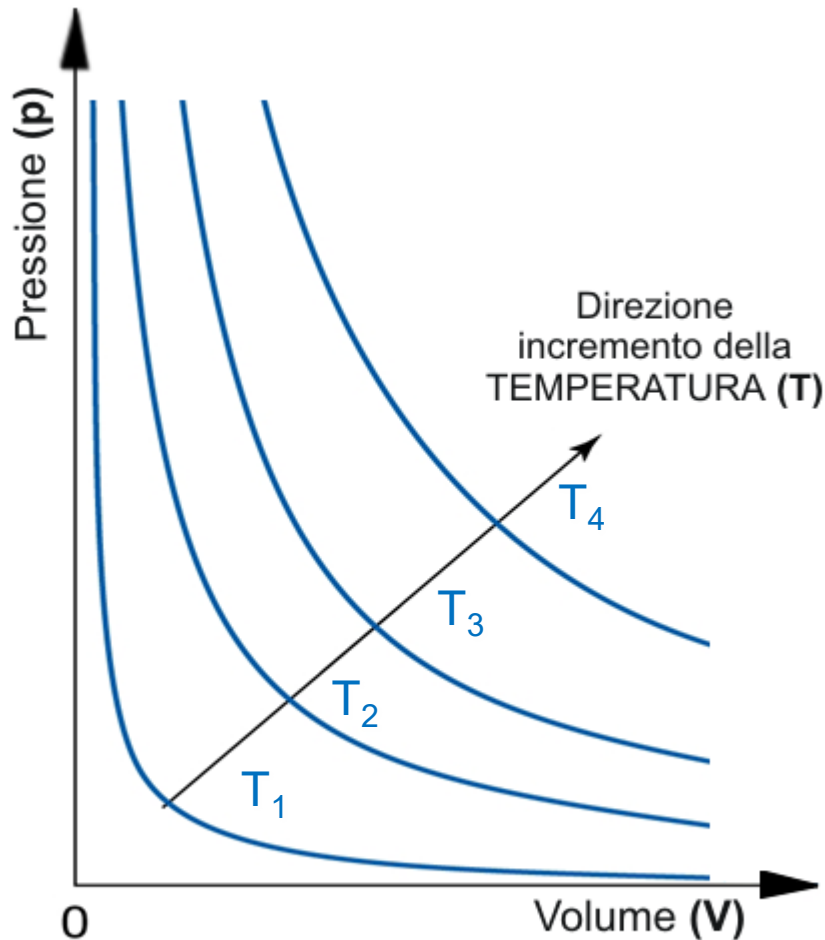
Si deduce che il prodotto tra V e P rimane costante (nel nostro caso 800)

$$P \cdot V = \text{costante}$$

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

# TERMODINAMICA

## La Legge di Boyle



Sul piano **p-v** la trasformazione isotermica è rappresentata da un ramo d'iperbole.

Più la curva è vicina diagonalmente all'origine degli assi più bassa è la temperatura del sistema.

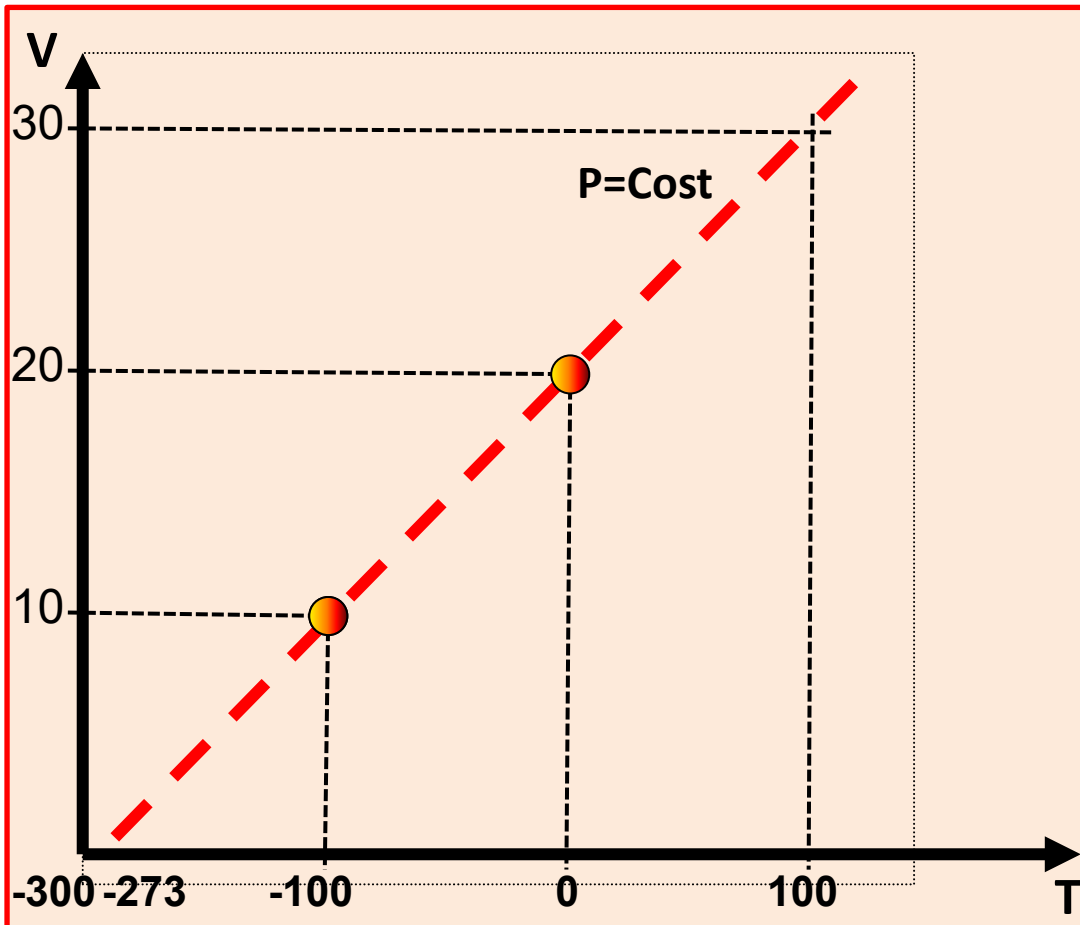
Le quattro isoterme rappresentate nel grafico sono con temperatura:  
 $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$

# TERMODINAMICA

## La legge di Charles-Gay Lussac

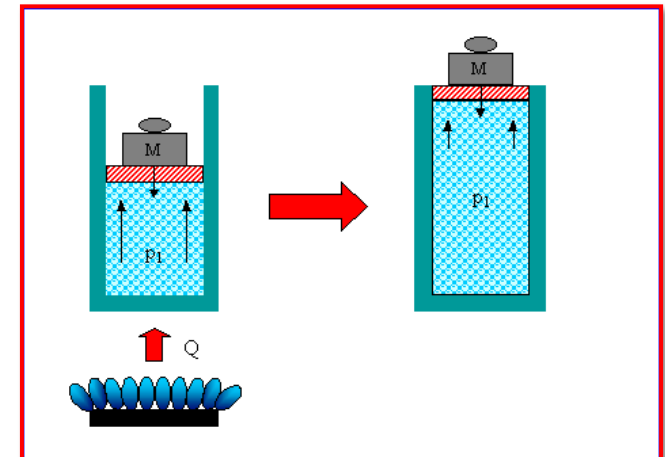


Nel piano p-v è rappresentata una trasformazione isocora  $P = \text{cost.}$



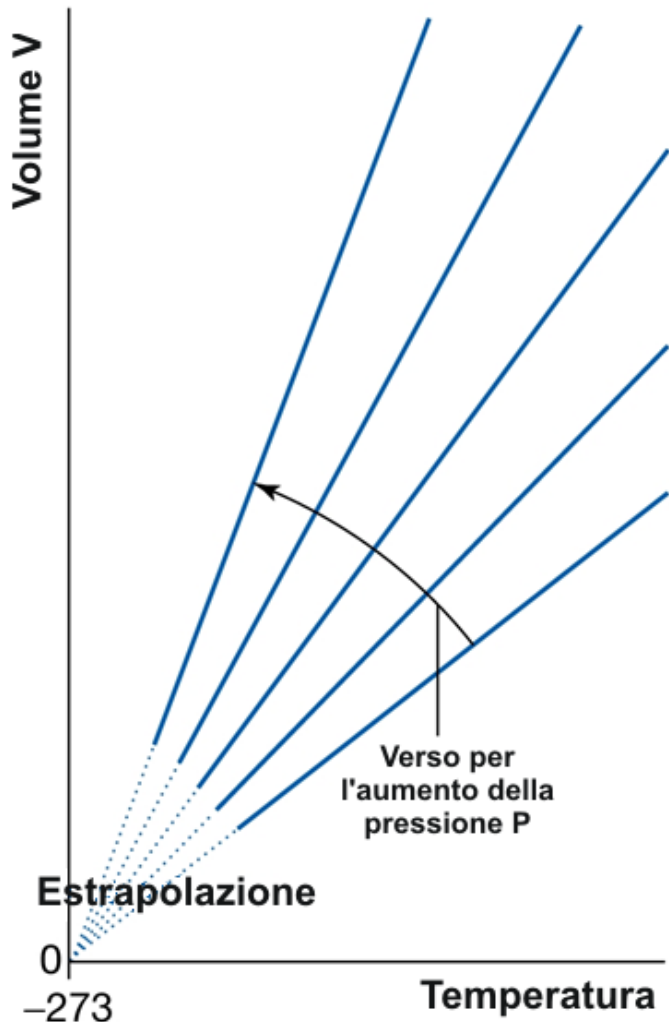
Nelle **ISOCORE** Pressione costante  
V varia linearmente con la temperatura

La trasformazione è stata introdotta da Jacques Charles 1746-1823



# TERMODINAMICA

## La legge di Charles-Gay Lussac



Tutte le rette del grafico rappresentano isocore e per estrapolazione si deduce che il volume a  $T = -273.15 \text{ }^\circ\text{C}$  è zero  $V = 0$

Usando  $-273.15$  come zero "naturale" delle temperature, la legge diventa  
 **$V/T = \text{costante}$**

**$T = -273.15 \text{ [}^\circ\text{C]}$**   
**Zero Assoluto**



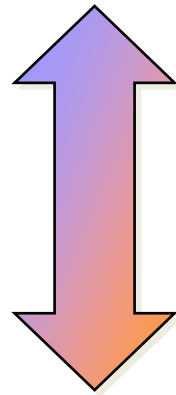
# TERMODINAMICA

## Legge di Avogadro



Amedeo Avogadro 1811

Il volume di un gas, a  $T$  e  $P$  costanti, è direttamente proporzionale al numero di moli del gas.



$$V \propto n \quad (T, p \text{ costanti})$$

Uguali volumi di gas a stessi  $T$  e  $P$ , contengono un egual numero di molecole. Il volume molare e' lo stesso.

# TERMODINAMICA

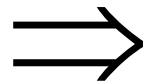
## Equazione di Stato dei Gas Ideali

Riassumendo le leggi precedenti:

- $V \propto 1/P$ ; legge di Boyle
- $V \propto T$ ; legge di Charles – Gay Lussac
- $V \propto n$ ; legge di Avogadro

Possiamo combinare queste relazioni ed ottenere una unica legge:

$$V \propto nT/p$$

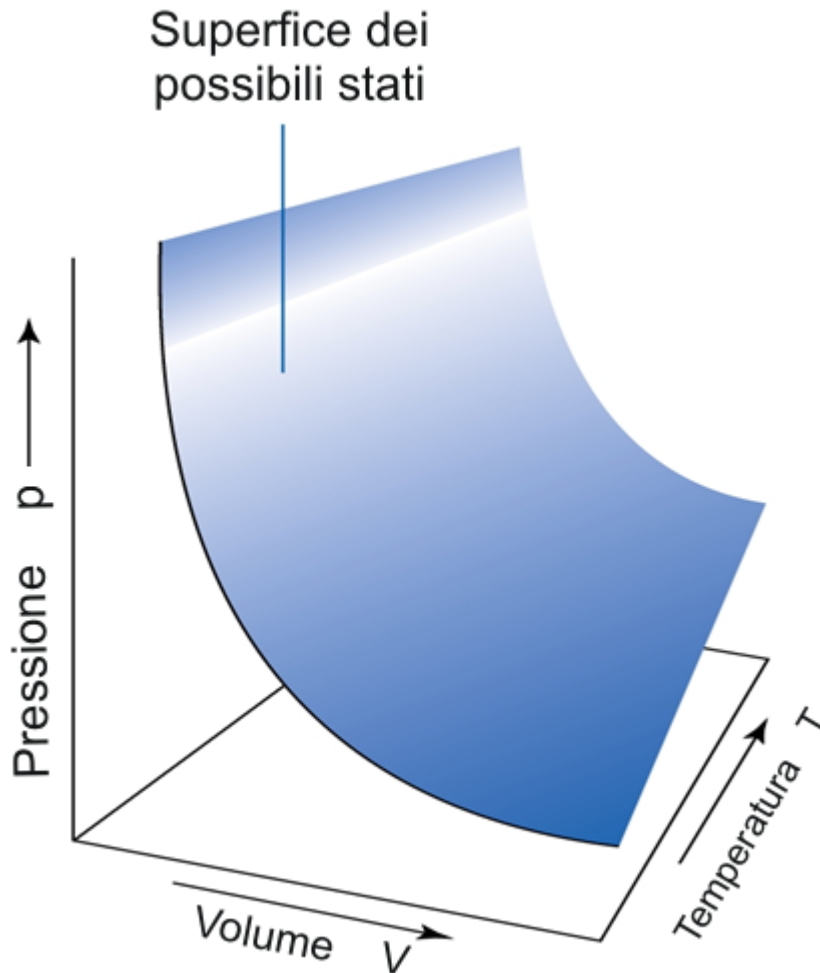


$$pV = nRT$$

**R = Costante universale dei Gas**

# TERMODINAMICA

## Equazione di Stato dei Gas Ideali



Sul grafico tridimensionale è rappresentata con una superficie lo stato della materia in funzione di  $p$ ,  $V$  e  $T$  secondo l'equazione fondamentale di stato dei gas perfetti.

$$pV = nRT$$

# TERMODINAMICA

## Equazione di Stato dei Gas Ideali

**La Costante dei Gas R assume il valore (la primo valore è riportato nel sistema internazionale di misura:**

$$R = 8.314 \text{ [J / mol K]} = 8.314 \text{ [J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$$

$$R = 0.08206 \text{ [L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$$

$$R = 62.36 \text{ [torr L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$$

### Condizioni Ambientali Standard di T e P (SATP)

- Temperatura:  $25 \text{ }^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$
- Pressione:  $1 \text{ bar} = 100'000 \text{ Pa}$
- Il volume molare di un gas e'  $V_m = 24.79 \text{ L} = 24.79 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$

# TERMODINAMICA

## I principi della termodinamica

La termodinamica si basa sull'enunciazione tre principi (in realtà sono quattro in quanto esiste anche il principio zero), ossia:

- ✓ principio zero (1930)
- ✓ primo principio (1842)
- ✓ secondo principio (1824)
- ✓ terzo principio (1906)

# TERMODINAMICA

I principi della termodinamica

## PRINCIPIO ZERO DELLA TERMODINAMICA

Due corpi sono in equilibrio termico se hanno la **stessa temperatura**

**Se un corpo A è in equilibrio con un corpo C e un corpo B è in equilibrio con C A e B sono in equilibrio tra loro.**

Se un termometro indica la stessa temperatura per i corpi C, A e B questi sono in equilibrio termico tra loro, anche se non sono in contatto (riformulazione del Principio zero)

# TERMODINAMICA

I principi della termodinamica

## PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

La variazione di energia interna del gas  $\Delta U$ , il calore  $Q$  fornito al sistema e il lavoro  $L$  ricavato sono legate dalla relazione

$$\Delta U = Q - L$$

Questa è la formulazione del **primo principio della termodinamica**.

ha ***validità universale*** essendo conseguenza del principio di **conservazione dell'energia**.

# TERMODINAMICA

## I principi della termodinamica

### SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

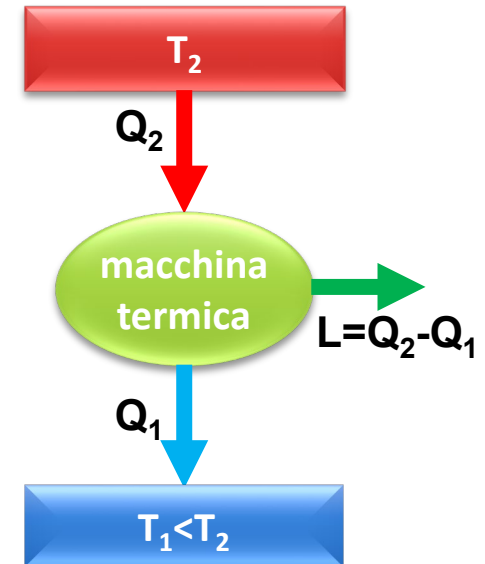
Mentre la trasformazione di lavoro in calore è sempre possibile (per esempio, le forze d'attrito fanno proprio questo), il processo inverso è possibile solo se vengono rispettate alcune condizioni, stabilite dal **secondo principio della termodinamica**, una legge che si può esprimere in modi diversi. I due più noti enunciati di tale principio sono quelli di Kelvin e di Clausius.

#### ENUNCIATO DI KELVIN

È impossibile realizzare una trasformazione il cui *unico* risultato sia quello di convertire in lavoro *tutto* il calore assorbito da una *sola* sorgente.

#### ENUNCIATO DI CLAUDIUS

È impossibile realizzare una trasformazione il cui *unico* risultato sia quello di trasferire calore da un corpo ad un altro avente una temperatura maggiore o uguale a quella del primo.



*I diversi enunciati del secondo principio della termodinamica sono tutti equivalenti tra loro*



# TERMODINAMICA

## I principi della termodinamica

### TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA O PRINCIPIO DI NERNST

**Enunciato I:** È impossibile raggiungere la temperatura dello zero assoluto mediante una qualsiasi sequenza finita di trasformazioni termodinamiche. Questo enunciato viene generalmente chiamato principio di irraggiungibilità dello zero assoluto e corrisponde alla formulazione originaria di Nernst.

**Enunciato II:** Il limite della variazione di entropia di un sistema termodinamico, per qualsiasi trasformazione reversibile tra stati di equilibrio, tende a zero quando la temperatura si approssima allo zero assoluto, indipendentemente dagli altri parametri di stato termodinamici.

# TERMODINAMICA

I principi della termodinamica

## TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA O PRINCIPIO DI NERNST

**Enunciato III:** A volte l'Enunciato II viene espresso facendo riferimento direttamente al valore dell'entropia allo zero assoluto, senza limitarsi a parlare di differenze di entropia, e questo valore viene posto uguale a zero; questo enunciato corrisponde maggiormente a quello originario di **Planck**.

**Enunciato IV:** una sostanza perfettamente cristallina allo zero assoluto (0 K) ha entropia zero.

Per alcuni studiosi il **terzo principio della termodinamica non esiste**, perché non è dimostrabile (**Carathéodory, C. Truesdell**).

# TERMODINAMICA

## I principi della termodinamica e l'entropia

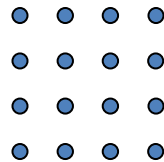
### Entropia

L'entropia  $S$  è una grandezza termodinamica che misura il grado di disordine (o della casualità) di un sistema.

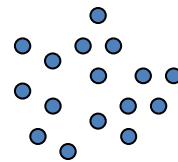
Tale grandezza è una funzione di stato per cui per un dato processo è possibile definire univocamente una variazione di entropia

$$\Delta S = S_f - S_i$$

La variazione di entropia per alcuni processi è qualitativamente intuitiva: ad esempio per un processo di fusione si deve avere  $\Delta S > 0$  poiché il grado di disordine aumenta



Solido cristallino ordinato



Liquido disordinato

$$\Delta S > 0 \rightarrow S_f > S_i$$

Ad esempio per la fusione di 1 mole di  $\text{H}_2\text{O}$  si ha  $\Delta S = 22 \text{ [J/K]}$

segue →

# TERMODINAMICA

## I principi della termodinamica e l'entropia

Da tutte le osservazioni sperimentali su sistemi complessi si deduce che un processo avviene naturalmente come risultato di un aumento complessivo del disordine del sistema: in altre parole vi è una tendenza naturale dei sistemi a mescolarsi e deteriorarsi o, in generale, a dare un aumento del disordine.

Questo concetto è espresso in modo più preciso dal **secondo principio della termodinamica**

**per un processo spontaneo l'entropia totale di un sistema e del suo ambiente (cioè dell'universo) aumenta.**

**Si noti la differenza con il primo principio: l'energia totale rimane costante, mentre l'entropia totale aumenta.**

È più utile esprimere il secondo principio in modo da riferirsi alle proprietà del sistema considerato più che a quelle di tutto l'universo. A tale scopo prendiamo in esame un sistema in cui ha luogo un dato processo e consideriamo lo scambio di calore tra esso e l'ambiente

# TERMODINAMICA

I principi della termodinamica e l'entropia



Sia  $Q_E$  il flusso di calore che entra e  $Q_U$  esce dal sistema verso l'ambiente:

In generale l'entropia accompagna il flusso di calore in quanto tale calore contribuisce a rendere più disordinato il sistema verso cui fluisce.

Se il processo avviene in **condizioni di equilibrio o quasi equilibrio (reversibile)**, si può dimostrare che la variazione di entropia del sistema è data da:

$$\Delta S_{\text{sist}} = \frac{q}{T}$$

# TERMODINAMICA

## I principi della termodinamica ed entropia

### Entropie standard e terzo principio della termodinamica

È possibile definire l'entropia assoluta di una sostanza ad una data temperatura facendo uso del terzo principio della termodinamica, il quale afferma che

**una sostanza perfettamente cristallina allo zero assoluto (0 K) ha entropia zero.**

Ciò è intuitivamente giustificato dal fatto che una sostanza perfettamente cristallina a 0 K è perfettamente ordinata e non presenta moti termici.

Aumentando la temperatura (cioè fornendo calore) le molecole aumentano il loro moto termico e si ha quindi un aumento di  $S$  che assume valori positivi crescenti con la temperatura.

# TERMODINAMICA

Trasformazioni reversibili di un gas perfetto (quadro riassuntivo)

<i>Trasform.</i>	<i>Equazione</i>	$Q$	$L$	$\Delta E_{int}$
<i>Isocora</i>	$V=cost$ $p/T=cost$	$nC_V(T_f - T_i)$	$0$	$nC_V(T_f - T_i)$
<i>Isobara</i>	$p=cost$ $V/T=cost$	$nC_P(T_f - T_i)$	$p(V_f - V_i)$	$nC_V(T_f - T_i)$
<i>Isoterma</i>	$T=cost$ $pV=cost$	$nRT \ln(V_f/V_i)$	$nRT \ln(V_f/V_i)$	$0$
<i>Adiabatica</i>	$pV^\gamma=cost$ $TV^{\gamma-1}=cost$ $p^{1-\gamma}T^\gamma=cost$	$0$	$-nC_V(T_f - T_i)$	$nC_V(T_f - T_i)$

# TERMODINAMICA

Convenzione dei segni per calore e lavoro

Si considerano  
positivi

Il calore entrante dall'ambiente esterno verso il sistema

Il lavoro eseguito dal sistema sull'ambiente esterno

Si considerano  
negativi

Il calore uscente dall'ambiente esterno verso il sistema

Il lavoro eseguito dall'ambiente esterno sul sistema





# TERMODINAMICA

## TRASFORMAZIONI REVERSIBILI E IRREVERSIBILI

Una trasformazione è **reversibile** se :

- passa attraverso una successione di stati di equilibrio termodinamico;
- se può essere ripercorsa in senso inverso in maniera che gli scambi di energia termica e di lavoro siano perfettamente uguali e di segno opposto a quelli della trasformazione diretta.

Una trasformazione è **irreversibile** se non sono soddisfatte le suddette condizioni di reversibilità.

Cause di IRREVERSIBILITA' sono gli ***effetti dissipativi***.

**Le trasformazioni reali sono irreversibili.**

# TERMODINAMICA

## Rendimento delle macchine

In generale abbiamo definito **rendimento** il rapporto tra lavoro utile e lavoro fornito. Nel caso delle macchine termiche è definito come il rapporto tra il **lavoro prodotto** dalla macchina termica e il **calore assorbito** dal motore stesso.

$$\eta = \frac{L}{Q_{ass}}$$

Per un <b>motore automobilistico</b>	$\eta \approx 0,30$	$\eta \approx 30\%$
Per una <b>centrale termoelettrica</b>	$\eta \approx 0,45$	$\eta \approx 45\%$
Per una <b>macchina elettrica statica</b>	$\eta \approx 0,98$	$\eta \approx 98\%$

# TERMODINAMICA

## Lavoro nelle trasformazioni termodinamiche

In questa parte svilupperemo il calcolare il lavoro fatto da un gas durante una fase di:

Espansione



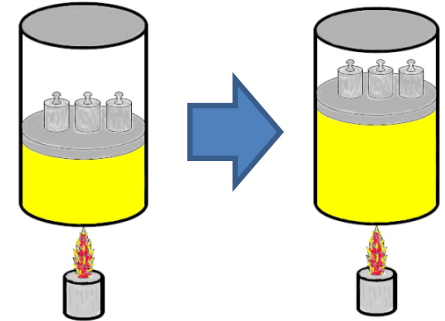
Il gas compie lavoro sull'ambiente

Compressione



L'ambiente compie lavoro sul gas

Consideriamo un sistema termodinamico formato dal gas perfetto contenuto in un cilindro di sezione  $A$  chiuso superiormente da un pistone mobile



1. **Espansione lenta**, tutte le grandezze termodinamiche sono determinate.
2. Non ci sono **attriti** e il pistone è a tenuta perfetta
3. Piccola espansione  $\Delta V$  di modo che si possa considerare  **$P = \text{costante}$**

Il gas esercita una pressione  $P$  su tutte le pareti del recipiente determinando sul pistone una forza  $F = P \cdot S$  ( $S$  superficie di base)

Considerando un'espansione con uno spostamento elementare  $\Delta x$  del pistone il gas compie il lavoro elementare

$$\Delta L = F \cdot \Delta x = P \cdot S \cdot \Delta x = P \cdot \Delta V$$

# TERMODINAMICA

## Lavoro nelle trasformazioni termodinamiche

Il lavoro elementare compiuto dal gas è dunque uguale al prodotto della pressione (costante) per la variazione di volume.

$$\Delta L = P \cdot \Delta V = P_{\text{pressione}} \cdot \Delta V_{\text{volume}}$$

Espansione



$$\Delta V = V_f - V_i > 0 \implies \Delta L = P \Delta V > 0$$



Il gas compie lavoro sull'ambiente

Compressione



$$\Delta V = V_f - V_i < 0 \implies \Delta L = P \Delta V < 0$$

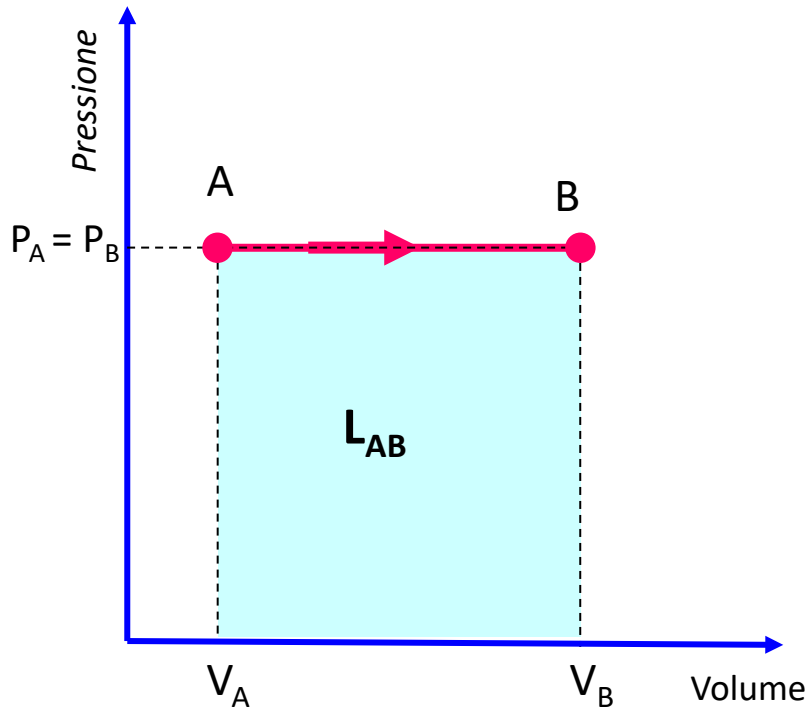


L'ambiente compie lavoro sul gas

# TERMODINAMICA

## Lavoro nella trasformazione **Isobara**

La trasformazione termodinamica avvenendo pressione costante il lavoro è:



Il lavoro della trasformazione è:

$$L_{AB} = P \sum \Delta V_i = P (V_B - V_A) \quad (1)$$

Applicando l'equazione di stato anche in A e B si ha:

$$P \cdot V_A = n \cdot R \cdot T_A$$

$$P \cdot V_B = n \cdot R \cdot T_B$$

Sottraendo la seconda alla prima equazione

$$P \cdot V_B - P \cdot V_A = n \cdot R \cdot T_B - n \cdot R \cdot T_A$$

Ossia:

$$P \cdot (V_B - V_A) = n \cdot R \cdot (T_B - T_A)$$

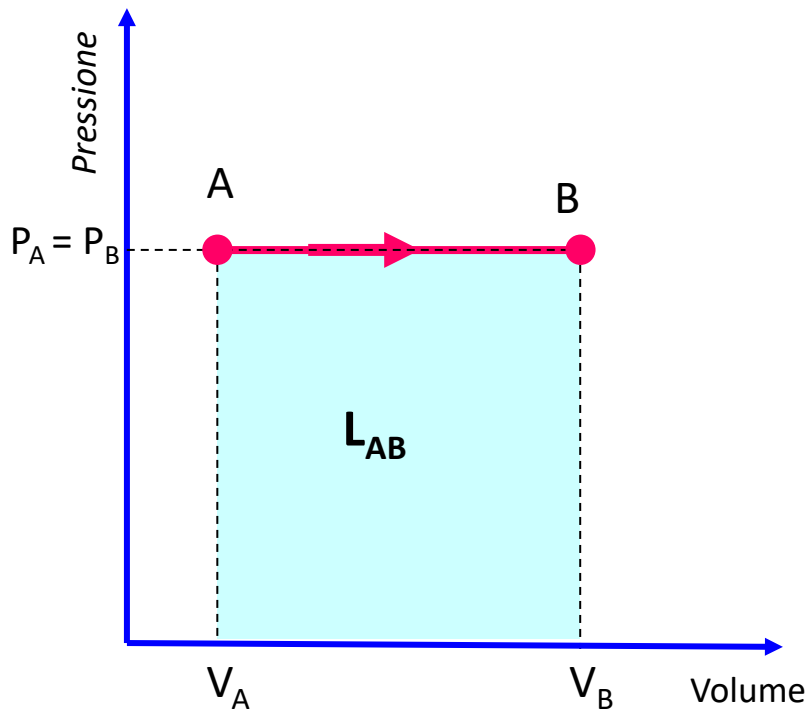
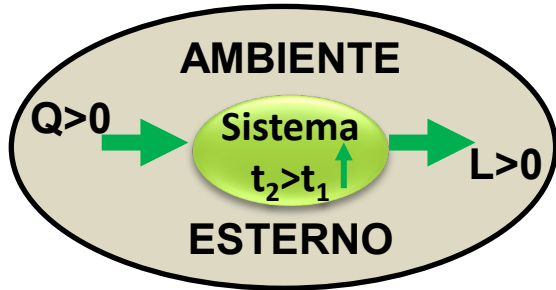
Confrontando con la (1)

$$\text{Segue} \rightarrow L_{AB} = n R (T_B - T_A)$$

**Il lavoro della trasformazione Isobara è uguale all'area del diagramma P V**

# TERMODINAMICA

## Lavoro nella trasformazione **Isobara**



Applicando il 1° principio della Termodinamica all'**Espansione Isobara** si ha:

$$\Delta U = U_B - U_A = Q - L$$

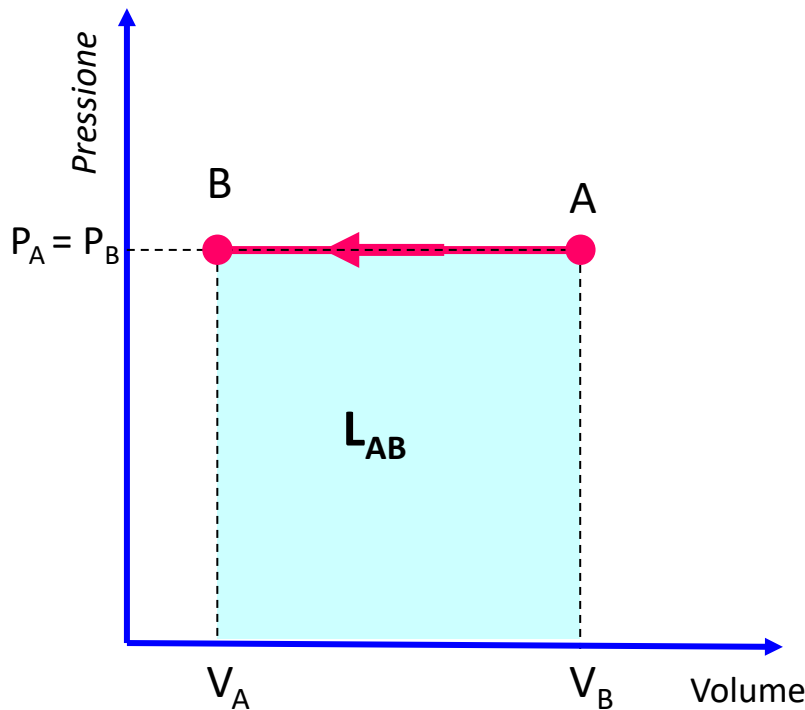
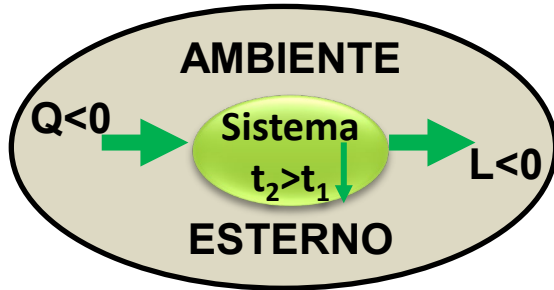
$L > 0$  espansione,  $\Delta U > 0$  la temperatura di B è maggiore di A

$$Q = \Delta U + L > 0$$

Il sistema prende calore dall'ambiente e lo trasforma in parte in energia interna (aumenta la temperatura) e in parte in lavoro fatto sull'ambiente. Il sistema si espande e si riscalda.

# TERMODINAMICA

## Lavoro nella trasformazione **Isobara**



Applicando il 1° principio della Termodinamica alla **Compressione Isobara** si ha:

$$\Delta U = U_B - U_A = Q - L$$

$L < 0$  compressione,  $\Delta U < 0$  la temperatura di B è minore di A.

$$Q = \Delta U + L < 0$$

L'ambiente compie lavoro sul sistema ma questo lavoro non rimane accumulato bensì viene ceduto all'esterno insieme ad una parte dell'energia interna. Il sistema si contrae e si raffredda.

# TERMODINAMICA

## Lavoro nella trasformazione **Isoterma**

Questa trasformazione termodinamica avviene a temperatura ossia:

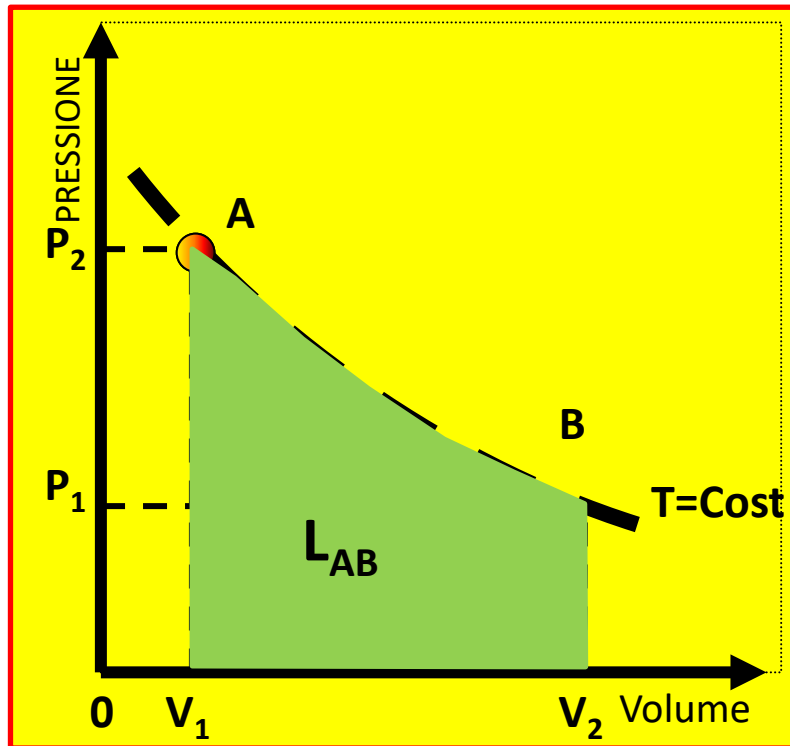
$$PV = nRT_{\text{cost}} = \text{Costante}$$

Il diagramma PV è un ramo di iperbole equilatera.

Il lavoro della trasformazione è:

$$L_{AB} = nRT \ln \frac{V_B}{V_A} = nRT \ln \frac{P_A}{P_B}$$

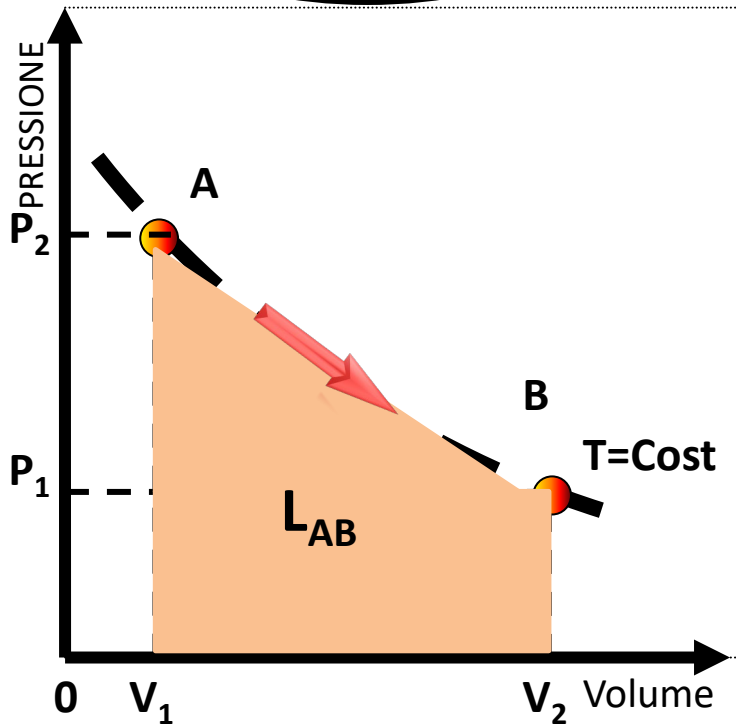
Anche in questo caso **il lavoro della trasformazione è uguale all'area del diagramma P V**





# TERMODINAMICA

## Lavoro nella trasformazione **Isoterma**



Applicando il 1° principio della Termodinamica alla **Espansione Isoterma** si ha:

$$\Delta U = U_B - U_A = Q - L$$

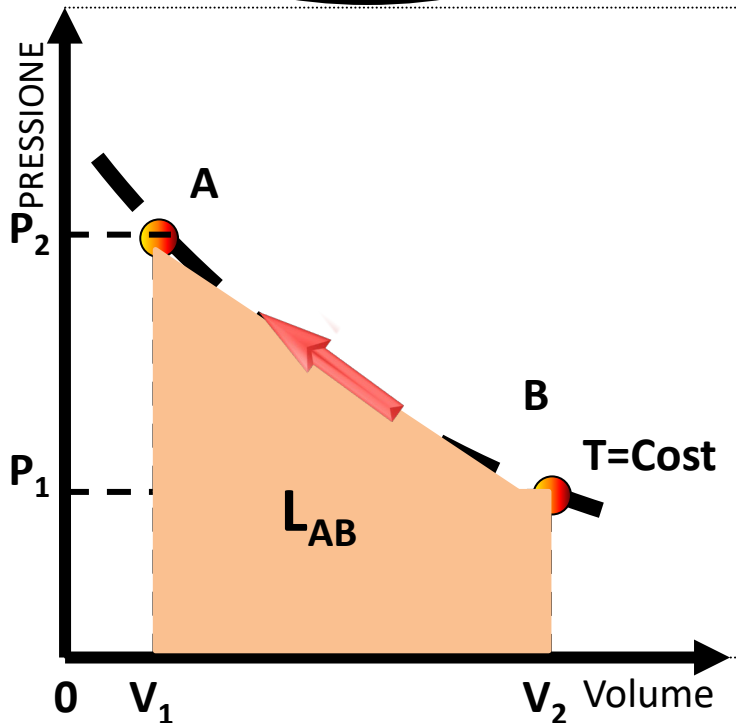
$\Delta U = 0$  la temperatura non cambia, quindi non cambia l'energia interna  
 $L > 0$  espansione

$$Q = \Delta U + L > 0$$

Il sistema prende calore dall'ambiente e lo trasforma completamente in lavoro fatto sull'ambiente.

# TERMODINAMICA

## Lavoro nella trasformazione **Isoterma**



Applicando il 1° principio della Termodinamica alla **Compressione Isoterma** si ha:

$$\Delta U = U_B - U_A = Q - L$$

$\Delta U = 0$  la temperatura non cambia, quindi non cambia l'energia interna  
 $L < 0$  compressione.

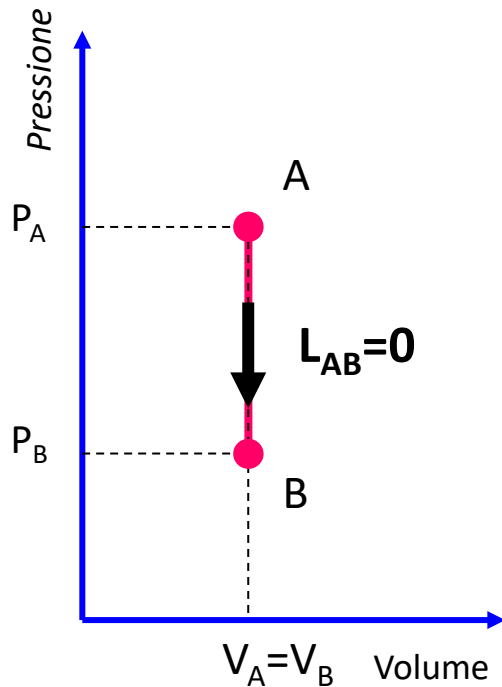
$$Q = \Delta U + L < 0$$

Il sistema riceve energia meccanica dall'ambiente e la cede completamente all'ambiente sotto di forma di calore

# TERMODINAMICA

## Lavoro nella trasformazione **Isocora**

Questa trasformazione termodinamica avviene a Volume costante

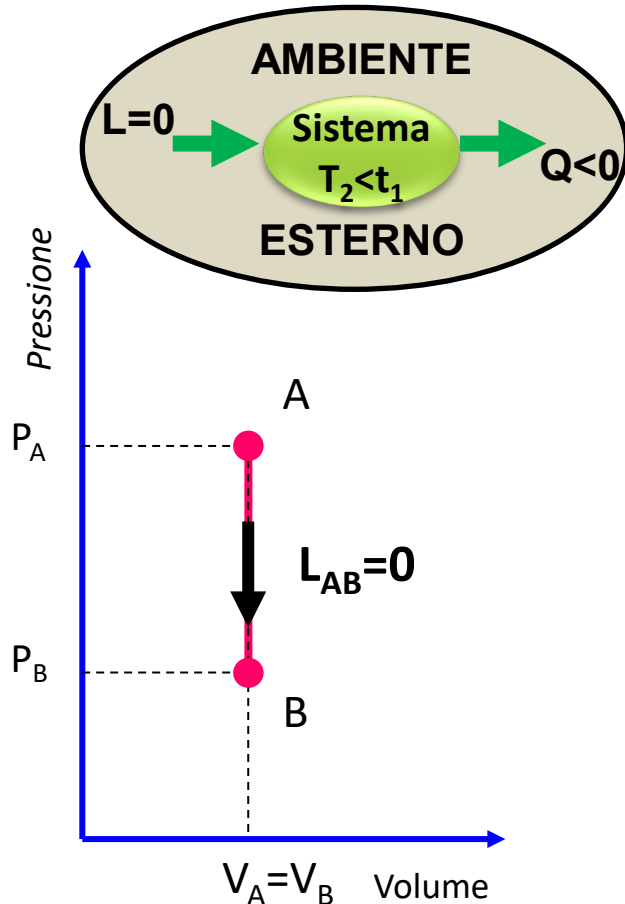


**Il lavoro della trasformazione è sempre ZERO**

$$L_{AB} = \sum P \Delta V = 0$$

# TERMODINAMICA

## Lavoro nella trasformazione **Isocora**



Applicando il 1° principio della Termodinamica **Isocora diminuzione della Pressione** si ha:

$$\Delta U = U_B - U_A = Q - L$$

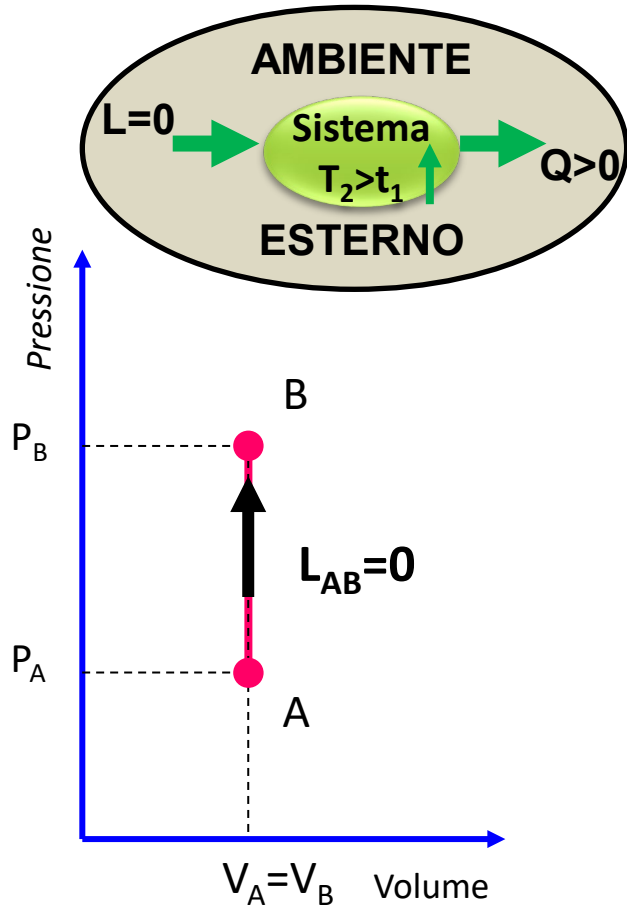
$L = 0$  nessuna variazione di volume,  $\Delta U < 0$  la temperatura di B è minore di A

$$Q = \Delta U < 0$$

Il sistema cede calore all'ambiente e si raffredda con una conseguente diminuzione della pressione.

# TERMODINAMICA

## Lavoro nella trasformazione **Isocora**



Applicando il 1° principio della Termodinamica **Isocora aumento della Pressione** si ha:

$$\Delta U = U_B - U_A = Q - L$$

$L = 0$  nessuna variazione di volume,  $\Delta U > 0$  la temperatura di B è maggiore di A

$$Q = \Delta U > 0$$

Il sistema riceve calore dall'ambiente e si riscalda con un conseguente aumento della pressione.

# TERMODINAMICA

## Lavoro nella trasformazione **Adiabatica**

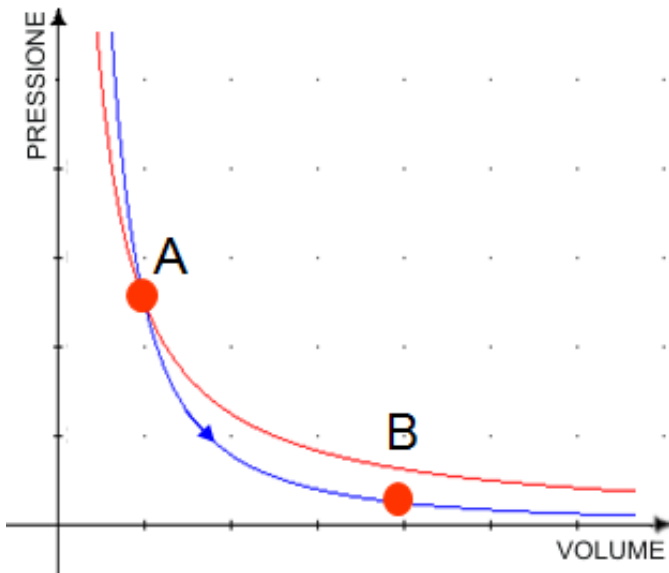
La trasformazione termodinamica **Adiabatica** avviene senza che vi sia scambio di calore con l'esterno

Ciò si ottiene isolando termicamente il gas dall'esterno, questo si può ottenere in:

*termos, contenitore polistirolo vaschetta gelato, ecc. (contenitori isolati).*

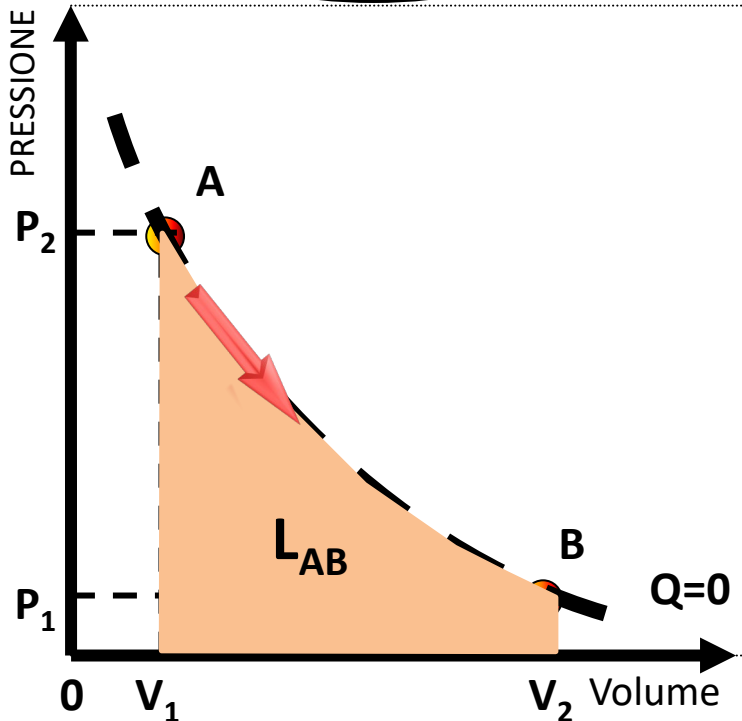
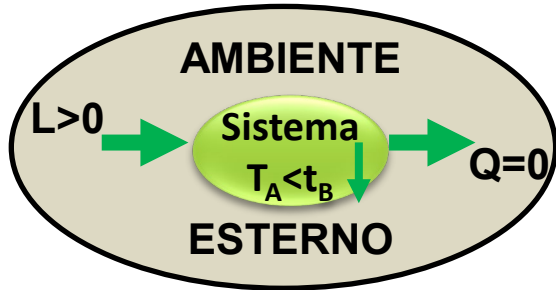
Aumentando o diminuendo bruscamente il volume di un gas si ha una trasformazione irreversibile adiabatica: a causa della rapidità della trasformazione il calore non ha il tempo di fluire all'esterno

**Macchine termiche : Motori diesel e benzina, frigorifero ecc.**



# TERMODINAMICA

## Lavoro nella trasformazione **Adiabatica**



Applicando il 1° principio della Termodinamica **Espansione Adiabatica** si ha:

$$\Delta U = U_B - U_A = Q - L$$

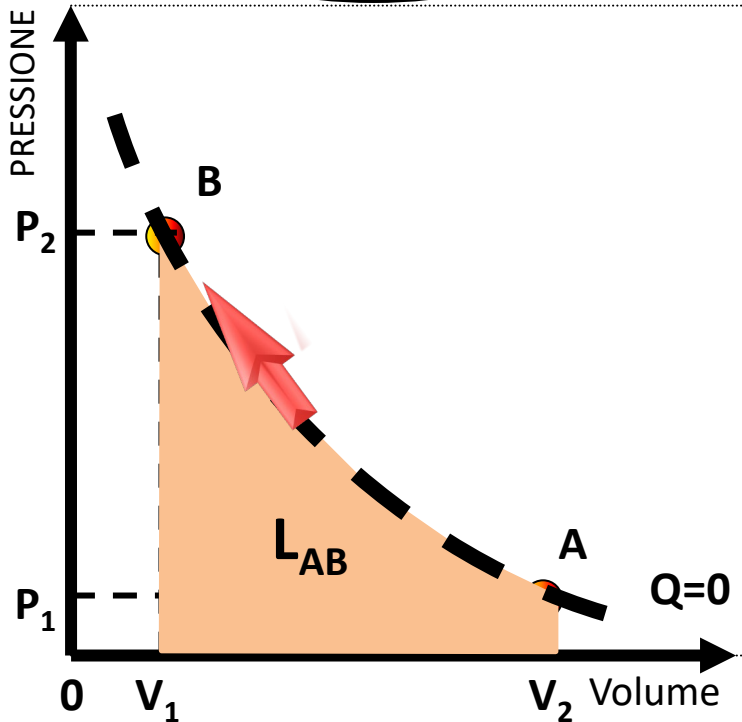
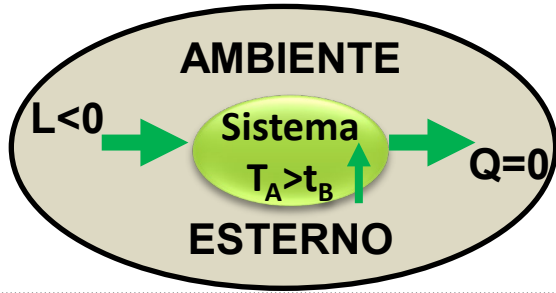
$Q = 0$  non c'è scambio di calore  
 $L_{AB} > 0$  espansione

$$\Delta U = -L < 0$$

**Il sistema compie lavoro a spese dell'energia interna, si espande e si raffredda.**

# TERMODINAMICA

## Lavoro nella trasformazione **Adiabatica**



Applicando il 1° principio della Termodinamica **Compressione Adiabatica** si ha:

$$\Delta U = U_B - U_A = Q - L$$

$Q = 0$  non c'è scambio di calore  
 $L_{AB} < 0$  compressione

$$\Delta U = -L > 0$$

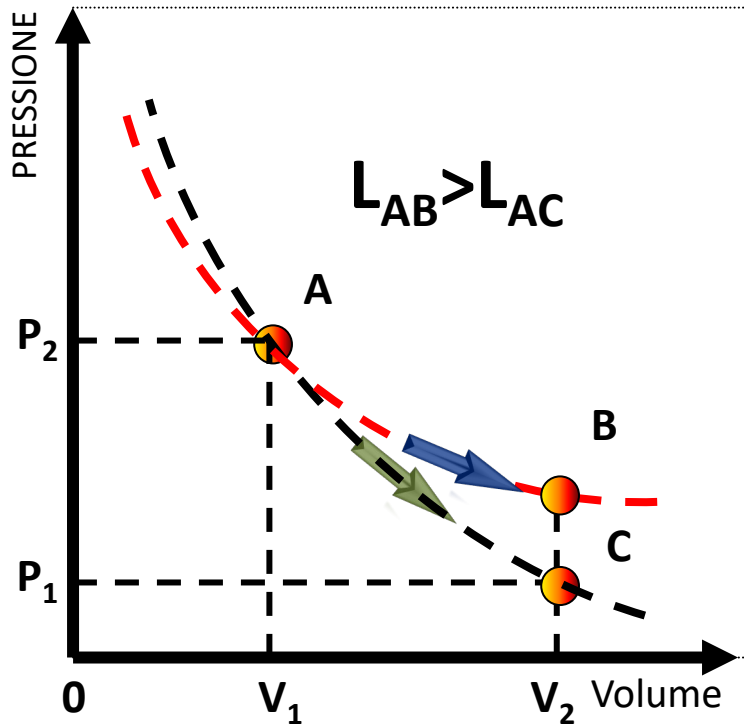
L'energia meccanica che il sistema riceve dall'ambiente determina un aumento della temperatura, il sistema viene compresso e si riscalda.



# TERMODINAMICA

## Lavoro nella trasformazione **Adiabatica**

Il diagramma di un'adiabatica è una curva decrescente con pendenza maggiore (*in modulo*) dell'isoterma passante per uno stesso stato A.



L'equazione dell'adiabatica è dovuta a **Poisson**

$$PV^\gamma = \text{costante}$$

Dove  $\gamma = \mathbf{c_p/c_v}$  rapporto tra i calori specifici a pressione e a volume costante

**Gas monoatomici**  $\gamma = 5/3$

**Gas biatomici**  $\gamma = 7/5$

# TERMODINAMICA

## Lavoro nella trasformazione **Adiabatica**

Il lavoro della trasformazione è dato da:

$$L = mc_v(T_A - T_B) = \frac{P_B V_B - P_A V_A}{1 - \gamma}$$

Altre espressioni dell'equazione dell'adiabatica:

$$P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma = \text{cost}$$

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1} = \text{cost}$$

$$T_A P_A^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_B P_B^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{cost}$$

# TERMODINAMICA

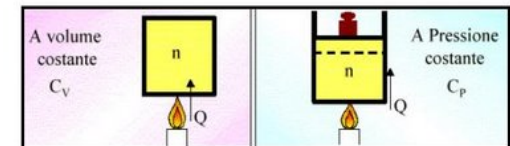
## Calori specifici di un gas ideale

Uno degli effetti che si ottengono quando si fornisce calore ad un corpo è un aumento della sua temperatura.

L'aumento di temperatura non è lo stesso per tutti i corpi ma dipende dalle caratteristiche della sostanza ed è espresso mediante un parametro detto Calore specifico caratteristico di ogni sostanza.

Come sappiamo il **Calore Specifico** è la quantità di calore che occorre fornire ad 1 kg di una sostanza per aumentare di 1° C la sua temperatura.

$$c = \frac{Q}{m \cdot \Delta T}$$



Nel caso di un gas è necessario specificare se il calore è fornito a volume costante o a pressione costante, definendo i rispettivi calori specifici  $c_V$  e  $c_P$ . Si definisce inoltre:  $\gamma = c_P/c_V > 1$  perché  $c_P > c_V$ .

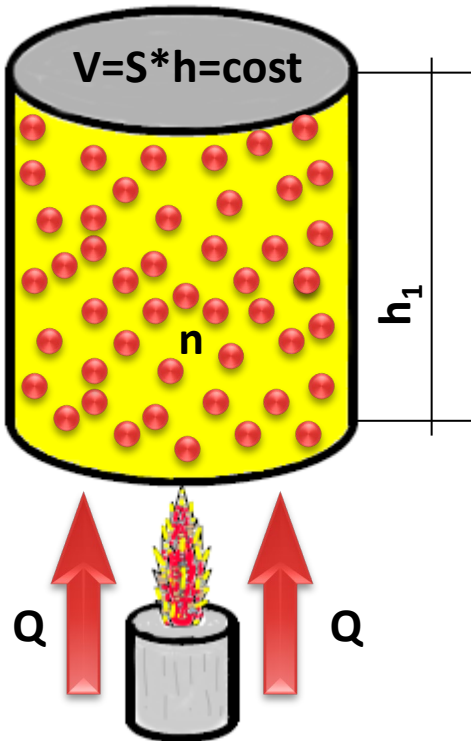
Nel caso di gas perfetti monoatomici,  $\gamma = 5/3$ , nel caso di gas perfetti biatomici,  $\gamma = 7/5$ .

Il calore scambiato da un sistema durante una trasformazione *dipende dal tipo di trasformazione*.

# TERMODINAMICA

## Calore specifico Volume Costante

Volume  
Costante  $C_V$



Nella trasformazione **isocora** si mantiene il volume costante e si fornisce calore dall'esterno né consegue un aumento sia la temperatura sia la sua pressione del gas ossia l'energia interna .

$$Q_V = \Delta U.$$

$$Q_V = m \cdot c_V \cdot \Delta T$$

$c_V$  = calore specifico a volume costante

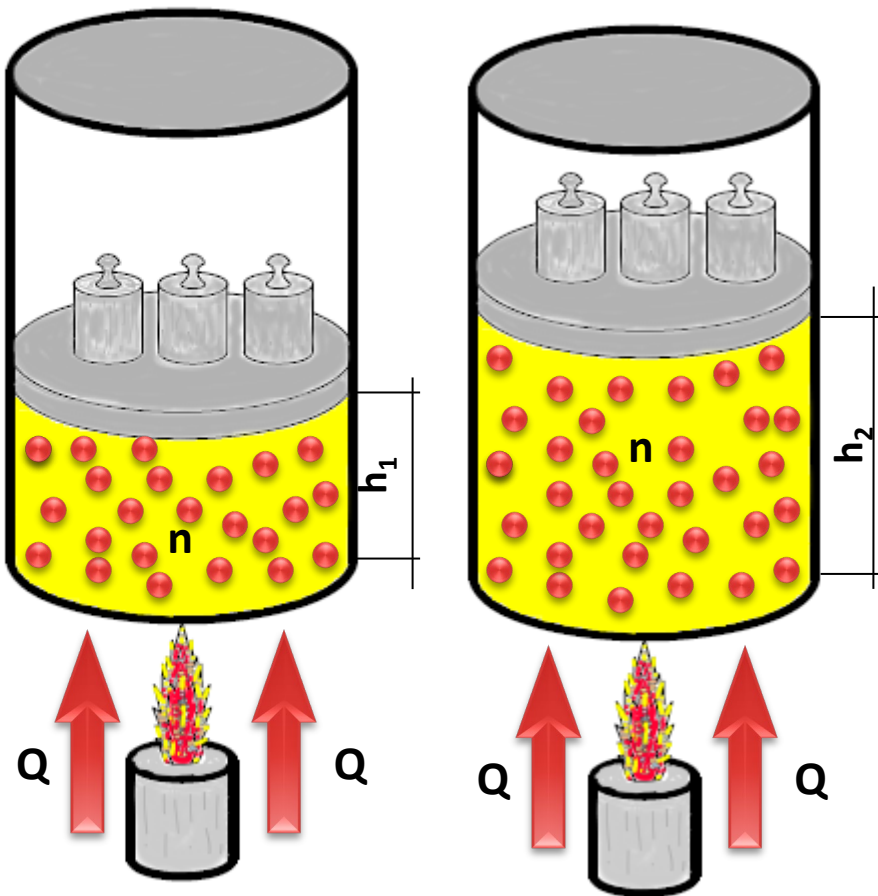
$C_V = M c_V$  calore specifico molare (di 1 mol) a volume costante

$$Q_V = m \cdot c_V \cdot \Delta T = n \cdot M \cdot c_V \cdot \Delta T = n \cdot C_V \cdot \Delta T$$

# TERMODINAMICA

## Calore specifico Pressione Costante

Pressione Costante  $C_p$



Si tratta di una trasformazione isobara, il calore fornito **augmenta** l'energia interna quindi **la temperatura** del gas. Determina un'espansione e quindi il **sistema compie lavoro**.

$Q_p$  (calore al sistema)

$\Delta U > 0$  (energia interna del sistema)

$\Delta T > 0$  (variaz. di temp. positiva)

$V_1 = S \cdot h_1$      $V_2 = S \cdot h_2$      $\Delta V = V_2 - V_1$

$\Delta V > 0$  (variaz. di volume positivo)

$L > 0$  (lavoro positivo)

# TERMODINAMICA

## Calore specifico Pressione Costante

Solo una parte del calore fornito produce un aumento di temperatura; quindi a parità di aumento di temperatura sarà necessaria una quantità di calore maggiore.

$$Q_P = m \cdot c_P \cdot \Delta T = n \cdot C_P \cdot \Delta T$$

$c_p$  = calore specifico a pressione costante

$C_p = M c_p$  calore specifico molare (di 1 mol) a pressione costante

A parità di incremento di temperatura tra volume e pressione costante si ha:

$$Q_P > Q_V \Rightarrow \frac{Q_P}{Q_V} > 1 \Rightarrow \frac{nC_P\Delta T}{nC_V\Delta T} > 1 \Rightarrow \frac{C_P}{C_V} > 1 \Rightarrow C_P > C_V$$

# TERMODINAMICA

## Calori specifici Pressione Costante e Volume Costante

Come precedentemente visto si ha per:

Il calore specifico a pressione costante  $C_p$  è:

- $C_p = (5/2) \times R = 0,0208 \text{ [J/Kmole}\cdot\text{K]}$  per un gas monoatomico
- $C_p = (7/2) \times R = 0,0291 \text{ [J/Kmole}\cdot\text{K]}$  per un gas biatomico senza vibrazioni del legame

Il calore specifico a volume costante  $C_v$ , tenuto conto che  $C_v = C_p - R$ , è:

- $C_v = 1.5 \times R = 0,0125 \text{ [J/Kmole}\cdot\text{K]}$  per un gas monoatomico
- $C_v = 2.5 \times R = 0,0208 \text{ [J/Kmole}\cdot\text{K]}$  per un gas biatomico senza vibrazioni del legame

Gas perfetto monoatomico il rapporto è  $K = C_p/C_v = 1.666$

Gas perfetto biatomico il rapporto è  $K = C_p/C_v = 1,4$

La costante universale dei gas è:  $R = 8,3176 \text{ [J/Kmole}\cdot\text{K]}$

# TERMODINAMICA

## Calori specifici Pressione Costante e Volume Costante

Partendo dalle considerazioni teoriche generali i valori dei calori specifici in [J/mol• K] sono:

Sostanza	$C_v$	$C_p$	$\gamma = C_p/C_v$
Gas monoatomico	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{5}{3}$
Gas biatomico	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$\frac{7}{5}$
Gas poliatomico	$\frac{7}{2}R$	$\frac{9}{2}R$	$\frac{9}{7}$

Valori sperimentali dei Calori specifici di alcuni gas espressi in [J/mol• K]

Sostanza	$C_v$	$C_p$
<b>Gas monoatomici</b>		
Elio	12,47	20,08
Argo	12,47	20,82
<b>Gas biatomici</b>		
Idrogeno	20,42	28,75
Ossigeno	20,76	29,09
azoto	20,36	28,5
monossido azoto	20,88	29,23
<b>Gas poliatomici</b>		
Anidrire carbonica	28,46	39,96
Ammonieca	27,84	36,81