

Meccanica dei Sistemi e Termodinamica

modulo di: **Termodinamica**

Corsi di Laurea in: Fisica e Astrofisica, Tecnologie Fisiche Innovative

Lezioni (docente: Savrié Mauro)

lunedì : 10:30-12:30 **aula G10**

martedì : 14:30-16:30 **aula G10**

Esercitazioni (docente:M.Stancari)

giovedì : 10:30-12:30 **aula G10**

Le copie delle presenti trasparenze saranno disponibili in rete all' indirizzo:

www.fe.infn.it/~savrie

.....cercare...ma occhio agli errori

obbligo di registrazione on-line

Inizio lezioni: 02 aprile 2007

Fine lezioni: 15 giugno 2007

ricevimento studenti:

venerdì 14:30-18:30 su appuntamento

- prova scritta:	esito positivo:	$p \geq 18/30$
(valida 1 A.A.)	sconsigliato:	$15/30 \leq p < 18/30$
	non ammesso:	$p < 15/30$
- prova orale :	esito positivo:	$p \geq 18/30$

Principali Argomenti Trattati:

- calore e temperatura
- primo principio della termodinamica
- trasmissione del calore
- secondo principio della termodinamica
- funzioni termodinamiche: energia interna, entalpia, energia libera di Gibbs, energia libera di Helmotz, transizioni di fase
- cenni di teoria ceinetica dei gas

Testi consigliati:

- 1) Mazzoldi, Nigro, Voci:
FISICA (1° vol.) ed. EdiSES Napoli
- 2) Mencuccini, Silvestrini:
Fisica I Meccanica Termodinamica ed. Liguori
- 3) H.C. Ohanian:
FISICA (1° e 2° vol.) ed. Zanichelli Bologna
- 4) Borgia, Grilli
FISICA Meccanica Termodinamica ed. C.I.S.U. Roma

CALENDARIO ESAMI ANNO ACCADEMICO 2006-2007
 CORSO DI LAUREA IN **FISICA ED ASTROFISICA** _ *Riforma (trimestri)*
 CORSO DI LAUREA IN **Tecnologie Fisiche Innovative**_ *Riforma (trimestri)*

MATERIA DI INSEGNAMENTO: meccanica dei sistemi e termodinamica

PRIMA SESSIONE			
<i>Dal 2 dicembre 2006 al 5 gennaio 2007</i>			
<i>Scritto</i>		<i>Orale</i>	
<i>Giorno</i>	<i>Ora</i>	<i>Giorno</i>	<i>Ora</i>
4 dicembre	9:00	6 dicembre	9:00
		20 dicembre	9:00
SECONDA SESSIONE			
<i>Dal 20 marzo 2006 al 31 aprile 2006</i>			
<i>Scritto</i>		<i>Orale</i>	
<i>Giorno</i>	<i>Ora</i>	<i>Giorno</i>	<i>Ora</i>
19 marzo	9:00	21 marzo	9:00
26 marzo	9:00	28 marzo	9:00
TERZA SESSIONE			
<i>Dal 16 giugno 2006 al 29 luglio 2006</i>			
<i>Scritto</i>		<i>Orale</i>	
<i>Giorno</i>	<i>Ora</i>	<i>Giorno</i>	<i>Ora</i>
18 giugno	9:00	20 giugno	9:00
2 luglio	9:00	4 luglio	9:00

QUARTA SESSIONE <i>Dal 1 settembre 2007 a inizio lezioni a.a. 2007/08</i>			
<i>Scritto</i>		<i>Orale</i>	
<i>Giorno</i>	<i>Ora</i>	<i>Giorno</i>	<i>Ora</i>
17 settembre	9:00	19 settembre	9:00

COMMISSIONE GIUDICATRICE

Professore ufficiale della materia: Prof. Savrié Mauro

Secondo membro: Dr. Michelle Stancari,

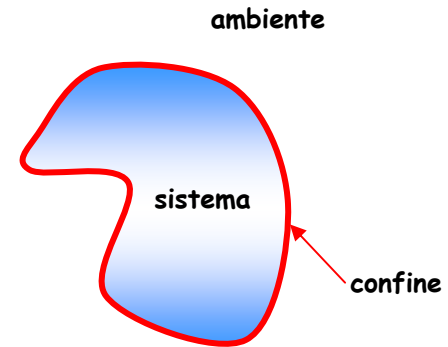
*SUPPLENTI: Dr. Ricci Barbara Prof. Zini Grazia, Prof. Luppi
Eleonora, Dr. Baldini Wander, Dr. Michele Marziani*

IL PRESIDENTE DELLA COMMISSIONE D'ESAME

Prof. Savrié Mauro

Descrizione dei fenomeni fisici:

- individualizzazione del **sistema**
- definizione dell' **ambiente**
- definizione del **confine (contorno)**
- descrizione delle interazioni tramite la definizione di **grandezze fisiche** opportune



Due grandi criteri generali:

- **Macroscopico:** basato sulla misura sperimentale di grandezze fisiche legate ai nostri sensi → TERMODINAMICA: 3 "variabili"
- **Microscopico:** basato sulla descrizione del comportamento dei singoli costituenti elementari sulla misura di grandezze tipiche di atomi e molecole: masse, velocità, momenti angolari... (1mole: $6.626 \cdot 10^{23}$ molecole = n. di Avogadro) → MECCANICA STATISTICA → spazio delle fasi → C.Huygens

Il primo: usa grandezze che sono in genere valori mediati su proprietà del secondo

Il secondo: deve portare ad un' interpretazione delle grandezze del primo. Richiede specifiche assunzioni sulla struttura della materia, definizione di nuove grandezze non direttamente percettibili e la cui misura non è diretta

Nella Meccanica:

- il sistema viene descritto dalla caratterizzazione dello **stato di moto** delle sue parti :posizione e la velocità in funzione del tempo, energia cin. e pot.(esterne!)

Nella Termodinamica:

- descrizione di un sistema mediante le **proprietà** che identificano **lo stato interno** (energia interna → non meccanica) del sistema stesso e le sue **trasformazioni**. Manca la dipendenza dal tempo

Come nella Meccanica:

- e' importante definire il **sistema** in relazione all' **ambiente esterno**
- si usa una descrizione **macroscopica** del sistema mediante parametri macroscopici che ne individuano lo stato termodinamico: **variabili di stato (o termodinamiche)**

Variabili di Stato (coordinate termodinamiche):

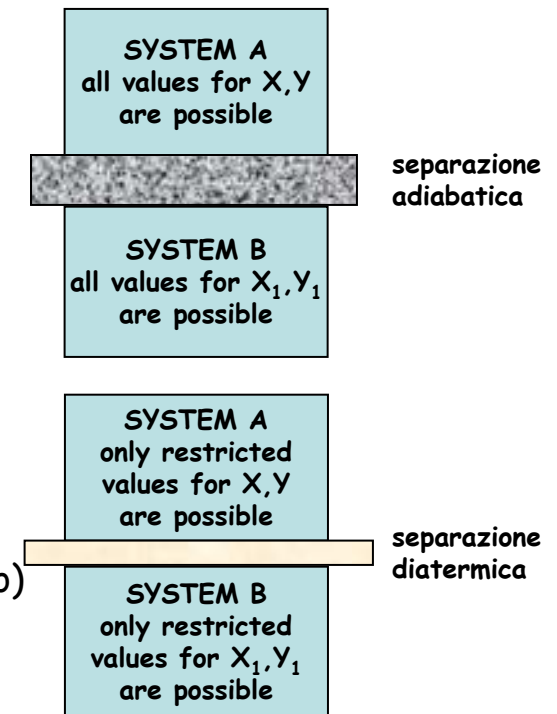
- sono valori medi di grandezze microscopiche:non comportano nessuna ipotesi sulla struttura della materia, direttamente misurabili, ne bastano poche
- esempio: pressione, volume, temperatura, resistenza elettrica, concentrazione, densità, lunghezza, composizione chimica.....
- possono essere:
 - **Intensive** (pressione, temperatura, densità..)
 - **Extensive** (massa, volume, energia interna....) ma 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→ **energia latente**

Alcune definizioni

- **Sistema termodinamico**: sistema macroscopico descritto da variabili di stato
- **Sistema chiuso**: che non scambia materia con l'ambiente
- **Sistema Isolato**: che non scambia ne' energia ne' materia con l'ambiente
- **Sorgenti**: porzioni dell' ambiente con cui il sistema scambia energia
- **Stato stazionario**: 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)
- **Sistemi in contatto termico**: separati da pareti da pareti diatermiche
- **Pareti diatermiche**: caso complementare del precedente (conduttore perfetto)



esempio: La Terra e' un sistema chiuso (meteoriti?); il sistema Solare puo' essere considerato un sistema isolato (Raggi Cosmici e rad. E.M.)

N.B.

1. lo stato di un sistema fisico e' noto quando lo siano i valori dei parametri di stato in ogni punto del sistema stesso.
2. tratteremo solo sistemi a massa e composizione costante (sostanze omogenee) per i quali 2 coordinate termodinamiche sono sufficienti

Equilibrio Termodinamico

- Solo in questo caso si può parlare di variabili di stato che

- sono stazionarie
- quelle intensive sono uniformi

- Si parla di equilibrio termodinamico SSSe:

- **equilibrio meccanico:**

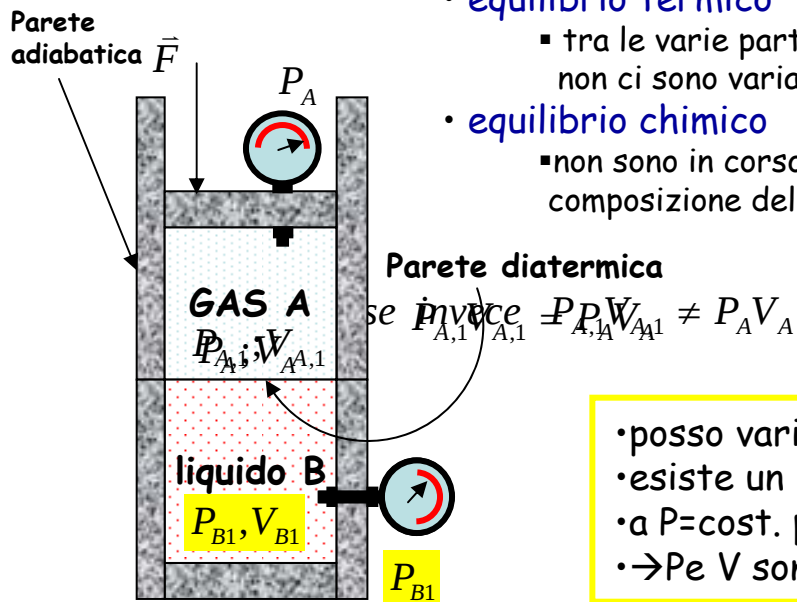
- equilibrio delle forze tra sistema ed ambiente: cilindro con gas e pistone
- l'equilibrio è definito dai valori di: P, V, T

- **equilibrio termico**

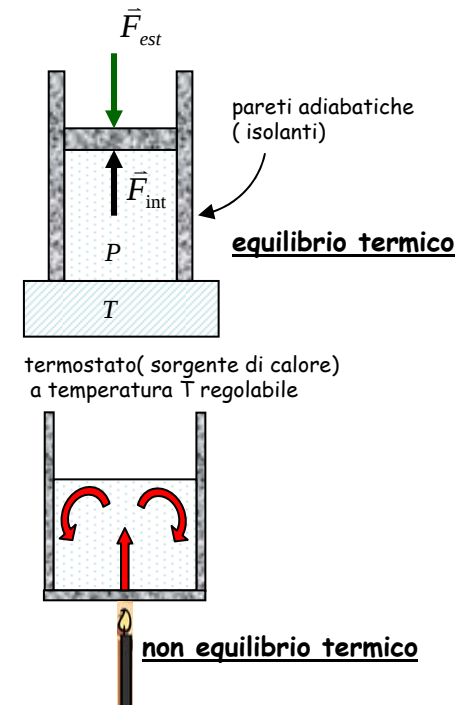
- tra le varie parti del sistema e tra questo e l'ambiente non ci sono variazioni di densità e moti convettivi

- **equilibrio chimico**

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



- posso variare a piacere la pressione ed il volume
- esiste un numero infinito di valori di P e V per l'equilibrio
- a $P = \text{cost.}$ posso variare a piacere il volume
- $\rightarrow P$ e V sono coordinate indipendenti

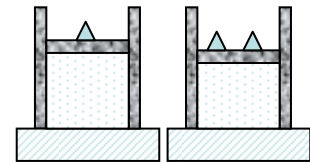


- Esiste un **parametro T** (temperatura) tale che all'equilibrio $T = T_A = T_B = T = T(p, V)$
- la Temperatura garantisce l'equilibrio termico tra due (o più) sistemi
- la pressione o il volume (proprietà termometriche) misurano la temperatura!!!
- Un sistema termodinamico, se isolato per un tempo sufficiente, raggiunge sempre uno stato di equilibrio termodinamico

Sistemi non in equilibrio Termodinamico

- Quando i parametri di stato cambiano → trasformazioni termodinamiche
 - **tra stati di equilibrio**: il sistema non può essere isolato! Non ci si occupa di ciò che accade nel corso della trasformazione
 - **trasformazioni cicliche**
 - **trasformazioni quasi statiche**

nelle quali il sistema passa attraverso stati di equilibrio solamente (schematizzazione teorica!!)



- Due grandi categorie:
 - **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
 - **irreversibili**: non passano attraverso stati di successivo equilibrio e/o presentano fenomeni dissipativi

Possiamo ancora avere:

- Trasformazioni spontanee
 - sistemi non isolati
 - sistemi isolati ma lontani dall'equilibrio
 - non sono quasi-statiche

Equilibrio Termico

- Possiamo partire sfruttando la nostra sensibilità (che però non è "imparziale") alle sensazioni di **caldo** e **freddo**
- associamo alla sensazione una nuova grandezza fisica: Temperatura
- definiamo il "contatto termico":

due corpi originanti sensazioni termiche differenti se lasciati in contatto (termico) per un tempo sufficientemente lungo alla fine produrranno la stessa sensazione termica: **equilibrio termico**

- si può verificare l' equilibrio termico mettendoli in contatto termico con un terzo: **termometro**

principio "zero" della Termodinamica:

se I sistemi A e B sono in equilibrio termico con un terzo corpo (il termometro) allora lo sono anche tra loro.

non è, come si potrebbe pensare, evidente:

1. conoscenza tra persone
2. attrazione tra ferro e calamita

enunciato alternativo del principio "zero" della Termodinamica :

esiste una grandezza scalare, la temperatura, tale che l' equaglianza della temperatura è C.N.S. per l' equilibrio termico

Temperatura e termometri

I termometri sfruttano la variabilità di certe grandezze fisiche con la temperatura come:

- lunghezza (di una sbarra)
- superficie
- volume (liquidi, gas a pressione costante)
- pressione
- densità
- resistenza elettrica di un filo conduttore
- il colore di un filamento incandescente.....

e con ognuna si può realizzare una **scala** di temperature.

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

è quindi
necessaria

Scala universale(assoluta) di temperatura

Scegliamo una sostanza termometrica ed proprietà termometrica X ed un' **arbitraria** relazione funzionale (la più semplice)

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

a = costante da determinare sperimentalmente mediante un "punto fisso" al quale tutti i termometri indicano la stessa temperatura.

Punto triplo dell' acqua

Coesistenza di vapore, ghiaccio e liquido. E' possibile solo a $P=4,58\text{mmHg}$ e gli è attribuita **arbitrariamente** la temperatura di $273,16\text{ K}$.

Allora, per qualunque termometro: $\frac{T(X)}{T(X_{tr})} = \frac{X}{X_{tr}}$

in gradi Kelvin $\leftarrow T(X) = 273.16 \frac{X}{X_{tr}}$

$$T(X_{tr}) = 273.16\text{K}$$

per definizione e per
tutti i termometri

Termometro a colonna di liquido	$T(l) = 273.16 \frac{l}{l_{tr}}$
Termometro a gas a pressione costante	$T(V) = 273.16 \frac{V}{V_{tr}}$
Termometro a gas a volume costante	$T(P) = 273.16 \frac{P}{P_{tr}}$
Termometro a resistenza elettrica	$T(R) = 273.16 \frac{R}{R_{tr}}$

esempio

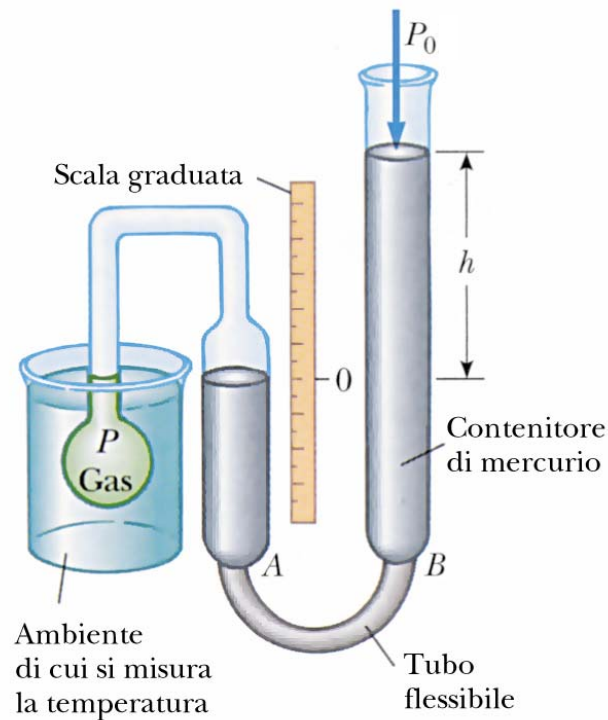
un termometro a resistenza di platino ha un valore di resistenza $R=90.35\Omega$ quando si trova al punto triplo dell' acqua. quanto vale la temperatura di un ambiente in cui il termometro ha una resistenza di 96.28Ω ?

$$T(R) = 273.16 \frac{R}{R_{tr}} = 273.16(K) \frac{96.28(\Omega)}{90.35(\Omega)} = 280.6K$$

se però facciamo una prova con sostanze diverse:

- tutti i termometri concordano al punto triplo
- i termometri **non** concordano alle altre temperature
- anche termometri che funzionano sullo stesso principio (a gas) **non** concordano se si usano gas diversi

Il termometro concettualmente più semplice: A gas a volume costante



1. si "azzerà" il sistema per avere un volume costante
2. si misura la pressione del gas: $P_{gas} = P_0 + \rho gh$

$$T(P_{gas}) = 273.16 \frac{P_{gas}}{P_{tr}}$$

ma ci sono delle correzioni da fare:

1. variazione di volume del bubo
2. il gas non è tutto immerso

supponiamo che ci sia nel bulbo una quantità di gas tale che (ad esempio) al punto triplo: $P_{tr} = 80 \text{ cmHg}$

La temperatura del vapore (misurata): $T(P_{v80}) = 273.16 \frac{P_{v80}}{80}$ dove l'indice "v" sta per volume costante

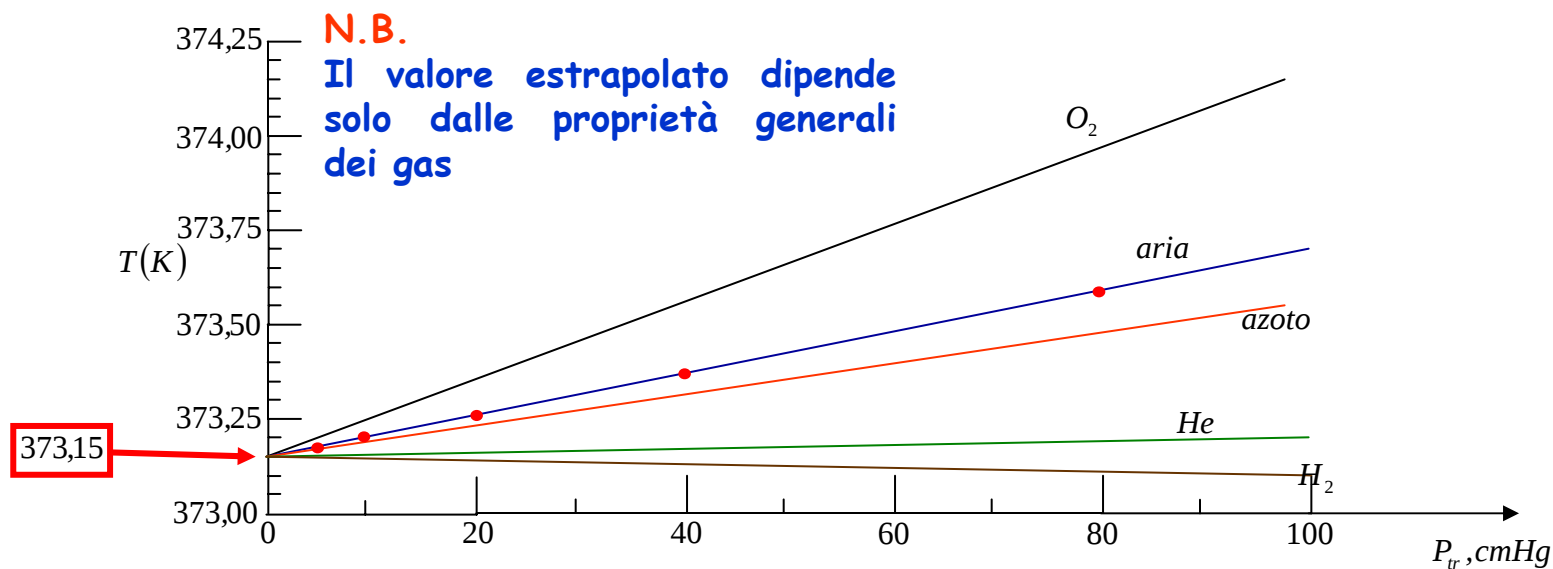
Poi riduciamo via via la quantità di gas nel bulbo.....

$$P_{tr} = 40 \text{ cmHg} \quad T(P_{v40}) = 273.16 \frac{P_{v40}}{40}$$

$$P_{tr} = 20 \text{ cmHg} \quad T(P_{v20}) = 273.16 \frac{P_{v20}}{20}$$

$$P_{tr} = 10 \text{ cmHg} \quad T(P_{v10}) = 273.16 \frac{P_{v10}}{10}$$

$$P_{tr} = 5 \text{ cmHg} \quad T(P_{v5}) = 273.16 \frac{P_{v5}}{5}$$



Definizione:
la temperatura di un termometro a gas "perfetto"
a volume costante:

$$T(P) = 273.16 \lim_{P_{tr} \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_{tr}} \right)_{vol=const.}$$

Più in seguito la temperatura
sarà definita in modo indipen-
dente dalle proprietà di ogni
particolare sostanza → Scala
Termodinamica Assoluta

Le scale KELVIN, CELSIUS, FAHRENHEIT, REAUMUR

Kelvin (K)

- Un punto di riferimento:
 - Punto triplo H₂O: 273.16K

Celsius (°C)

- unità: grado Celsius stessa ampiezza di K
- due punti di riferimento:
 - fusione del ghiaccio: 0°C
 - evaporazione acqua: 100°C
- Suddivisioni:100
- Punto triplo: 0.01°C

$$^{\circ}C = K - 273.15$$

Fahrenheit (°F)

- unità: grado Fahrenheit è 5/9 di K
- fusione del ghiaccio: 32°F
- evaporazione acqua: 212°F
- suddivisioni:180
- Punto triplo: 32.01°F

$$^{\circ}F = 32 + \frac{9}{5}^{\circ}C$$

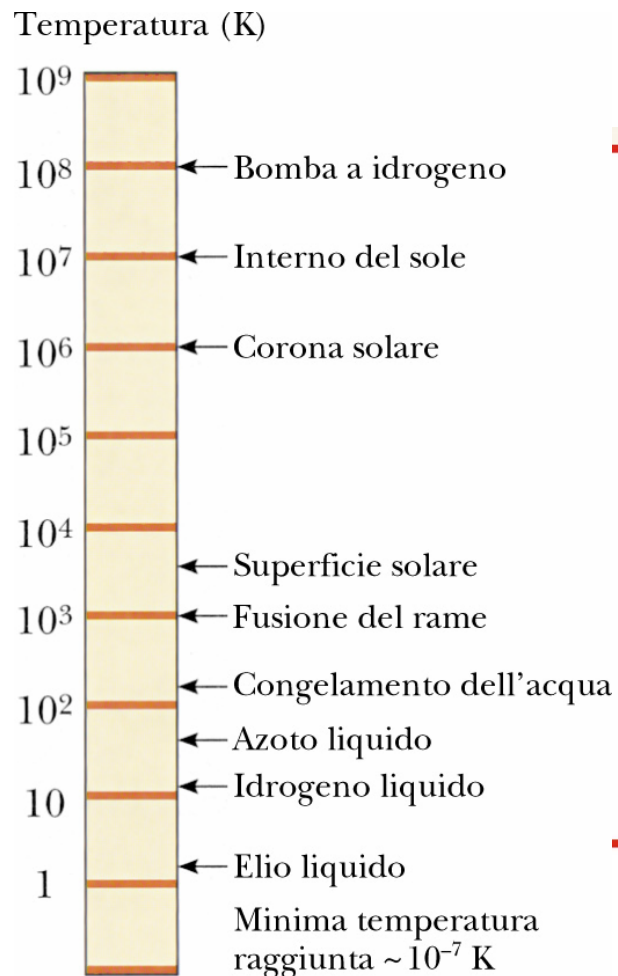
Reaumur (°R)

- unità: grado Reaumur e' 1.25 °C
- fusione del ghiaccio: 0°R
- evaporazione acqua: 80°R
- Suddivisioni:80
- Punto triplo: 0.0125 °R

$$^{\circ}R = 1.25^{\circ}C$$

Alcuni esempi di temperature

sistema	temperatura K (Kelvin)	°C
interno stelle	10^9	10^9
nocciolo di esplosione di una bomba H	10^8	10^8
temperatura plasma di laboratorio	$6 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^7$
centro del Sole	$1.5 \cdot 10^7$	$1.5 \cdot 10^7$
superficie del Sole (fotosfera)	$5.8 \cdot 10^3$	$5.5 \cdot 10^3$
centro della Terra	$4 \cdot 10^3$	$3.7 \cdot 10^3$
fiamma acetilenica	$2.9 \cdot 10^3$	$2.6 \cdot 10^3$
fusione del ferro	$1.8 \cdot 10^3$	$1.5 \cdot 10^3$
fusione del piombo	$6 \cdot 10^2$	$3.3 \cdot 10^2$
ebollizione dell' acqua	373	100
corpo umano	310	37
superficie terrestre	287	14
congelamento dell' acqua	273	0
liquefazione dell' azoto	77	-196
liquefazione dell' Idrogeno	20	-253
liquefazione dell' Elio	4.2	-269
spazio interstellare	3	-270
temp. minima in lab.	$3 \cdot 10^{-8}$	~ -273.15



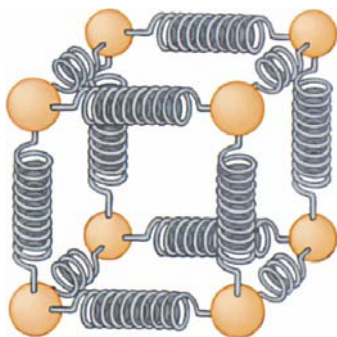
Punti fissi di temperature ^a		
Punto fisso	Temperatura (°C)	Temperatura (K)
Punto triplo dell'idrogeno	-259.34	13.81
Punto di ebollizione dell'elio	-268.93	4.215
Punto di ebollizione dell'idrogeno alla pressione di 33.36 kPa	-256.108	17.042
Punto di ebollizione dell'idrogeno	-252.87	20.28
Punto triplo del neon	-246.048	27.102
Punto triplo dell'ossigeno	-218.789	54.361
Punto di ebollizione dell'ossigeno	-182.962	90.188
Punto triplo dell'acqua	0.01	273.16
Punto di ebollizione dell'acqua	100.00	373.15
Punto di fusione dello stagno	231.968 1	505.118 1
Punto di fusione dello zinco	419.58	692.73
Punto di fusione dell'argento	961.93	1 235.08
Punto di fusione dell'oro	1 064.43	1 337.58

^a Tutti i valori sono tratti da: National Bureau of Standards Special Publication 420; U.S. Department of Commerce, Maggio 1975. Salvo diversa indicazione tutti i valori si intendono alla pressione atmosferica standard eccetto quelli ai punti tripli o dove diversamente indicato.

La variazione di temperatura è accompagnata da:

1. dilatazione termica
2. cambiamenti di stato

Le forze che tengono uniti gli atomi in un solido sono forze di origine elettrica che nel complesso fanno sì che gli atomi si comportino come oscillatori e cioè come se fossero collegati da molle.



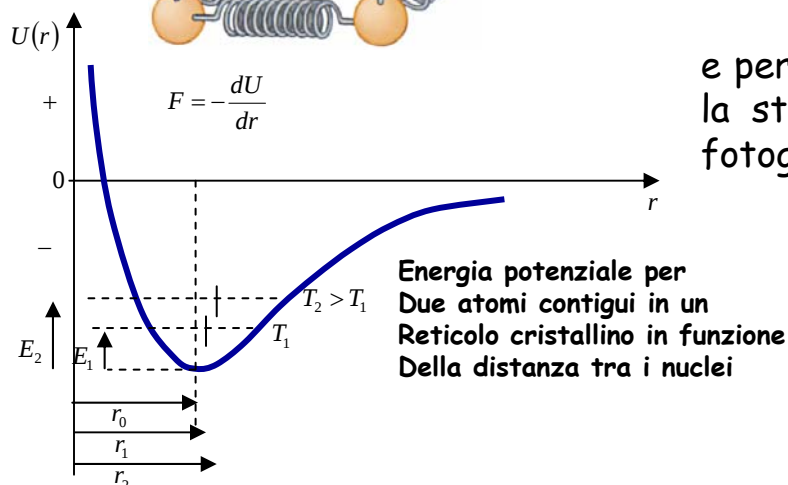
$$n \cong 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

$$A \cong 10^{-9} \text{ cm}$$

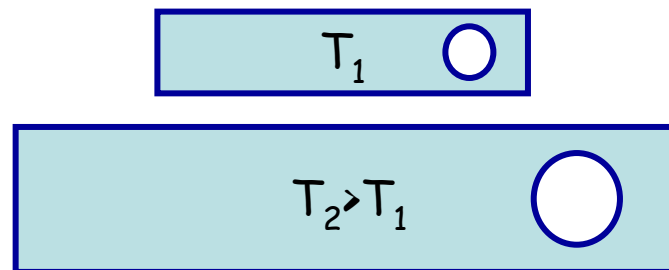
$$\nu \cong 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

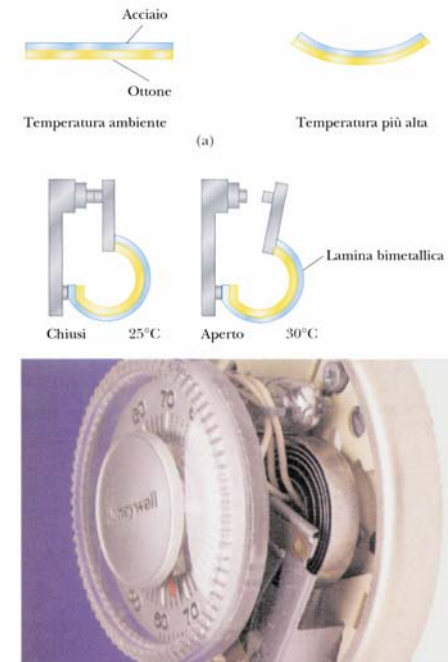
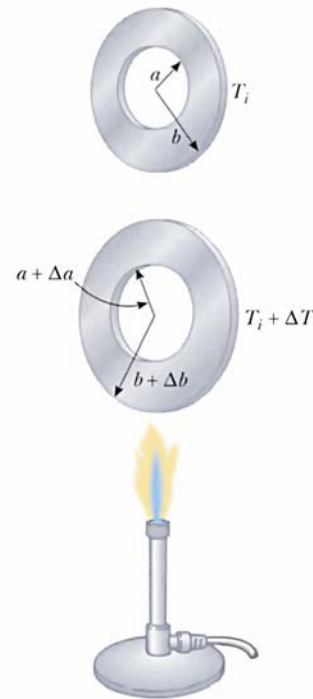
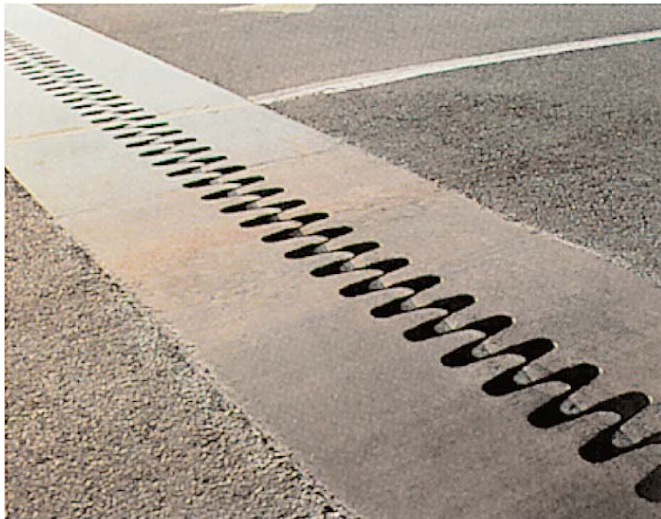
all' aumentare della temperatura aumenta la distanza media degli atomi ed aumentano le dimensioni del solido:

dilatazione lineare



e per i corpi isotropi la dilatazione termica percentuale è la stessa per ogni direzione come in un ingrandimento fotografico





Coefficiente medio di dilatazione lineare (α) ($^{\circ}\text{C}$) $^{-1}$		Coefficiente medio di dilatazione volumetrica (β) ($^{\circ}\text{C}$) $^{-1}$	
Materiale		Materiale	
Alluminio	24×10^{-6}	Alcool etilico	1.12×10^{-4}
Ottone e bronzo	19×10^{-6}	Benzene	1.24×10^{-4}
Rame	17×10^{-6}	Acetone	1.5×10^{-4}
Vetro (ordinario)	9×10^{-6}	Glicerina	4.85×10^{-4}
Vetro (Pyrex)	3.2×10^{-6}	Mercurio	1.82×10^{-4}
Piombo	29×10^{-6}	Trementina	9.0×10^{-4}
Acciaio	11×10^{-6}	Benzina	9.6×10^{-4}
Invar (lega Ni-Fe)	0.9×10^{-6}	Aria a 0°C	3.67×10^{-3}
Cemento	12×10^{-6}	Elio	3.665×10^{-3}

a pressione costante quindi il volume di un solido è funzione della temperatura

$$V(t) = V(t_0) \left[1 + \beta \Delta t + \gamma (\Delta t)^2 + \delta (\Delta t)^3 + \dots \right]$$

$$\Delta t = t - t_0 \quad \beta, \gamma, \delta, \dots = \text{coefficienti di viriale}$$

se l'intervallo di temperatura è piccolo $\Delta t < 100^\circ\text{C}$:

$$\beta \Delta t \gg \gamma (\Delta t)^2 \gg \delta (\Delta t)^3 \dots \quad V(t) = V(t_0) [1 + \beta \Delta t]$$

per analogia si definisce dilatazione lineare:

$$\Delta l = \alpha l \Delta T \quad l(t) = l_0 (1 + \alpha \Delta T)$$

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l} \frac{1}{\Delta t} = \text{coefficiente di dilatazione lineare}$$

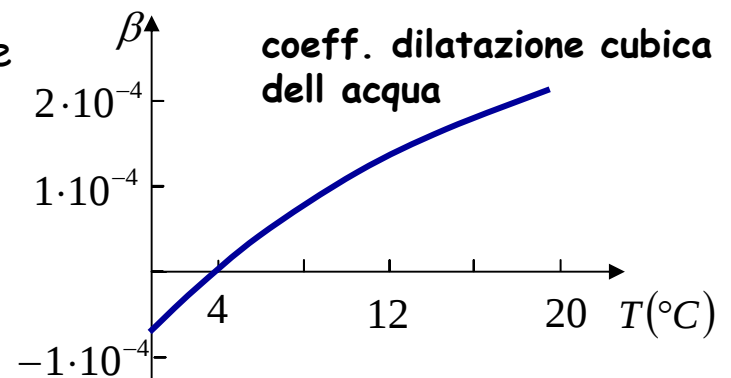
e per i solidi isotropi α assume lo stesso valore nelle 3 direzioni spaziali:

$$\Delta A = 2\alpha A \Delta T \quad \Delta V = 3\alpha A \Delta T$$

coefficiente di dilatazione di volume

$$\beta = \frac{\Delta V}{V} \frac{1}{\Delta t}$$

dimensioni? T^{-1}
unità di misura? K^{-1}



$$\Delta V \approx dV = d(L^3) = 3L^2 dL = 3L^3 \frac{dL}{L}$$

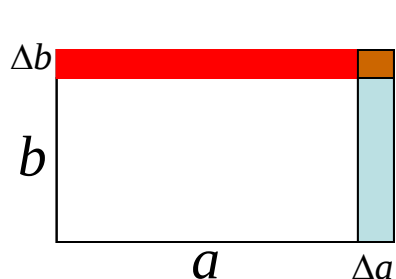
$$\Delta V = 3L^3 \frac{dL}{L} = 3V \frac{dL}{L} \approx 3V \frac{\Delta L}{L} = 3V \alpha \Delta T$$

$$\Delta V = 3V \alpha \Delta T = \beta V \Delta T$$

$$\beta = 3\alpha$$

ma con quale errore? Esempi:

$$S = \pi R^2 \quad dS = 2\pi R dR \quad \frac{dS}{S} = \frac{2\pi R}{\pi R^2} dR = \frac{2dR}{R}$$



$$\begin{aligned} a &\rightarrow a + \Delta a = a' \\ b &\rightarrow b + \Delta b = b' \\ S &= ab \\ S &\rightarrow S' = a'b' \end{aligned}$$

$$S \rightarrow S' = a'b' = ab + a\Delta b + b\Delta a + \Delta a\Delta b$$

$$dS = bda + adb$$

$$\frac{dS}{S} = \frac{bda + adb}{ab} = \frac{da}{a} + \frac{db}{b}$$

Se la deformazione è anche meccanica:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)_P dt + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_t dP$$

E per la dilatazione termica (a $P=\text{cost.}$): $\left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)_P = \beta V$

nelle deformazioni (a $T=\text{cost.}$):

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{\Delta P}{K}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_t = -V \frac{1}{K}$$

$$dV = V \left(\beta dt - \frac{1}{K} dP \right)$$

modulo di compressione

1. dimensioni?
2. unità di misura?

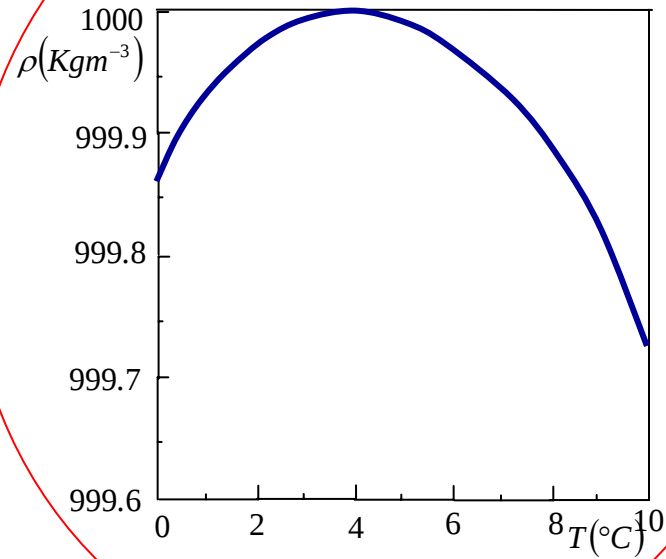
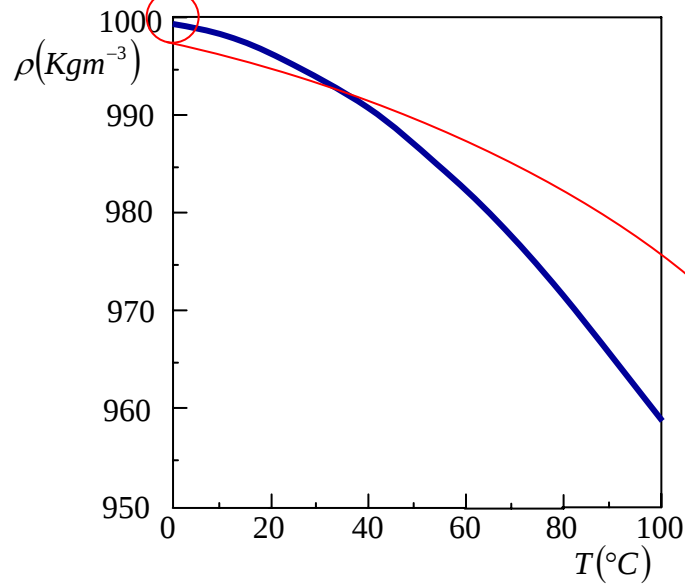
esempio

si deve graduare un regolo di acciaio ($\alpha = 11 \cdot 10^{-6}$) in modo che gli intervalli di 1 mm siano precisi entro $5 \cdot 10^{-5}$ ad una certa temperatura. Di quanto può variare al massimo la temperatura mentre si esegue la graduazione? e se si usasse l' invar ($0.7 \cdot 10^{-6}$)?

$$\Delta l = \alpha l \Delta T \quad 5 \cdot 10^{-5} (mm) = 11 \cdot 10^{-6} (1/^\circ C) \cdot 1 (mm) \cdot \Delta T \quad \Delta T_{\text{acciaio}} = 5^\circ C$$

$$5 \cdot 10^{-5} (mm) = 0.7 \cdot 10^{-6} (1/^\circ C) \cdot 1 (mm) \cdot \Delta T \quad \Delta T_{\text{invar}} = 75^\circ C$$

Un caso interessante è l' acqua



- gli Iceberg galleggiano
- il ghiaccio si forma prima in superficie

Il Calore

Prima c'era il "CALORICO" che spiegava:

- La conduzione termica
- Comportamento calorimetrico dei miscugli

Definizione non operativa del **Calore**: ciò che viene trasferito da un sistema al mezzo per effetto di una differenza di temperatura.

Il **Calore** è una forma di energia → B. Thompson associò per primo il calore all'energia mettendolo in relazione alla trasformazione dell'energia meccanica nei processi dominati dall'attrito. Nel processo l'energia totale si conservava (Galilei e Newton non avevano capito).

Il principio di conservazione dell'energia (anche non di tipo meccanico) fu compreso molto di recente:

J.R.Mayer (medico: 1814-78), J.P.Joule (industriale: 1818-1889), H. von Helmholtz (fisologo: 1821-1894), L.A. Colding (ingegnere: 1815-1888). Ma il precursore fu S.Carnot (ingegnere: 1796-1832)

Unità di misura del calore

È definita come l'ammontare Q della grandezza fisica calore che è necessario somministrare ad un 1Kg di acqua per variare la sua temperatura da 14.5°C a 15.5°C . A tale quantità si è attribuito il nome di: *kilocaloria* (**Kcal**)

$$1\text{Kcal} = 10^3 \text{cal}$$

$$\text{calore} \Rightarrow [ML^2T^{-2}]$$

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

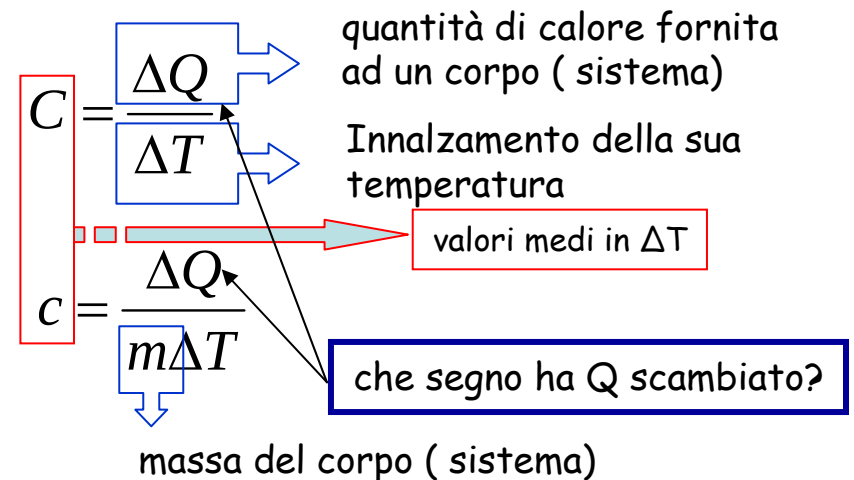
- dalla temperatura
- dal tipo di sostanza
- dal tipo di processo

si definisce la CAPACITA' TERMICA:

è una grandezza **estensiva**

si definisce il CALORE SPECIFICO:

è una grandezza **intensiva**



ma capacità termica e calore specifico dipendono dalla **temperatura** !
per cui definiamo:

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

è vera a qualunque temperatura
ma è funzione di T



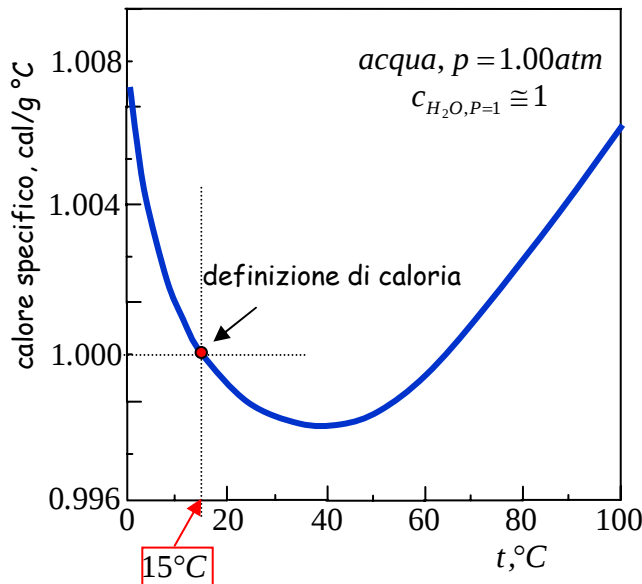
$$Q = m \int_{T_i}^{T_f} c(t) dT$$

si parla di:

- capacità termica di un corpo
- calore specifico di una sostanza

unità di misura:

quantità di calore: cal
capacità termica: $cal \cdot ^\circ C^{-1}$
calore specifico: $cal \cdot (g^\circ C)^{-1}$



il calore specifico dipende anche dalle modalità
con cui si somministra il calore:

$$C_P, C_V$$

a pressione cost., a volume cost.

N.B. $1 cal (g^\circ C)^{-1} = 1 kcal (kg^\circ C)^{-1}$

Capacità termica molare

Mole:

Quantita' (massa) di sostanza che contiene un numero di molecole pari a $6.02252 \cdot 10^{23}$ (numero di Avogadro).

Peso Molecolare:

Quantita' adimensionale che esprime il numero di grammi per mole di una certa sostanza. es. $12\text{g/m di }^{12}\text{C}$

Capacita' Termica Molare:

$$c = \frac{\Delta Q}{\mu \Delta T} \quad \text{cal.}(\text{mole} \cdot ^\circ\text{C})^{-1} \quad \mu = \text{numero di moli}$$

Unità di misura (S.I.)	
Calore specifico	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
Cal.specifico molare	$\text{J mole}^{-1} \text{K}^{-1}$
Capacità termica	J K^{-1}

A P=cost.

sostanza	calore specifico C_p : Cal/g°C	peso molecolare g/mole	Capacita' termica Molare Cal/mole°C
Alluminio	0.215	27.0	5.82
Carbonio	0.121	12.0	1.46
Rame	0.0923	63.5	5.85
Piombo	0.0305	207	6.32
Argento	0.0564	108	6.09
Tungsteno	0.0321	184	5.92

quello dell' acqua è molto grande

esempio

un blocco di rame di 75g, preso da una fornace, viene posto in un contenitore di vetro di massa $m_c=300g$ contenente 200 g di acqua fredda. Si osserva un aumento della temperatura dell' acqua da $12^\circ C$ a $27^\circ C$. Quale era, circa, la temperatura della fornace?

m_R = massa rame; c_R = cal. sp. del rame; T_R = temp. rame; T_e = temp. equilibrio; m_c = massa contenitore; c_c = cal. spec. contenitore; m_A = massa acqua; c_A = cal. spec. acqua; T_A = temp. acqua

i due sistemi: acqua e rame, vengono messi a contatto:

$$m_R c_R (T_e - T_R) + (m_c c_c + m_A c_A) (T_e - T_A) = 0$$

$$\sum_{i=1,n} Q_i = \sum_{i=1,n} mc\Delta T = \sum_{i=1,n} mc(T_f - T_i) = 0$$

somme algebriche!!

calore perso dal rame = calore passato al contenitore più l' acqua (non c'è scambio di energia meccanica!)

$$m_R c_R (T_R - T_e) = (m_c c_c + m_A c_A) (T_e - T_A)$$

sapendo che:

$$c_R = 0.093 \text{ cal}(g^\circ C)$$

$$c_c = 0.12 \text{ cal}(g^\circ C)$$

$$c_A = 1.0 \text{ cal}(g^\circ C)$$

$$(75g)(0.093 \text{ cal} / g^\circ C)(T_R - 27^\circ C) =$$

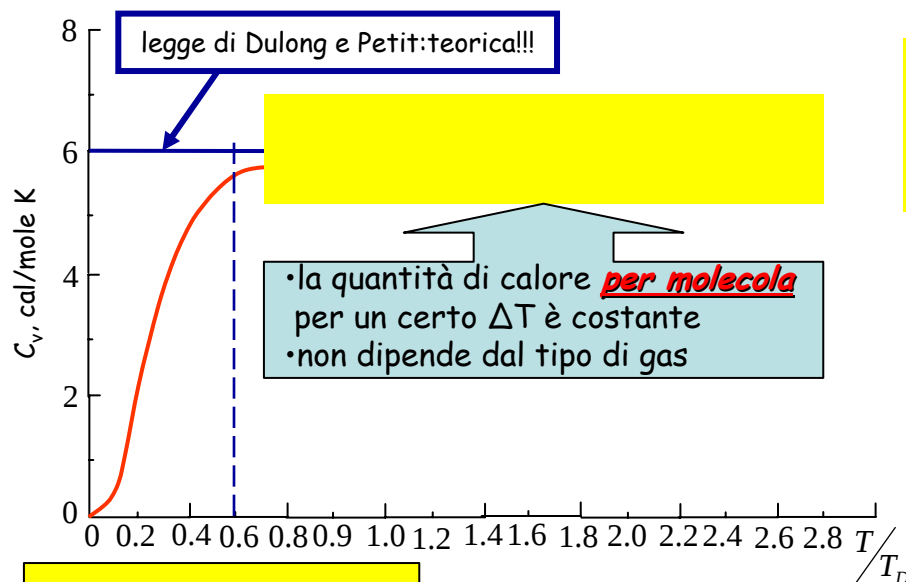
$$= [300g(0.12 \text{ cal} / g^\circ C) + 200g(1 \text{ cal} / g^\circ C)](27^\circ C - 12^\circ C) = 530^\circ C$$

quali approssimazioni si sono fatte?

1. rame in eq. termico con la fornace
2. evaporazione acqua trascurabile
3. parte del calore si disperde nell'ambiente
4. i calori specifici sono costanti in ΔT
5. il sistema (rame, acqua, cont.) sia isolato

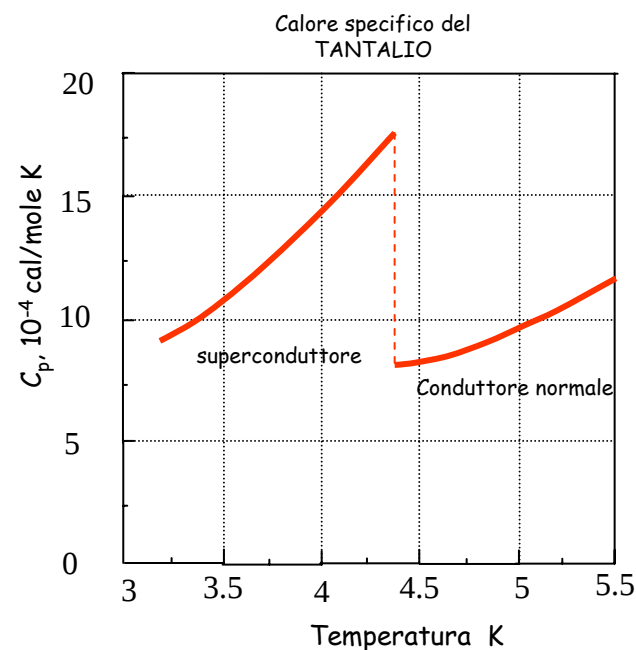
Le capacità termiche molari (calori specifici in cal/mole°C) delle varie sostanze sono tutti circa costanti (legge di Dulong e Petit 1819)? → dipende dal numero di molecole pittisto che dal tipo. In realta' le prove sperimentali dicono che:

- variano con la temperatura (*tutte allo stesso modo...ma con una correzione → T_D*)
- tendono a 0 per $T \rightarrow 0$
- tendono a 6 (valore di D eP) per $T \rightarrow \infty$



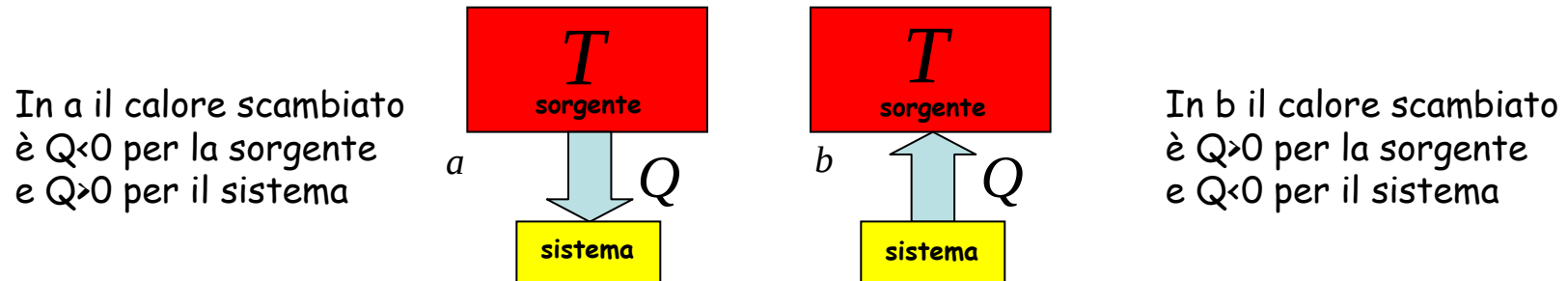
T_D = temp. di Debye
Pb: 88 K
C : 1860 K
 $T/T_D = 0.6$ nella scala
implica:
T=53K per il Pb
T=1116K per il C

viceversa a T ambiente (300K):
 $T/T_D = 3.4$ per il Pb
 $T/T_D = 0.16$ per il C
e quando i Cal. Spec. erano noti solo a 300°C sembrava che il ^{12}C facesse eccezione alla legge di Dulong e Petit



Le sorgenti di calore

1. **sorgente di calore**: un corpo con capacità termica praticamente infinita



se durante l' interazione termica del sistema in contatto con la sorgente la diff. di temperatura è infinitesima $\rightarrow$ c'è equilibrio termico durante lo scambio di calore. Se la differenza di temperatura è finita $\rightarrow$ non c'è equilibrio termico.

Lo scambio di calore può avvenire per:

- conduzione (contatto termico)
- convezione (contrasporto di materia)
- irraggiamento (tramite radiazione):

potere emissivo : (energia emessa per unità di tempo e superficie)

$$\varepsilon = \sigma e T^4$$

$\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ J / m}^2 \text{ K}^4 \equiv \text{costante (universale) di Stefan}$
 $e = \text{emissività (se } e = 1 \rightarrow \text{corpo nero)}$

legge di Stefan-Boltzmann

La conduzione termica

abbiamo visto che:

- il calore è una forma di energia
- il calore si trasferisce da un corpo ad un altro per la differenza di temperatura
- nel trasferimento di "calore" tra corpi si ha una "distribuzione continua della temperatura"

Conduzione del Calore

consideriamo una lastra di materiale di sezione A e spessore Δx :

L'analisi sperimentale
se $\Delta x, \Delta T$ sono piccoli:

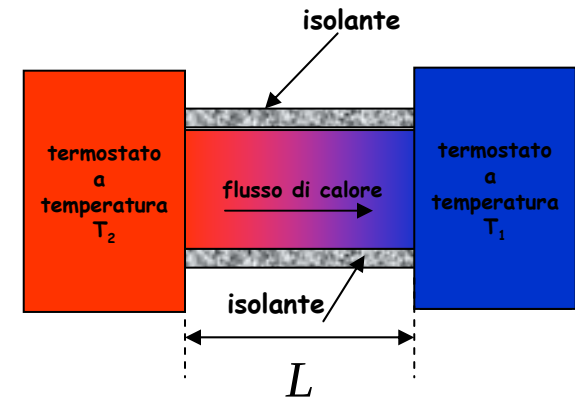
$$\Delta Q \propto A \frac{\Delta T}{\Delta x} \Delta t$$

$$\frac{dQ}{dt} = -KA \frac{dT}{dx}$$

il calore fluisce (per convenzione)
nella direzione in cui diminuisce
la temperatura!!

conducibilità termica

gradiente termico



$$T_2 > T_1$$

$$K = K(T): \text{Kcal} / (\text{ms}^\circ\text{C})$$

K : grande $\Rightarrow$ buon conduttore

K : piccolo $\Rightarrow$ cattivo conduttore

K aumenta (poco) con T ma si può
assumere $K = \text{cost.}$ se ΔT non è troppo grande

TABELLA 20.3 Conducibilità termiche

Sostanza	Conducibilità termica (W/m · °C)
Metalli (a 25°C)	
Alluminio	238
Rame	397
Oro	314
Ferro	79.5
Piombo	34.7
Argento	427
Non metalli (valori approssimati)	
Amianto	0.08
Cemento	0.8
Diamante	2 300
Vetro	0.8
Ghiaccio	2
Gomma	0.2
Acqua	0.6
Legno	0.08
Gas (a 20°C)	
Aria	0.023 4
Elio	0.138
Idrogeno	0.172
Azoto	0.023 4
Ossigeno	0.023 8

N.B.
nei metalli puri la conducibilità presenta un massimo a bassa temperatura.

$$Cu_{20K} \rightarrow 2 \cdot 10^4 J / msK$$

$$Cu_{293K} \rightarrow 3.9 \cdot 10^2 J / msK$$

$$Cu_{2K} \rightarrow 4 \cdot 10^3 J / msK$$

la conduzione:

1. è importante nei solidi metallici
2. è piccolissima nei fluidi
3. è piccola negli isolanti

si hanno anche:

1. la convezione (fluidi)
dilatazione e spinta di Archimede
2. irraggiamento (solidi e fluidi)
mediante onde elettromagnetiche:

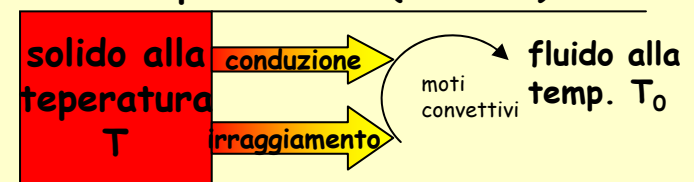
Potere emissivo:

$$\varepsilon = \sigma \varepsilon T^4 \quad \sigma = 5.67 \cdot 10^8 Jm^{-2}s^{-1}K^{-4}$$

Il sole irraggia la superficie terrestre con:

$$1.53 \cdot 10^3 Js^{-1}m^{-2}$$

caso particolare (Newton)



$$Q = h(T - T_0)St$$

S = sezione di scambio t = tempo
 h = cond. termica esterna
 $h \equiv$ coeff. scambio termico convettivo

aria ambiente: $T_c = 20^\circ\text{C}$
 superficie esposta: $A = 1.6 \text{ m}^2$
 temperatura superficie esposta: $T_s = 29^\circ\text{C}$
 Coefficiente di scambio termico convettivo: 6 W/m^2
 $e = 0.95$ (pelle umana)
 $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$

aria : 20°C



1. convezione:

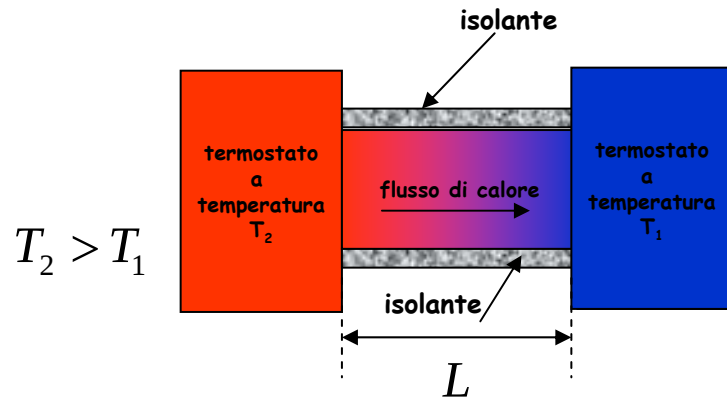
$$Q = h(T_s - T_c)St$$

$$W = \frac{Q}{t} = h(T - T_0)S \approx 86.4 \text{ W}$$

2. irraggiamento:

$$\varepsilon = \sigma e T^4$$

$$W = \sigma e A (T_s^4 - T_c^4) \cong 81.7 \text{ W}$$



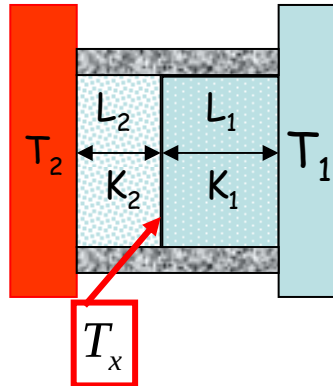
all' equilibrio (stato stazionario)

- temperatura costante in ogni punto
- dQ/dt costante in ogni punto
- gradiente di temperatura costante in tutte le sezioni
- T decresce linearmente lungo la sbarra

$$\frac{dT}{dx} = \frac{T_2 - T_1}{L}$$

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = -KA \frac{T_2 - T_1}{L} = A \frac{T_2 - T_1}{\frac{L}{k}}$$

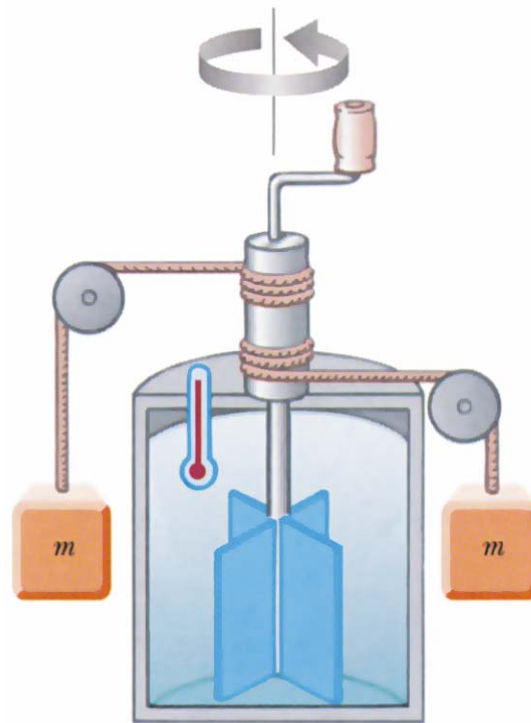
Esempio:



$$\left. \begin{aligned} \frac{\Delta Q_2}{\Delta t} &= K_2 A \frac{T_2 - T_x}{L_2} \\ \frac{\Delta Q_1}{\Delta t} &= K_1 A \frac{T_x - T_1}{L_1} \end{aligned} \right\} \frac{\Delta Q_2}{\Delta t} = \frac{\Delta Q_1}{\Delta t} \Rightarrow \frac{\Delta Q}{\Delta t} = A \frac{(T_2 - T_1)}{\frac{L_1}{K_1} + \frac{L_2}{K_2}}$$

e in generale:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = A \frac{(T_2 - T_1)}{\sum_i \frac{L_i}{K_i}} \Rightarrow \frac{1}{K_{eq}} = \frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2}$$



esperienza di J.P. Joules

Isolante termico

N.B.

Il calore e' quindi una forma di energia → qualunque unita' di misura di energia puo' essere usata. In particolare il **Joule** e deve esistere una corrispondenza tra quello e la **Kcal**

$$1Kcal = 1000cal = 4186J$$

4186 joules (equivalente meccanico del calore), se convertiti in calore, aumentano la temperatura di 1g di H_2O da 14,5 a 15,5 °C

Calore e lavoro

Il calore

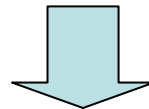
- e' l'energia che si scambia tra 2 corpi per effetto della differenza di temperatura
- non e' qualcosa contenuto in un corpo
- non e' una "forma di energia con una sua identita' definita"
- non si puo' quindi "estrarre" da un corpo

....analogamente anche il lavoro

- non e' qualcosa contenuto in un corpo in quantita' definita
- implica un trasferimento di energia da un sistema ad un altro
- in meccanica implica un trasferimento di energia indipendente dalla temperatura

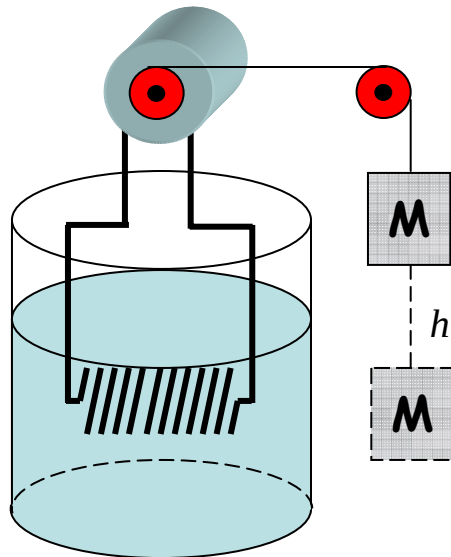
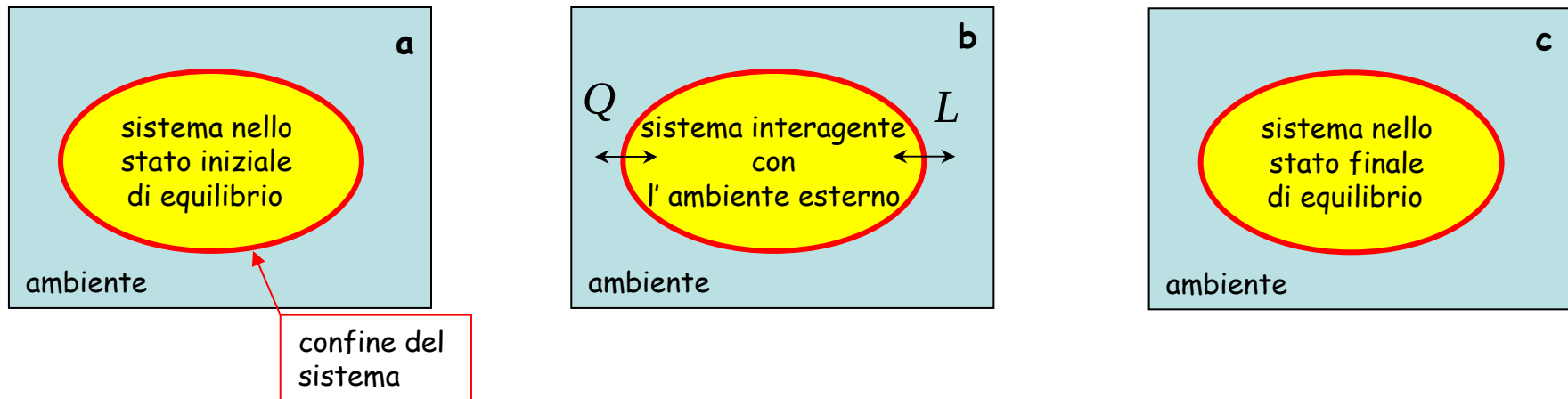
Quindi:

Calore e lavoro possono essere scambiati tra ambiente e sistema in quantita' arbitrarie
(vedi attrito)



Q ed L non sono caratteristici dello stato (di equilibrio) di un sistema termodinamico ma piuttosto del processo relativo al suo passaggio da uno stato di equilibrio ad un altro a causa dell' interazione con l'ambiente

tipico processo termodinamico



la scelta del sistema e' arbitraria:

1. sistema: generatore, circuito, acqua e contenitore
ambiente: corpo M (e la Terra quindi)
 $Q=0$; $L=L$ (compiuto dall' ambiente sul sistema)
2. sistema: acqua, contenitore
ambiente: generatore, circuito, corpo M e Terra
 $Q=Q$; $L=0$

calcoliamo Q e L per un processo specifico

sistema: gas alla pressione iniziale P_i

ambiente: tutto il resto

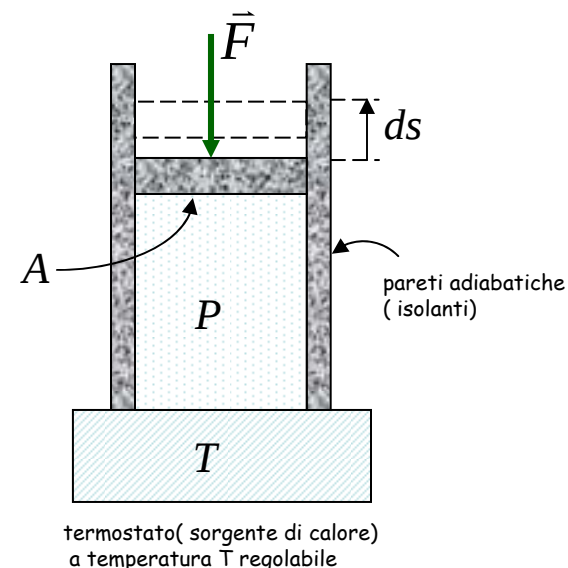
confini del sistema: pareti del contenitore

stato iniziale: di equilibrio con P_i, V_i

stato finale: di equilibrio con P_f, V_f

Il calore: può essere sottratto o fornito al sistema tramite il termostato a temperatura T

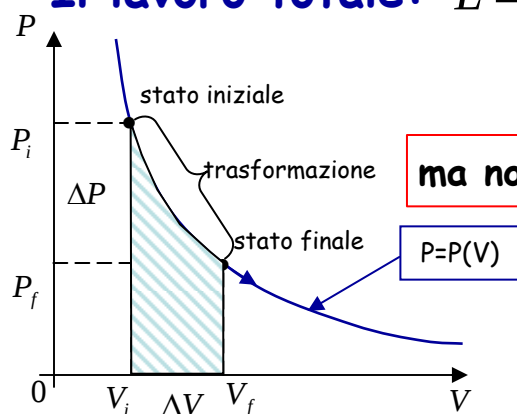
Il Lavoro: può essere fatto sul sistema o dal sistema tramite il pistone



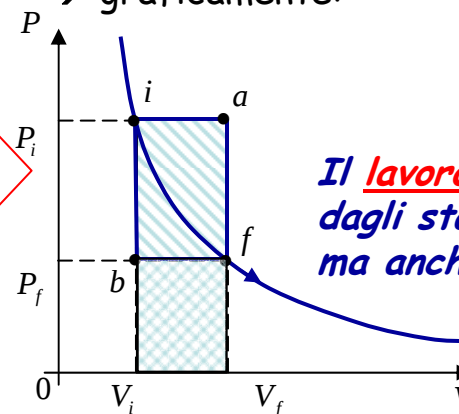
compiamo una trasformazione "reversibile":

Il gas si espande compiendo il lavoro elementare : $dL = \vec{F} \cdot d\vec{s} = pA ds = p dV$

Il lavoro totale: $L = \int dL = \int_{V_i}^{V_f} p(V) dV \rightarrow$ graficamente:



ma non e' l' unico modo!



*Il **lavoro** non dipende solo dagli stati iniziale e finale ma anche dal "percorso" nel piano di **Clapeyron** (P, V)*

si puo' procedere in altro modo calcolando il flusso di calore durante il processo:

stato iniziale: di equilibrio con $T=T_i$

stato finale: di equilibrio con $T=T_f$

la trasformazione:

1. riscaldamento a pressione costante da T_i a T_f
2. variazione di pressione da P_i a P_f a T costante

oppure:

1. abbassare la pressione da P_i a P_f a T costante
2. riscaldare il sistema, a $P=\text{cost.}$, da T_i a T_f

Il calore non dipende solo dagli stati iniziale e finale ma anche dal "percorso" nel piano di Clapeyron (P, V)

N.B.

calore e lavoro dipendono dal cammino percorso e nessuno dei due puo' soddisfare da solo una legge di conservazione

Posso però fare compiere al sistema tutte le trasformazioni (reversibili) possibili tra gli stati iniziale e finale ma trovo sempre che (sperimentale!!!):

$$Q - L = \text{cost.}$$

non dipende dal cammino ma solo dagli stati iniziale e finale della trasformazione

calore fornito AL sistema
durante la trasformazione

$$\boxed{Q} - \boxed{L} = \boxed{\text{cost.}}$$

lavoro compiuto DAL sistema
durante la trasformazione

energia che rimane "immagazzinata" nel sistema (energia interna). E' una costante per la trasformazione e non dipende dal percorso

U_i : energia interna dello stato iniziale

U_f : energia interna dello stato finale

$$U_f - U_i = \boxed{\Delta U} = Q - L$$

la variazione di energia interna dipende solo dagli stati iniziale e finale di una trasformazione $\rightarrow$ e' una **variabile di stato**

$$\Delta U = Q - L$$

primo principio della termodinamica

N.B.

$Q > 0$ se fornito AL sistema DALL' ambiente
 $L > 0$ se compiuto DAL sistema SULL' ambiente

in una trasformazione infinitesima la variazione di energia interna e' infinitesima (dU) e tali sono anche il calore ed il lavoro scambiati. Ma... Q ed L non sono funzioni di stato e quindi non sono differenziali esatti (vedi la meccanica) per cui:

$$dU = \delta Q - \delta L$$

attenzione: il primo principio (conservazione dell' energia) si applica a QUALUNQUE processo, anche se irreversibile e tra stati non di equilibrio. E' incompleto: non dice quali processi in natura sono ammessi.

$$\Delta U = Q - L$$

$$Q = \Delta U + L$$

1. esiste una funzione delle coordinate termodinamiche del sistema (funzione di stato), detta energia interna, la cui variazione determina gli scambi di energia tra il sistema e l'ambiente.
2. se in una trasformazione si fornisce energia ad un sistema tramite calore o lavoro, questa può essere immagazzinata come energia interna e può essere riutilizzata successivamente. Per questo principio non ci sono limiti al verificarsi delle interazioni termodinamiche (purchè sia rispettato il primo principio che rappresenta la conservazione dell'energia)
3. Il termine energia interna indica che non si tratta né di energia cinetica, né di energia potenziale:

$$(1/2)mv^2$$

$$mgz_{cm}$$

ma di energia legata alle proprietà interne del sistema.

1. Il primo principio stabilisce l'esistenza di un nuovo meccanismo di scambio di energia non esprimibile come lavoro macroscopico: CALORE, la cui definizione è espressa proprio dal primo principio stesso.
2. Nelle trasformazioni **cicliche**:

$$0 = Q - L$$

se il sistema assorbe di calore ($Q > 0$) e compie lavoro ($W > 0$):

macch. termica

se il sistema cede calore ($Q < 0$) e subisce lavoro ($W < 0$):

macch. frigorifera

$$\Delta U = Q - L$$

$$Q = \Delta U + L$$

Il 1° principio regola gli scambi energetici nelle trasformazioni termodinamiche

1. possiamo calcolare ΔU direttamente se conosciamo U analiticamente
2. possiamo calcolare ΔU da Q e L per qualsunque trasformazione tra lo stato iniziale e quello finale
 - Q e L possono essere calcolati direttamente se si conoscono le loro funzioni analitiche in una particolare trasformazione
 - altrimenti da:

$$Q = \Delta U + L \quad L = Q - \Delta U$$

3. trasformazioni adiabatiche: $Q=0$. Un sistema è adiabatico se compie solo trasformazioni adiabatiche

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

- due sistemi separati da pareti adiabatiche non raggiungono l'equilibrio termico.
- una trasformazione porta all'equilibrio termico solo con scambio di calore

nelle trasformazioni si può avere equilibrio o meno

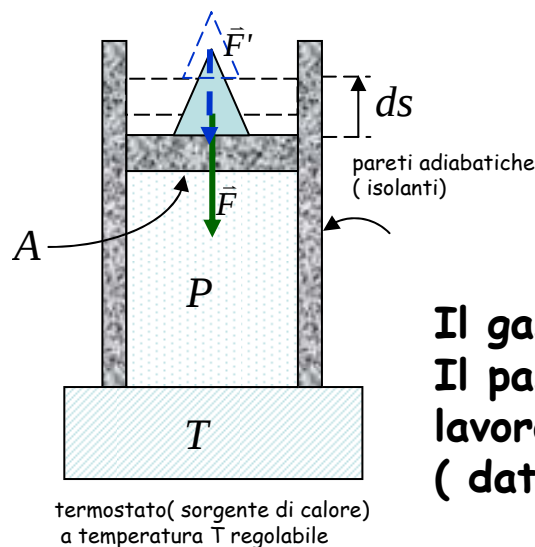
1. due corpi a temperature diverse T_1 e T_2 sono posti in contatto termico $\rightarrow$ eq. termico ad una temperatura T_{int} . Durante il processo c'è una differenza di temperatura finita $\rightarrow$ non c'è eq. termico (meccanico e chimico sì);
2. Un contenitore adiabatico in due sezioni, in una contiene gas a bassa P e nell'altra il vuoto. Se si apre un forellino di comunicazione tutto il gas si espande nelle due parti e si ha sempre eq. termico (evidenza sperimentale) ma non meccanico: si ha sempre differenza di pressione tra le due parti. Gli stati intermedi non sono di equilibrio
3. Un corpo con velocità V_0 frena in un tempo brevissimo (adiabatico) su una superficie con attrito e le superfici si scaldano (aumento di T). Corpo e superficie poi si raffreddano tornando alla temperatura iniziale. Nella prima fase non c'è eq. meccanico:

$$L = -\Delta U \qquad L = \Delta K < 0 \Rightarrow U \text{ aumenta}$$

nella seconda fase non c'è eq. termico:

$$\Delta U = Q < 0 \text{ (è ceduto all'ambiente)} \Rightarrow U \text{ diminuisce}$$

non c'è eq. termodinamico.



se si toglie poca sabbia per volta la trasformazione avviene attraverso stati di equilibrio e la trasformazione è **reversibile**.

P e T sono noti e pari ai valori esterni ambientali

Se l' espansione fosse rapida non sarebbe vero

Il gas è sempre in equilibrio con l' ambiente alla temperatura T
 Il passaggio di calore non comporta aumento di temperatura ma lavoro (di espansione o compressione) Non possiamo quindi applicare (dato che $T = \text{cost.}$):

$$c(t) = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad dQ = mc(t)dT$$

possiamo invece applicare il 1° principio:

$$\Delta U = Q - L$$

Esistono importanti processi **isotermici "anomali"**: **cambiamenti di fase**

i cambiamenti di fase avvengono con scambio di calore: **Calore latente**

$$Q = m\lambda$$

si fornisce al sistema per la fusione
 si sottrae al sistema per solidificazione

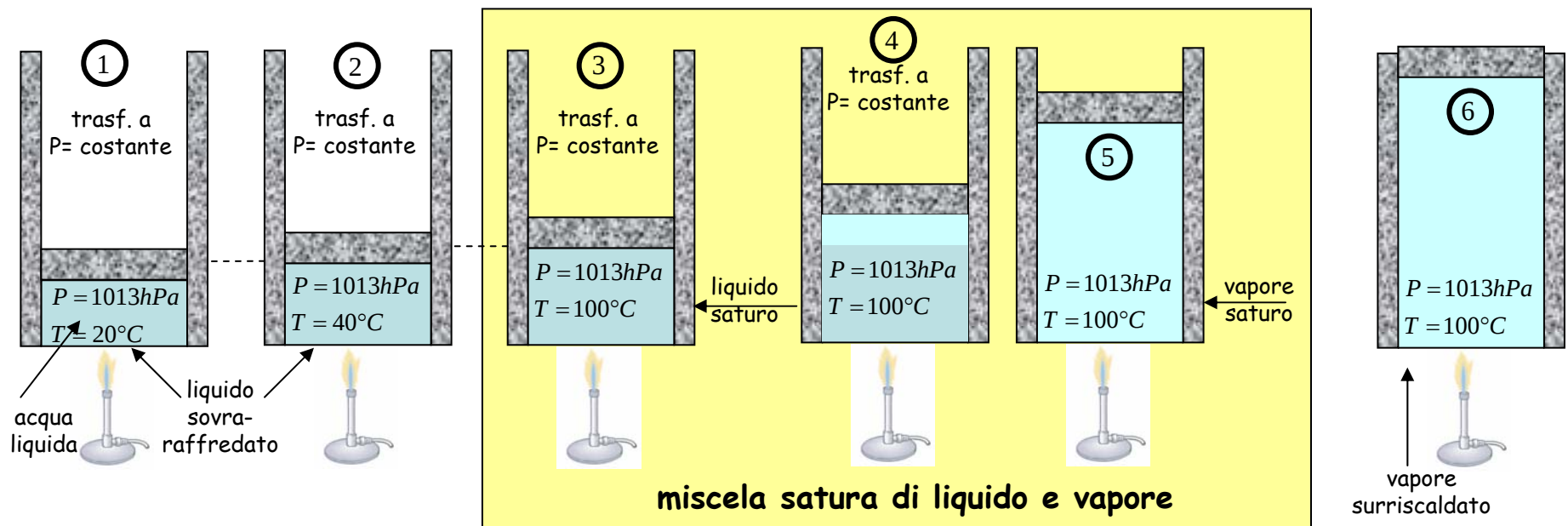
Solido → liquido	fusione
Liquido → solido	Solidificazione
Liquido → vapore	Evaporazione
Vapore → liquido	Condensazione
Solido → vapore	Sublimazione
Vapore → solido	?Deposition?

avvengono a particolari temperature

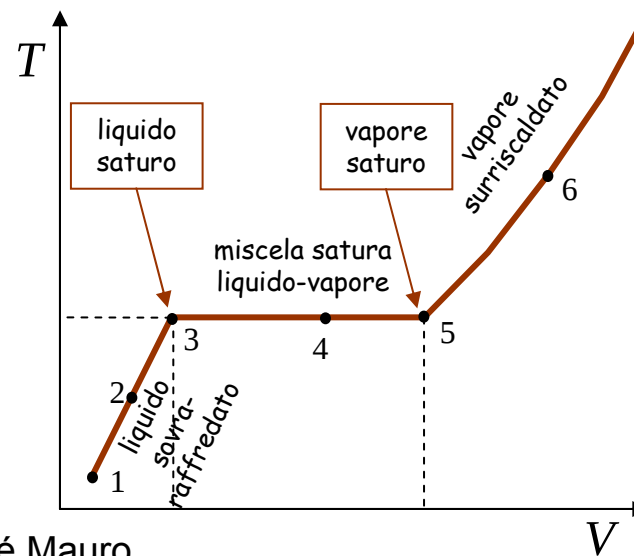
scale termometriche

$$1Kcal = 4186J$$

Calori Latenti (λ)			
Sostanza	Cambiamento di fase	Temperatura (K)	Calore latente (J/kg)
Acqua	fusione	273	$3.3 \cdot 10^5$
Acqua	ebollizione	373	$22.6 \cdot 10^5$
Alcool etilico	fusione	159	$10.4 \cdot 10^4$
Alcool etilico	ebollizione	351	$85.4 \cdot 10^4$
Alluminio	fusione	933	$9.0 \cdot 10^4$
Alluminio	ebollizione	2723	$11.4 \cdot 10^6$
Anidride carbonica	sublimazione	213	$3.7 \cdot 10^5$
Azoto	fusione	63.3	$25.5 \cdot 10^3$
Elio	Fusione	3.5	$5.2 \cdot 10^3$
Elio	ebollizione	4.2	$20.9 \cdot 10^3$
Ferro	fusione	1803	$2.1 \cdot 10^5$
Oro	fusione	1336	$64.5 \cdot 10^3$
Ossigeno	fusione	54.4	$13.8 \cdot 10^3$
Piombo	Fusione	600	$24.5 \cdot 10^3$
Piombo	Ebollizione	2023	$87.1 \cdot 10^4$
Rame	Fusione	1356	$13.4 \cdot 10^4$
Rame	ebollizione	1460	$506.5 \cdot 10^4$
Stagno	Fusione	505	$6.0 \cdot 10^4$
Zolfo	Fusione	392	$38.1 \cdot 10^3$



- a) liquido sovra-raffreddato: non in procinto di vaporizzare
- b) liquido saturo: in procinto di vaporizzare
- c) vapore saturo: in condizioni di incipiente condensazione
- d) miscela satura: stati 3-4-5
- e) vapore surriscaldato: non in procinto di condensare



La T di ebollizione dipende da P ed è costante se $P = \text{cost.}$

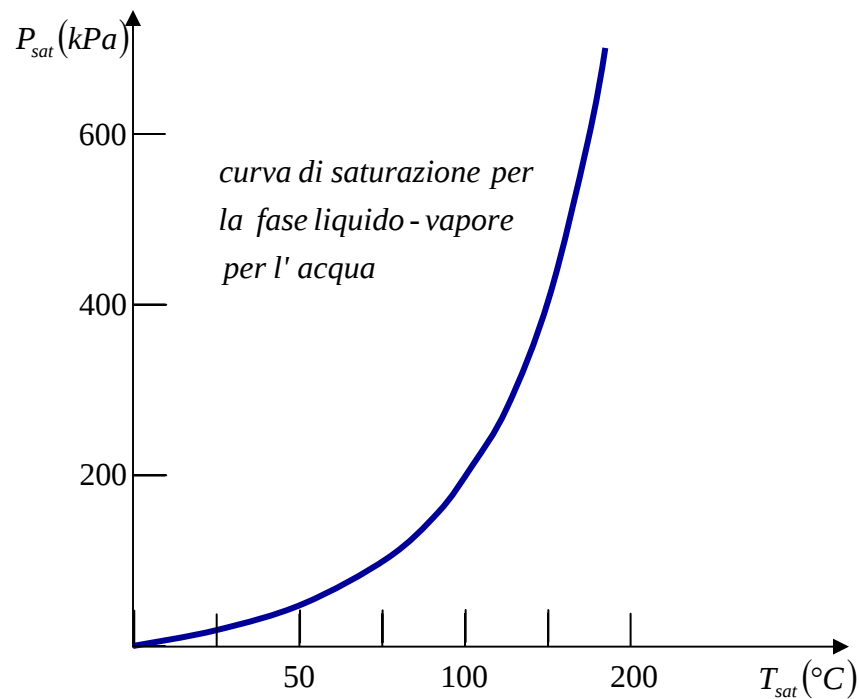
A $500\text{KPa} \rightarrow T_{\text{eb}} = 151.9^\circ\text{C.}$

Temp. di ebollizione a $P = \text{cost.} \rightarrow T_{\text{sat.}}$

Pressione di ebollizione a $T = \text{cost.} \rightarrow P_{\text{sat}}$

In una trasformazione
con cambiamento di fase

$$T_{\text{sat}} = f(P_{\text{sat}})$$



situazione per
l'atmosfera terrestre

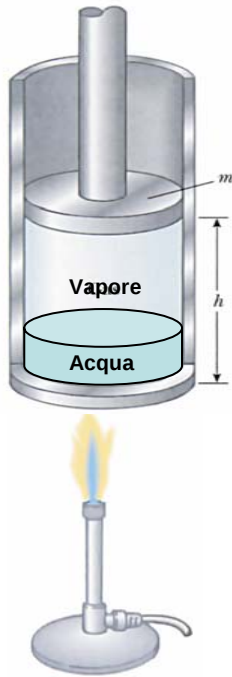
H (Km)	P(KPa)	$T_{\text{eboll.}} (^\circ\text{C})$
0	101.33	100
1	89.55	96.3
2	79.50	93.2
5	54.05	83.0
10	26.50	66.2
20	5.53	34.5

Per un gas che si espande reversibilmente:

$$L = \int dL = \int p dV$$

Se l' espansione avviene a pressione costante(isobarica):

$$L = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p \int_{V_1}^{V_2} dV = p(V_2 - V_1)$$



se, come ad esempio nel caso dell' acqua, la trasformazione avviene con un cambiamento della FASE, come ad esempio nel passaggio tra fase liquida e solida o tra fase liquida e vapore, la temperatura rimane costante. Siano:

1. m = massa dell' acqua che si trasforma in vapore
2. V_L =volume del liquido; V_V quello del vapore
3. se la trasformazione avviene a P =cost. :

$$L = p(V_V - V_L)$$

λ = calore latente di vaporizzazione:

calore necessario a fare passare l' unità di massa di una sostanza dalla fase liquida a quella gassosa a T, P =cost.

$$Q = m\lambda \quad \Delta U = Q - L = m\lambda - p(V_V - V_L)$$

Esempio

un grammo di acqua alla pressione atmosferica ha volume $V=1.00 \text{ cm}^3$. Evaporando a 100°C occupa un volume $V=1671 \text{ cm}^3$. Il calore di vaporizzazione è $\lambda=539 \text{ cal/g}$ a 1atm. e $\rho=1\text{gcm}^{-3}=10^3\text{Kgm}^{-3}$. Quindi:

$$Q = m\lambda = 539\text{cal} \quad \textcolor{red}{>0} \text{ perchè fornita al sistema da parte dell' ambiente}$$

$$L = p(V_V - V_L) = 169.2\text{J} = 40.4\text{cal} \quad \textcolor{red}{>0} \text{ perchè compiuto dal sistema sull' ambiente}$$

$$\Delta U = U_V - U_L = m\lambda - p(V_V - V_L) = 539 - 41 = 498\text{cal} \quad \textcolor{red}{>0}: \text{ l' energia interna aumenta durante il processo}$$

N.B.

1. 41 cal. vanno in lavoro di espansione
2. 498 in aumento dell' energia interna
3. l' energia interna corrisponde al lavoro fatto per vincere i legami di Van der Waals

il calore latente di fusione per l' acqua (solido $\rightarrow$ liquido) a 0°C e 1 atm: $\lambda\sim 78.8 \text{ cal g}^{-1}$

Esempio

Una massa $m_1=30\text{g}$ di ghiaccio alla pressione atmosferica ed alla temperatura di $T_1=258\text{K}(-15^\circ\text{C})$ viene immerso in $m_2=50\text{g}$ di acqua alla temperatura $T_2=333\text{K} (60^\circ\text{C})$. Se il sistema è contenuto in un recipiente a pareti adiabatiche, si determini la temperatura di equilibrio T_e . ($c_g=2051.5 \text{ J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$; $c_a=4186 \text{ J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$; $\lambda_g=3.3 \cdot 10^5 \text{ J Kg}^{-1}$)

per portare il ghiaccio da T_1 a $T_0(273\text{K}=\text{temp. di fusione})$ il ghiaccio assorbe dall' acqua:

$$Q_1 = m_1 c_g (T_0 - T_1)$$

per fondere il ghiaccio l' acqua cede al ghiaccio:

$$Q_2 = m_1 \lambda_g$$

nei due processi, l' acqua al massimo può cedere:

$$Q_3 = m_2 c_a (T_2 - T_0)$$

$$Q_1 = 0.03 \cdot 2051.5 \cdot 15 = 923 \text{ J}$$

$$Q_2 = 0.03 \cdot 3.3 \cdot 10^5 = 9900 \text{ J}$$

$$Q_3 = 0.05 \cdot 4186 \cdot 60 = 12560 \text{ J}$$

$$Q_3 > Q_1 + Q_2$$

tutto il ghiaccio si può sciogliere
Nel caso contrario non tutto il
ghiaccio si scioglie e la $T=273\text{K} (0^\circ\text{C})$

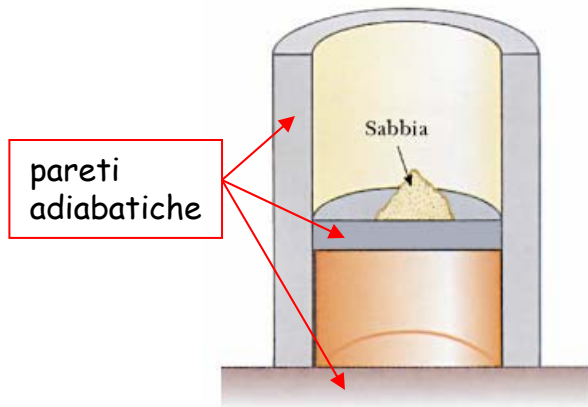
$$m_1 c_g (T_0 - T_1) + m_1 \lambda + m_1 c_a (T_e - T_0) + m_2 c_a (T_e - T_2) = 0$$

$$T_e \cong 279.8\text{K} (\cong 6.6^\circ\text{C})$$

per i processi adiabatici:

$$Q = 0$$

$$U_f - U_i = -L$$



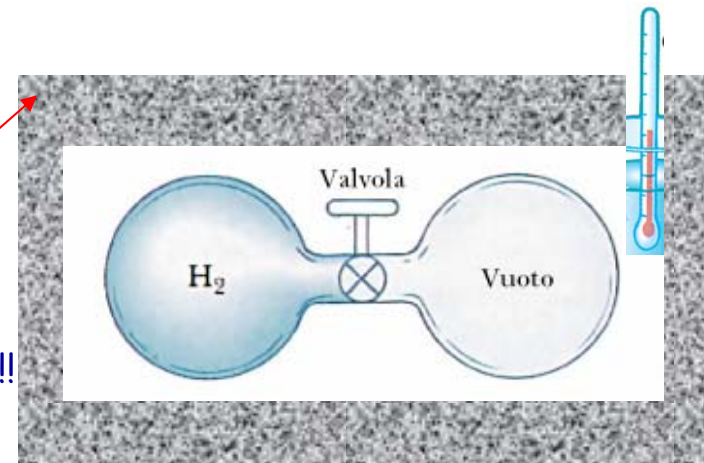
1. l' energia interna aumenta di una quantità pari al lavoro fatto dall' ambiente sul sistema
2. se il lavoro è compiuto dal sistema l' enegia interna U diminuisce
3. in generale la temperatura aumenta/diminuisce con U
4. l' aumento di temperatura in una compressione adiabatica è quello che succede ad es. in una pompa per biciclette
5. un gas che si espande adiabaticamente compie lavoro e U diminuisce (frigoriferi/liquefazione dei gas!)
6. tipici processi adiabatici:
 - a. espansione del vapore in un cilindro di un motore a vapore
 - b. espansione dei gas riscaldati in un motore a comb. interna
 - c. la compressione dell' aria in un compressore
 - d. propagazione delle onde sonore

espansione libera di un gas di Joules-Thompson

il processo è adiabatico;
non si compie lavoro: pareti rigide;
 P e V cambiano (trasf. isoterma);

pareti adiabatiche

N.B.:
non è reversibile!!!



$$U_f = U_i$$

$$U = U(T)$$

ne ricaveremo poi l' espressione analitica

I gas e la teoria cinetica

Due descizioni possibili della termodinamica:

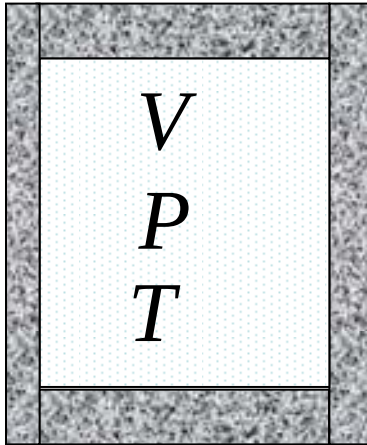
1. PARAMETRI MACROSCOPICI : P,V,T → termodinamica
2. PARAMETRI MICROSCOPICI : meccanica dei singoli atomi e molecole
 - a) **teoria cinetica**: considerazioni di carattere fisico e una matematica "semplice" per calcolare valori medi
Robert Boyle(1627-1691), Daniel Bernoulli (1700-1782), James P. Joule (1818-1889), A.Kronig (1822-1879), Rudolph Clausius(1822-1888), J. Clerk Maxwell(1831-1879).....
 - b) **meccanica statistica**: uso di tecniche più formali ed astratte; comprende la teoria cinetica. Ricava le leggi termodinamiche. Applica i sistemi della meccanica quantistica a i sistemi a molti atomi (molecole)→statistiche quantistiche
J.Willard Gibbs(1839-1903),Ludwig Boltzmann(1844-1906)

Ci occuperemo solo della teoria cinetica dei gas:

1. **interazione** tra atomi e molecole sono molto deboli
2. **temperatura** → direttamente proporzionale alla energia cinetica totale media di traslazione delle molecole (atomi)
3. **pressione** → legata alla variazione della quantità di moto delle molecole (atomi) che urtano le pareti del contenitore

$$\frac{1}{2} M \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} RT$$

$$P = \frac{1}{3} \rho \langle v^2 \rangle$$



M =massa del gas contenuto nel recipiente di volume V

ρ = densità del gas

Si può variare la densità:

$$\rho \rightarrow \rho' < \rho: \begin{cases} M' < M \Rightarrow \text{estraendo gas dal recipiente} \\ V' > V \Rightarrow \text{aumentando il volume occupato dal gas} \end{cases}$$

possiamo assumere come un fatto sperimentale:

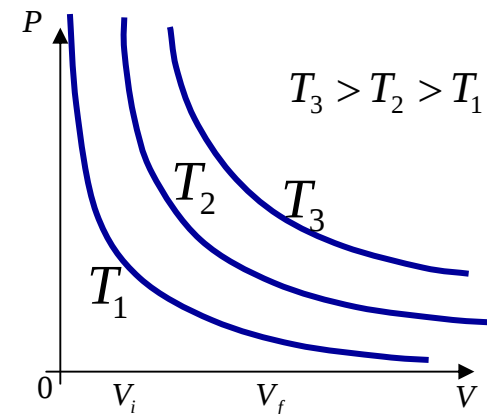
tutti i gas , indipendentemente dalla loro composizione, mostrano una relazione semplice tra P, V, T , purchè a temperature "sufficientemente alte e densità sufficientemente basse."

Per una data massa M di gas *in uno stato di equilibrio termico*, se ne misuriamo P, T, V troviamo, se la densità "è sufficientemente bassa" e per differenti valori di T :

Legge di Boyle (isoterma):

$$PV \propto \text{cost.}$$

nel piano di Clapeyron:

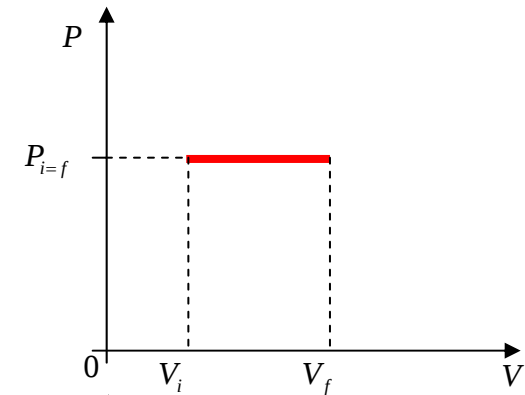


Legge (isobara) di Charles e Gay-Lussac:

$$V_{P=cost.} \propto t$$

t=temperatura in gradi Celsius

$$V_{P=cost.} = V_0(1 + \alpha t)$$

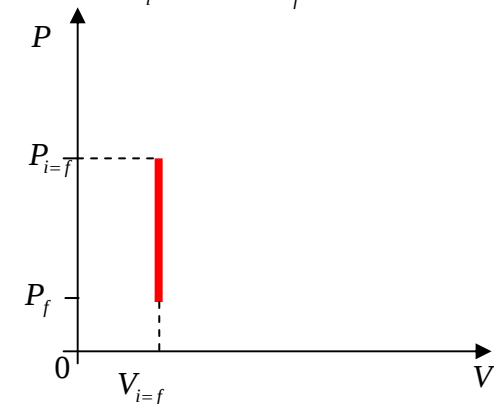


Legge (isocora) di Volta e Gay-Lussac:

$$P_{V=cost.} \propto t$$

t=temperatura in gradi Celsius

$$P_{V=cost.} = P_0(1 + \beta t)$$



Queste leggi sono tanto più rispettate quanto più il gas ha comportamento "ideale" → bassa P e alta T. Per un gas "ideale" si ha che (fatto sperimentale !);

$$\alpha = \beta = \frac{1}{273.15} ^\circ\text{C}^{-1} \quad \left\{ \begin{array}{l} V_{P=cost.} = V_0 \alpha \left(\frac{1}{\alpha} + t \right) = V_0 \alpha T \\ P_{V=cost.} = P_0 \alpha \left(\frac{1}{\alpha} + t \right) = P_0 \alpha T \end{array} \right.$$

$$T = \frac{1}{\alpha} + t = 273.15 + t$$

temperatura espressa
in gradi Kelvin

Legge di Avogadro:

Volumi uguali di gas (ideali) diversi, nelle stesse condizioni di volume , pressione e temperatura, contengono lo stesso numero di molecole.

$$m = A \cdot m_u \quad m_u = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

$$N = \frac{M}{m} = \frac{M}{m_u A}$$

per una quantità di sostanza tale
per cui la massa vale A (in grammi) :

$$N = N_A = \frac{M}{m_u A} = \frac{1}{m_u} = 6.022 \cdot 10^{26} \text{ molecole / Kmole}$$

m = massa di ogni molecola
 A = peso molecolare
 m_u = unità di massa atomica
 M = massa del gas
 N_A = numero di Avogadro
 N = numero di molecole del gas

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$$

MOLE:

quantità di materia che contiene tante particelle quante ce ne sono in 0,012 Kg dell' isotopo ^{12}C : $6.022 \cdot 10^{23}$ particelle.

Una mole di un gas qualunque, ad una certa temperatura e pressione, occupa sempre lo stesso volume.

$$\left. \begin{array}{l} T_0 = 273.15 \text{ K} \\ P_0 = 1013 \text{ hPa} \end{array} \right\} \Rightarrow V_m = 22.4 \text{ l}$$

Equazione di stato dei gas (perfetti)

siano date n moli di gas alla pressione atmosferica P_0 (1013 hPa) ed alla temperatura $T_0=273.15\text{K}$ che occupano quindi il volume:

$$V_0 = nV_m$$

se a volume costante $T_0 \rightarrow T$:

$$P_T = P_0 \alpha T \quad P_T V_0 = P_0 V_0 \alpha T = P_0 V_T$$

$$P_T V_0 = P_0 V_T = PV$$

per uno stato generico
alla temperatura T

nel S.I. (m^3) $\rightarrow$ 22.4 l (itri)

$$PV = P_0 V_0 \alpha T = n P_0 V_m \alpha T$$

$$R = P_0 V_m \alpha = 1.01325 \cdot 10^5 \cdot 0.022414 \cdot \frac{1}{273.15} = 8.314 \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

costante universale uguale per tutti i gas perfetti

$$PV = nRT$$



equazione di stato dei gas perfetti(1)

il numero di moli a volte è indicato anche come:

μ

$$PV = nRT = \frac{N}{N_A} RT = NK_B T$$

$$\frac{R}{N_A} = \frac{8.314}{6.022 \cdot 10^{23}} = K_B = 1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J / K}$$

costante (universale)
di Boltzmann

$$PV = NK_B T \Rightarrow \text{equazione di stato dei gas perfetti(2)}$$

se al posto del:
1. Volume $\rightarrow p = M/V$
2. Massa $\rightarrow A = M/N$

$$\frac{P}{\rho} = \frac{RT}{A}$$

equazione di stato dei gas perfetti(3)
 $A = \text{massa molecolare}$

Il gas perfetto non esiste ma è un' approssimazione. Ci avviciniamo a tale comportamento a bassa densità (bassa pressione) e alta temperatura.

Se avessimo un gas perfetto per fare un termometro a gas a volume costante avremmo:

$$T = 273.16 \frac{P}{P_{tr}}$$

mentre per un gas "reale" sappiamo che:

$$T = 273.16 \lim_{P_{tr} \rightarrow 0} \frac{P}{P_{tr}}$$

Abbiamo visto che: $dL = PdV \Rightarrow L = \int_{V_i}^{V_f} P(V)dV$

ma attenzione, la seconda relazione vale se:

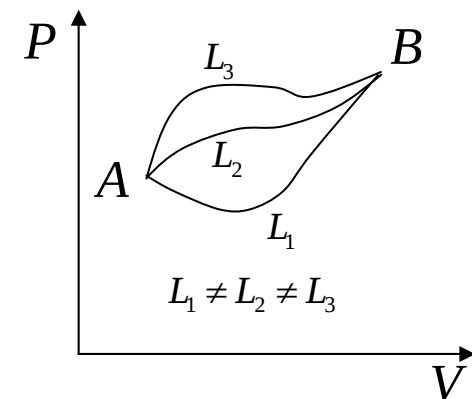
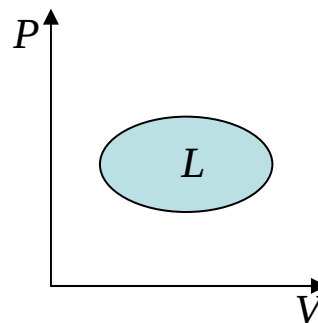
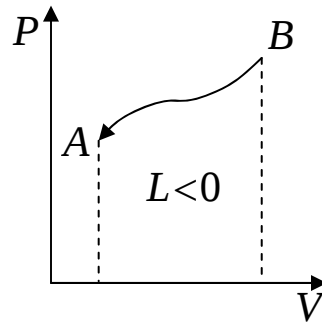
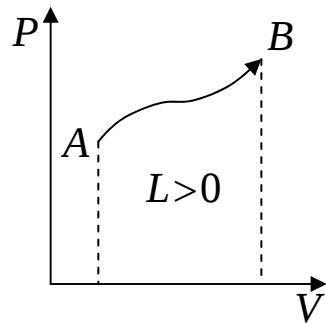
- la trasformazione è reversibile
- oppure, se la trasformazione è irreversibile, è nota la pressione ambiente :

$$L = P_{\text{ambiente}} (V_B - V_A)$$

- in tutti gli altri casi non si può applicare

Inoltre:

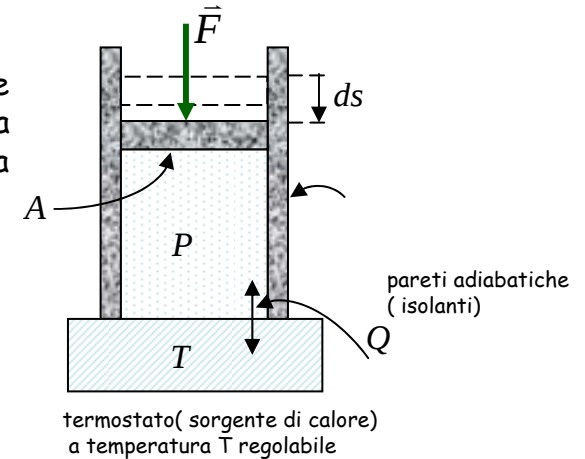
- trasformazioni isocore $\rightarrow L=0$: **SEMPRE!!!**
- se $V_B > V_A$ (espansione) il lavoro è $>0 \rightarrow$ il sistema compie lavoro sull' ambiente
- se $V_B < V_A$ (compressione) il lavoro è $<0 \rightarrow$ il sistema subisce lavoro



Esempio

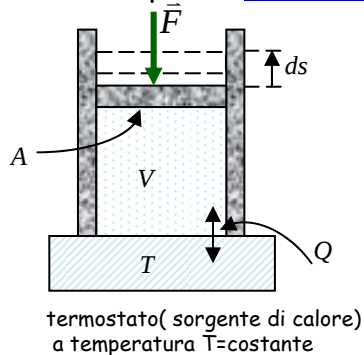
un cilindro contiene ossigeno alla temperatura $T_i = 20^\circ\text{C}$ ed alla pressione $P = 15 \text{ atm}$. Il volume iniziale è $V_i = 100\text{l}$. Se si abbassa il pistone fino a ridurre il volume a $V_f = 80\text{l}$ la temperatura sale a $T_f = 25^\circ\text{C}$. Quanto vale la pressione finale del gas?

$$P_i \frac{V_i}{T_i} = P_f \frac{V_f}{T_f} \quad P_f = P_i \frac{V_i}{T_i} \frac{T_f}{V_f} = 19 \text{ atm}$$



Esempio

calcolare il lavoro fatto, per mole, da un gas perfetto che si espande isotermicamente e reversibilmente da V_i a V_f



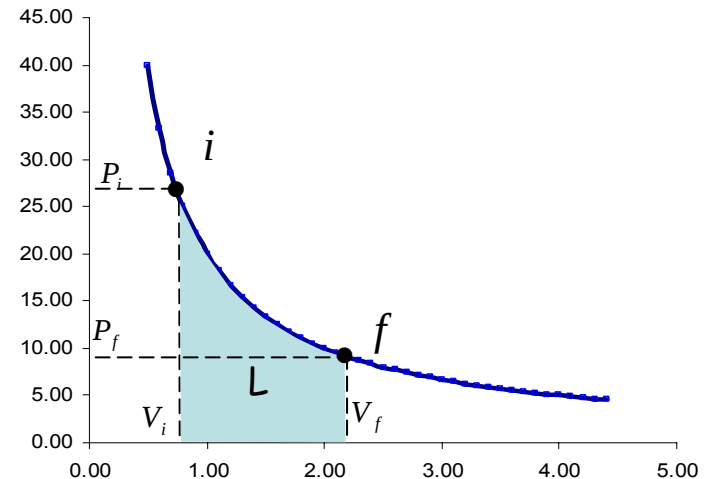
$$dL = PdV \Rightarrow L = \int_{V_i}^{V_f} PdV \quad PV = \mu RT$$

$$L = \int_{V_i}^{V_f} \frac{\mu RT}{V} dV \Rightarrow \frac{L}{\mu} = RT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$\begin{cases} \text{espansione : } L > 0 \\ \text{compressione : } L < 0 \end{cases}$$

in accordo con il
primo principio
della termodinamica

$PV = \mu RT; T = \text{cost.}$



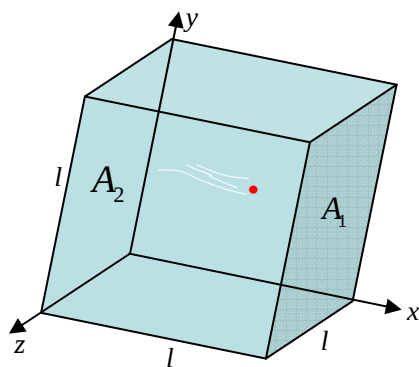
A. A. 2006-07

finqui 04 Giugno 2007

Prof. Savrié Mauro
www.fe.infn.it/~savrie

60

Calcolo cinetico della pressione



consideriamo (per semplicità ma sarebbe inessenziale):

1. gas in un recipiente cubico
2. pareti perfettamente elastiche

sia data una molecola:

1. di massa m
2. velocità $V = V(V_x, V_y, V_z)$
3. che urta la parete di area A
4. gli urti sono indipendenti per le 3 componenti delle velocità (è un VETTORE!!!)

$\Delta P = P_f - P_i = -mv_x - (mv_x) = -2mv_x$ ortogonale ad $A1$. La Q.d.M. comunicata a $A1$ sarà: $2mv_x$

supponiamo che la particella raggiunga $A2$ senza urti con altre particelle, collida con $A2$ e ritorni su $A1$. Il percorso, se senza collisioni, richiederà un tempo:

$$t = \frac{2l}{v_x} \text{ = intervallo di tempo tra due collisioni con } A1$$

$$n = \frac{v_x}{2l} \text{ = numero di collisioni con } A1 \text{ nell' unità di tempo}$$

$$2mv_x \frac{v_x}{2l} = \frac{mv_x^2}{l}$$

$$p = p_{tot} = \frac{m}{l^3} \sum_{i=1,n} v_{x,i}^2$$

$$p = \frac{F}{A_1} \quad \leftarrow \quad \vec{F} = \frac{d\vec{P}}{dt}$$

quantità di moto trasmessa ad $A1$ (variazione della quantità di moto) nell' unità di tempo

se n = numero di particelle per unità di volume:

$$n = \frac{N}{l^3} \quad p = m \cdot n \sum_{i=1,n} \frac{v_{x,i}^2}{N} = \rho \langle v_x^2 \rangle$$

per un sistema di particelle tutte uguali:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \Rightarrow \boxed{P = \frac{1}{3} \rho \langle v^2 \rangle}$$

N.B.

- *abbiamo trascurato gli urti tra molecole*
- *abbiamo considerato una sola faccia del contenitore*
- *abbiamo considerato una particolare geometria: cubo*

velocità quadratica media
(è una grandezza microscopica) $v_{q.m.} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \Rightarrow \boxed{= \sqrt{\frac{3p}{\rho}}}$ Solo in base a parametri macroscopici !!!!!

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle \Rightarrow PV = \frac{1}{3} Nm \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} M \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} \mu A \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} \mu A \langle v^2 \rangle \right)$$

ma per un moto di sola traslazione: $\frac{1}{2} \mu A \langle v^2 \rangle = \langle E_k \rangle \quad PV = \frac{2}{3} \langle E_k \rangle = \mu RT$

$$\boxed{\frac{1}{2} A \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} RT}$$

$$\boxed{\frac{1}{2} \frac{A}{N_A} \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} K_B T}$$

$$K_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

$$m = \frac{A}{N_A} = \text{massa di una singola molecola}$$

A. A. 2006-07

$$\boxed{v_{q.m.} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \left(\frac{3KT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3RT}{A} \right)^{\frac{1}{2}}}$$

Esempio

calcolare la velocità quadratica media delle molecole di idrogeno a 0°C e 1 atm, supponendo che si comporti come un gas perfetto.

$$1 \text{ atm} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ N / m}^2$$

$$\rho_{c.n.} = 8.99 \cdot 10^{-2} \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$P = \frac{1}{3} \rho \langle v^2 \rangle$$

$$v_{q.m.} = \sqrt{3 \frac{P}{\rho}} \cong 2 \text{ Kms}^{-1}$$

gas	$V_{q.m.}(0^\circ\text{C})$ m/s	peso molecolare g/mole	En. cinetica media per mole (0°C) $1/2 m v_{q.m.}^2$
O ₂	461	32	3400
N ₂	493	28	3390
Aria	485	28.8	3280
CO	493	28	3390
H ₂	1838	2.02	3370
He	1311	4.0	3430

Esempio

supponendo che la velocità del suono in un gas sia la stessa della $v_{q.m.}$ delle molecole, mostrare la variazione della velocità del suono con T.

$$\rho = \frac{m_{tot}}{V} = \mu \frac{m_{mol}}{V} \quad \begin{matrix} m_{tot} = \text{massa gas} \\ m_{mol} = \text{peso molecolare} \end{matrix} [g \cdot mole^{-1}] \quad PV = \mu RT$$

$$\frac{P}{\rho} = \frac{RT}{m}$$

$$v_{q.m.} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} = \sqrt{\frac{3RT}{m}}$$

$$\left. \begin{matrix} v_1 \Rightarrow T_1 \\ v_2 \Rightarrow T_2 \end{matrix} \right\} \Rightarrow \frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$$

in aria:

$$\left. \begin{matrix} T_1 = 273K \rightarrow v_1 = 332 \text{ ms}^{-1} \\ T_2 = 300K \rightarrow v_2 = ? \end{matrix} \right\} \Rightarrow v_2 = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} v_1 = 348 \text{ ms}^{-1}$$

Importante

l' energia cinetica traslazionale/mole ha (circa) lo stesso valore per tutti i gas alla stessa temperatura. Alla stessa temperatura, il rapporto tra le velocità quadratiche medie delle molecole dei due gas vale la radice quadrata del rapporto inverso delle loro masse.

$$T = \frac{2}{3K} \frac{m_1 \langle v_1^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3K} \frac{m_2 \langle v_2^2 \rangle}{2}$$

$$\sqrt{\frac{\langle v_1^2 \rangle}{\langle v_2^2 \rangle}} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

Applicazione

diffusione di miscele di due gas attraverso le pareti porose di un recipiente. Il rapporto tra il numero delle molecole che escono dalle pareti porose in un Δt vale: $\sqrt{m_2/m_1}$: il gas più leggero diffonde più velocemente. Esempio: separazione dell' U^{235} (0.7%;fissile) dall' U^{238} (99.3%;non fissile). Si usa un gas come l'esafluoruro di Uranio.

Calori specifici dei gas perfetti

presupposti:

1. il gas è costituito da molecole come sfere elastiche rigide
2. le molecole sono in moto casuale ed obbediscono alle leggi del mot di Newton
3. il numero delle molecole per unità di volume è grande
4. il volume proprio delle molecole è trascurabile rispetto a quello occupato dal gas
5. non ci sono interazioni se non negli urti (perfettamente elastici e in Δt trascurabile)
6. ...e quindi non esiste nessuna energia potenziale interna
7. non avvengono deformazioni negli urti
8. l' energia interna U_i è quindi tutta cinetica:

$$U_i = \frac{3}{2} NK_B T = \frac{3}{2} \mu RT$$

l' energia interna è proporzionale alla temperatura assoluta e dipende **SOLO** dalla temperatura (non dipende da P e V)

sappiamo che

calore specifico: quantità di calore per unità di massa richiesta per aumentare di un grado la temperatura di una certa sostanza

grammo molecola: unità di massa per i gas

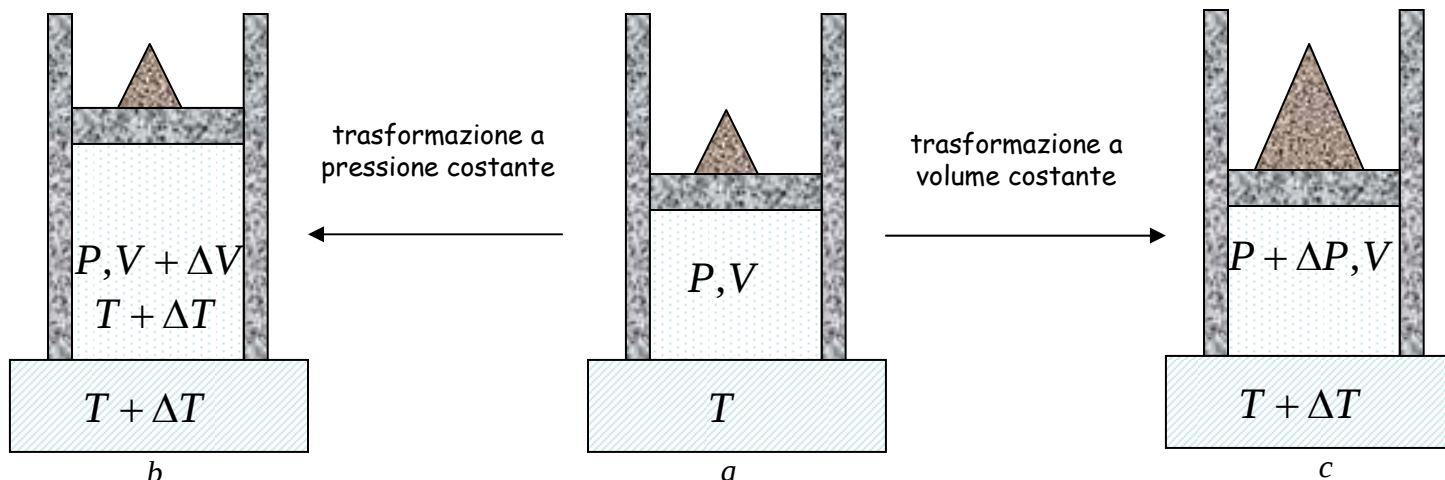
calore specifico molare: definito usando la grammo-molecola come unità di massa

per i gas sono di uso pratico:

- C_p = calore specifico molare a pressione costante
- C_v = calore specifico molare a volume costante

vedremo che, a rigore è vero solo per gas monoatomici !!

Eseguiamo le trasformazioni reversibili:



trasformazione a volume costante:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta L \quad \Delta Q = \mu C_V \Delta T \quad \Delta L = p \Delta V = 0$$

$$\Delta U = \mu C_V \Delta T$$

riportiamo il sistema allo stato iniziale e poi eseguiamo una trasformazione a pressione costante:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta L \quad \Delta Q = \mu C_P \Delta T \quad \Delta L = p \Delta V$$

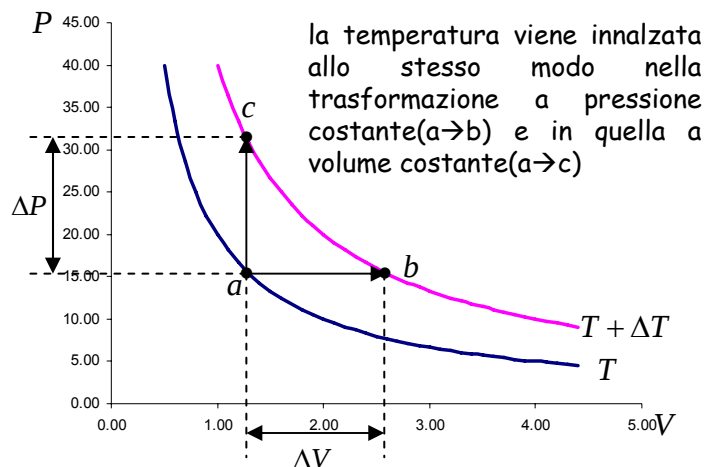
ma U dipende solo da T e ΔT è la stessa nei due casi:

$$\mu C_P \Delta T = \mu C_V \Delta T + P \Delta V = \mu C_V \Delta T + \mu R \Delta T$$

relazione di Mayer

$$C_P - C_V = R$$

$$\begin{cases} 1.99 \text{ cal} \cdot (\text{mole} \cdot \text{K})^{-1} \\ 8.31 \text{ J} \cdot (\text{mole} \cdot \text{K})^{-1} \end{cases}$$



lavoro a $P=\text{cost.}$ che compie una mole di gas per un $\Delta T=1K$

$$\mu C_P \Delta T = \mu C_V \Delta T + P \Delta V$$

$$\left. \begin{array}{l} C_P - C_V = R \\ U_i = \frac{3}{2} \mu RT \end{array} \right\} \Rightarrow C_V = \frac{dU_i}{\mu dT} = \frac{d}{\mu dT} \left[\frac{3}{2} \mu RT \right]$$

non è vera per i gas
biatomici e poliatomici

$$C_V = \frac{3}{2} R = \frac{3}{2} 1.986 \frac{\text{cal}}{\text{mole} \cdot K} \cong 3 \frac{\text{cal}}{\text{mole} \cdot K}$$

abbastanza vero per i gas
monoatomici

$$R = 8.314 J \text{mole}^{-1} K^{-1}$$

$$C_V = \frac{3}{2} R \cong 12.5 J \text{mole}^{-1} K^{-1}$$

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma = \gamma(t) > 1 \quad \text{sempre!!!}$$

non è generalmente corretta e la teoria cinetica, dalla quale discende deve essere modificata per potere essere usata come approssimazione per i gas reali

ESPERIMENTO

1. gas monoatomici (es. Elio, Neon, Argon, vapori di Sodio e Mercurio):

$$C_V = \frac{3}{2} R \quad C_P = \frac{5}{2} R \quad \gamma = \frac{5}{3} = 1.67$$

2. gas biatomici (es. Azoto, Ossigeno)

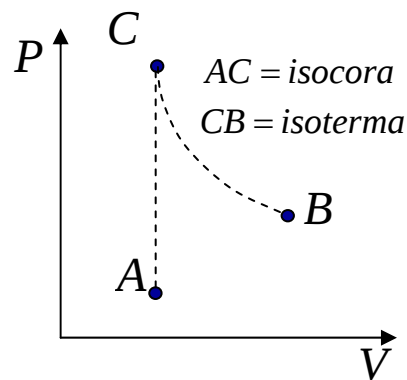
$$C_V = \frac{5}{2} R \quad C_P = \frac{7}{2} R \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1.4$$

3. gas poliatomici (es. CO_2 , CH_4) ed alcuni biatomici (es. Fluoro, Cloro, Bromo) variano con T secondo leggi particolari

$$C_V = 3R = 6; C_P = 4R; \gamma = 1.33$$

Riassumiamo: dall' esperienza di Joules (espansione libera adiabatica) l' energia interna è funzione solo della temperatura.

$$U = U(T)$$



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

nella trasformazione isoterma: $\Delta U = 0$

nella trasformazione isocora: $L=0 \rightarrow \Delta U = Q$

$$\Delta U = U_B - U_A = \mu c_V (T_B - T_A) = \mu c_V \Delta T$$

$$dU = \mu c_V dT$$

$$c_V = \mu \frac{dU}{dT}$$

$$\Delta U = U_B - U_A = \mu \int_{T_A}^{T_B} c_V dT$$

dal primo principio:

$$dQ = \mu c_V dT + dW \quad Q = \mu \int_{T_A}^{T_B} c_V dT + W \quad Q = \mu c_V \Delta T + W \quad \text{se } c_V = \text{cost.}$$

se la trasformazione è reversibile:

$$dQ = \mu c_V dT + p dV \quad Q = \mu \int_{T_A}^{T_B} c_V dT + \int_{V_A}^{V_B} p dV \quad Q = \mu c_V \Delta T + \int_{V_A}^{V_B} p dV \quad \text{se } c_V = \text{cost.}$$

in generale:

$$\Delta U = \mu c_V \Delta T \rightarrow \text{sempre}$$

$$Q = \mu c_V \Delta T \rightarrow \text{isocore}$$

$$Q = c_p \Delta T \rightarrow \text{isobare}$$

Studio di alcune trasformazioni particolari

Trasformazioni adiabatiche: $\Delta Q = 0$

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta L \quad 0 = \mu c_V \Delta T + W$$

• Espansione adiabatica $W_{AB} > 0 \rightarrow \Delta U < 0 \rightarrow T_B < T_A$

• Compressione adiabatica $W_{AB} < 0 \rightarrow \Delta U > 0 \rightarrow T_B > T_A$

ma se è reversibile: $\Delta T = -\frac{p\Delta V}{\mu c_V}$

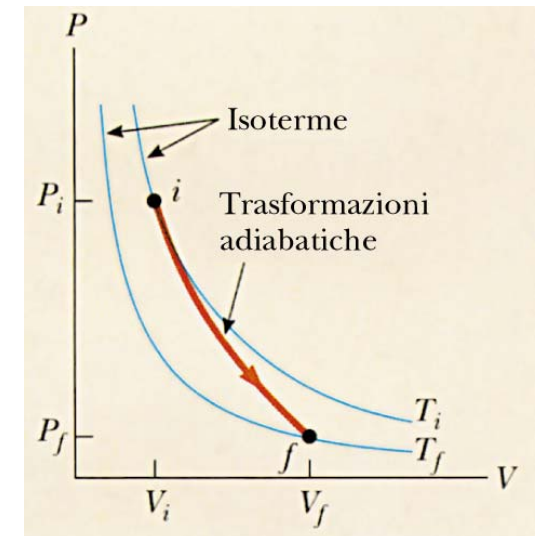
per un gas perfetto: $pV = \mu RT \Rightarrow p\Delta V + V\Delta p = \mu R\Delta T \Rightarrow \Delta T = \frac{p\Delta V + V\Delta p}{\mu R} = \frac{p\Delta V + V\Delta p}{\mu(c_P - c_V)}$

$$-\frac{p\Delta V}{\mu c_V} = \frac{p\Delta V + V\Delta p}{\mu(c_P - c_V)} \quad p\Delta V c_P + V\Delta p c_V = 0 \quad \frac{p\Delta V c_P}{pV c_V} + \frac{V\Delta p c_V}{pV c_V} = 0 \quad \frac{\Delta V}{V} \cdot \frac{c_P}{c_V} + \frac{\Delta p}{p} = 0$$

Per una trasformazione infinitesima:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} &= 0 \\ \ln p + \gamma \ln V &= \text{cost.} \end{aligned} \right\} \Rightarrow pV^\gamma = \text{cost} \Rightarrow \text{equazione di stato per una trasformazione adiabatica}$$

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



Esempio

la compressione e rarefazione in un' onda sonora alle frequenze udibili sono praticamente processi adiabatici. Trovare la velocità del suono in un gas perfetto. Sappiamo già che:

$$v = \sqrt{\frac{B}{\rho}} \quad \begin{array}{l} \text{modulo di compressione} \\ \text{densità del gas} \end{array} \quad B = -V \left(\frac{\Delta p}{\Delta V} \right) \quad \begin{array}{l} \text{dipende dalle modalità secondo cui } p \text{ varia. Ma per} \\ \text{processi quasi-statici a } T=\text{cost.} \quad B_{\text{isotermico}} = -V \left(\frac{dp}{dV} \right)_{\text{isotermico}} \end{array}$$

in un processo isotermico: $pV = \text{cost}$

$$\text{derivando rispetto a } V \quad p + V \left(\frac{dp}{dV} \right)_{\text{isotermico}} = 0 \Rightarrow B_{\text{isotermico}} = p$$

$$\text{in un processo adiabatico :} \quad B_{\text{adiabatico}} = -V \left(\frac{dp}{dV} \right)_{\text{adiabatico}} \quad pV^\gamma = \text{cost} \quad p\gamma V^{\gamma-1} + V^\gamma \left(\frac{dp}{dV} \right)_{\text{ad.}} = 0$$

$$B_{\text{adiabatico}} = \gamma p$$

$$v = \sqrt{\frac{B}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}}$$

Newton aveva sbagliato considerandolo isotermico ed aveva trovato:

$$v = \sqrt{\frac{B}{\rho}} = \sqrt{\frac{p}{\rho}}$$

Trasformazioni isoterme:

$$\Delta U = 0$$

$$Q = W$$

$$P_A V_A = P_B V_B$$

• Espansione isoterma

$$W_{AB} > 0 \rightarrow Q_{AB} > 0$$

• Compressione isoterma

$$W_{AB} < 0 \rightarrow Q_{AB} < 0$$

...se reversibile:

$$W_{AB} = \int_A^B p dV = \int_A^B \frac{\mu RT}{V} dV = \mu RT \int_A^B \frac{dV}{V} = \mu RT \ln \frac{V_B}{V_A} = Q \neq 0$$

Sempre!

(a meno che $T=0$
ma non può essere)

Trasformazioni isocore:

$$\Delta V = 0 \rightarrow W = 0$$

$$\Delta U = Q$$

Se c_v e' costante:

$$Q = \Delta U = \mu c_v (T_B - T_A)$$

Poichè il volume e' costante:

$$\frac{p_A}{T_A} = \frac{p_B}{T_B} \Rightarrow \frac{p_A}{p_B} = \frac{T_A}{T_B}$$

Trasformazioni isobare:

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

$$\frac{V_A}{T_A} = \frac{V_B}{T_B} \Rightarrow \frac{V_A}{V_B} = \frac{T_A}{T_B} \quad \begin{cases} Q = \mu c_p (T_B - T_A) \\ W = p(V_B - V_A) = p \left(\frac{\mu R T_B}{p} - \frac{\mu R T_A}{p} \right) = \mu R (T_B - T_A) \end{cases}$$

E deve essere sempre:

$$Q - W = \Delta U = \mu c_v (T_B - T_A)$$

Entalpia:

$$H = U + pV \quad \Rightarrow \quad \text{E' una funzione di stato}$$

$$U = U(T); pV = f(T) \Rightarrow H = H(T)$$

Per una trasformazione infinitesima: $dH = dU + d(pV) = \mu c_V dT + \mu R dT = \mu c_p dT$

Per una trasformazione finita: $\Delta H = \mu \int_{T_A}^{T_B} c_p dT \quad \Delta H = \mu c_p (T_B - T_A) \quad \text{se } c_p = \text{cost.}$

In particolare per una trasformazione isobara:

$$\delta Q = dU + p dV = dH \Rightarrow c_p = \frac{1}{\mu} \frac{dH}{dT}$$

$$Q = \int \delta Q = H_{fin.} - H_{in.}$$

Ricordiamo, per analogia, che per una trasformazione isocora:

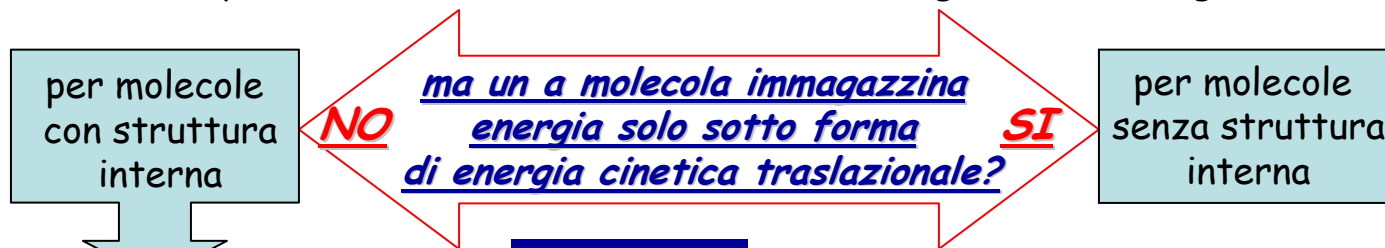
$$Q = \Delta U \Rightarrow c_V = \frac{1}{\mu} \frac{dU}{dT}$$

$$H_f > H_i \Rightarrow Q > 0 \text{ processo endotermico}$$

$$H_f < H_i \Rightarrow Q < 0 \text{ processo esotermico}$$

La teoria cinetica non spiega i calori specifici e fu modificata da Clausius nel 1857:

- i calori specifici sono da mettere in relazione con la variazione di temperatura
- i calori specifici sono da mettere in relazione con gli scambi energetici (calore)



1. energia cinetica traslazionale:

$$E_K = \frac{1}{2} m v_x^2$$

2. energia cinetica rotazionale:

$$E_R = \frac{1}{2} I \omega_x^2$$

3. energia cinetica vibrazionale:

$$E_V = \frac{1}{2} \mu v^2$$

4. enrgia potenziale vibrazionale:

$$U_V = \frac{1}{2} k x^2$$

quando il numero di molecole è molto grande ed è applicabile la meccanica newtoniana, tutti i termini hanno lo stesso valore medio e questo dipende solo dalla temperatura

teorema di equipartizione dell' energia (J. Clerk Maxwell)

gradi di libertà termodinamici

energia cinetica di traslazione: $E_{K,x} = \frac{1}{2} m v_x^2 = \frac{3}{2} RT$ per una mole e per una dimensione!!!!!!

l' energia cinetica di traslazione è la somma di tre termini

$$E_k = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

per il teorema dell' equipartizione, ogni termine contribuisce all' energia totale con la stessa quantità del tipo:

$$\frac{1}{2}RT$$

1. GAS MONOATOMICI: solo traslazione

$$U_i = \frac{3}{2}\mu RT \quad c_V = \frac{1}{\mu} \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}R \cong 3 \text{ cal / mole} \cdot K$$

$$\left. \begin{array}{l} c_V = \frac{3}{2}R \\ c_P = \frac{5}{2}R \end{array} \right\} \Rightarrow \gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{5}{3} = 1.67$$

2. GAS BIATOMICI (struttura "a manubrio") : anche rotazioni attorno a tre assi perp. (assi principali di inerzia). Il contributo della rotazione attorno al terzo asse princ. di inerzia è trascurabile.

$$U_i = 3\mu \left(\frac{1}{2}RT \right) + 2\mu \left(\frac{1}{2}RT \right) = \frac{5}{2}\mu RT \quad \text{per mole} \quad c_V = \frac{5}{2}R \cong 5 \text{ cal / mole} \cdot K$$

gradi di libertà
traslazionali

gradi di libertà
rotazionali

$$\left. \begin{array}{l} c_V = \frac{5}{2}R \\ c_P = \frac{7}{2}R \end{array} \right\} \Rightarrow \gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{7}{5} = 1.4$$

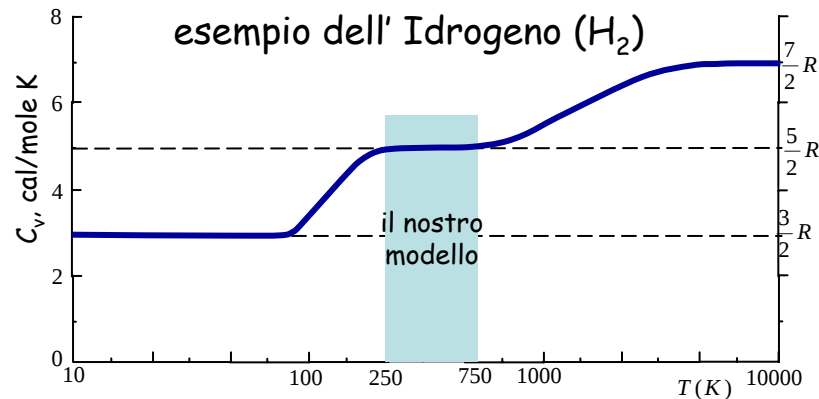
3. GAS POLIATOMICI (strutture " a manubrio"): molecole come gruppi di 3 o più atomi (sfere rigide) per cui si hanno anche rotazioni attorno a tre assi mutuamente perp.

$$U_i = 3\mu \left(\frac{1}{2} RT \right) + 3\mu \left(\frac{1}{2} RT \right) = 3\mu RT \quad c_v = 3R \cong 6 \text{ cal / mole} \cdot K \quad \left. \begin{array}{l} c_v = 3R \\ c_p = 4R \end{array} \right\} \Rightarrow \gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{4}{3} = 1.33$$

Tipo di GAS	GAS	c _p	c _v	c _p -c _v	γ=c _p /c _v
monoatomico	He	4.97	2.98	1.99	1.67
	A	4.97	2.98	1.99	1.67
biatomico	H ₂	6.87	4.88	1.99	1.41
	O ₂	7.03	5.03	2.00	1.40
	N ₂	6.95	4.96	1.99	1.40
	Cl ₂	8.29	6.15	2.14	1.35
poliatomico	CO ₂	8.83	6.80	2.03	1.30
	SO ₂	9.65	7.50	2.15	1.29
	C ₂ H ₆	12.35	10.30	2.02	1.20
	NH ₃	8.80	6.65	2.15	1.31

T=20°C
P=1 atm

approssimazione molto migliore ma ancora non abbiamo considerato i modi "vibrazionali":
manubri→molle. Abbiamo modifiche successive a seconda del tipo di atomi→cessa la validità
generale del modello→fenomenologia: in assenza di un modello teorico "globale"



N.B.

i vari gradi di libertà si attivano a valori di temperatura differenti: questo in contraddizione con le assunzioni della teoria cinetica per cui l' energia si ripartisce tra i vari gradi di libertà e nessun meccanismo "newtoniano" può favorirne uno piuttosto che un altro.

la meccanica classica non è più adeguata

diventano importanti gli effetti quantistici

1. l' energia interna associata agli atomi in un gas non è continua
2. nelle transizioni tra i livelli si emette o si assorbe energia
3. l' energia media di traslazione di un atomo è: $3/2KT$: se si innalza la temperatura di una quantità tale che $3/2KT$ sia maggiore ad uno dei valori permessi di eccitazione interna dell' atomo $\rightarrow$ un grande numero di atomi può assorbire, per collisione anelastica, un' energia sufficiente per una transizione $\rightarrow$ emissione radiativa alla diseccitazione.

energia cinetica di traslazione e temperatura ambiente:

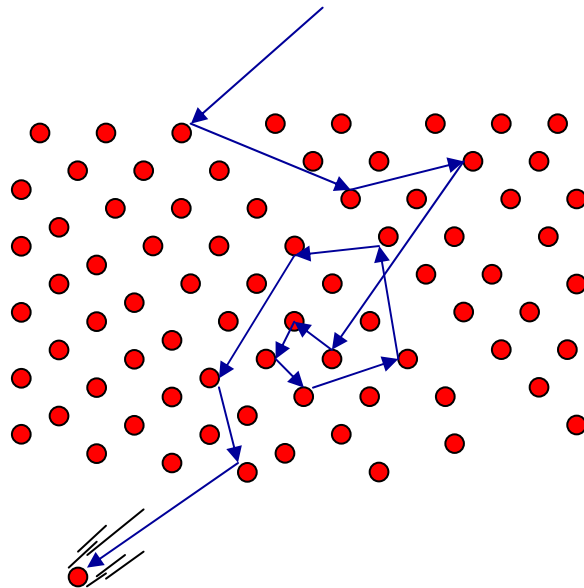
$$\text{a } T=300K: \quad \frac{3}{2}KT = \frac{3}{2}(1.38 \cdot 10^{-23})300 = 6.21 \cdot 10^{-21} J / \text{molecola} \approx \frac{1}{25} eV \quad 1eV = 1.6 \cdot 10^{-19} J$$

a che temperatura dobbiamo portare un gas di idrogeno perchè emetta radiazione corrispondente al suo primo livello eccitato (10.2eV)?

$$\begin{array}{l} \frac{3}{2}K_B T = 10.2 eV \\ \frac{3}{2}K_B(300K) = \frac{1}{25} eV \end{array} \Rightarrow \frac{\frac{3}{2}K_B T_x}{\frac{3}{2}K_B(300K)} = \frac{10.2}{1/25} \Rightarrow T_x \cong 7.5 \cdot 10^4 K$$

Cammino Libero Medio

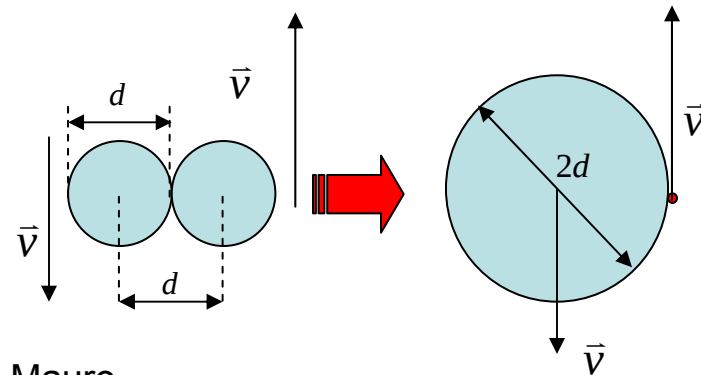
- ❑ Le molecole gassose, si muovono e collidono.
- ❑ le uniche forze durante le collisioni sono forze interne
- ❑ si muovono "in media" di moto rettilineo uniforme
- ❑ le molecole non sono puntiformi (non colliderebbero mai !!)
- ❑ il cammino libero medio: è la distanza media percorsa tra due urti successivi
- ❑ se fossero "molto grandi" (rispetto alle dimensioni in gioco!!) il cammino libero medio sarebbe nullo → il cammino libero medio è in relazione al numero di molecole per unità di volume ed alle dimensioni delle molecole



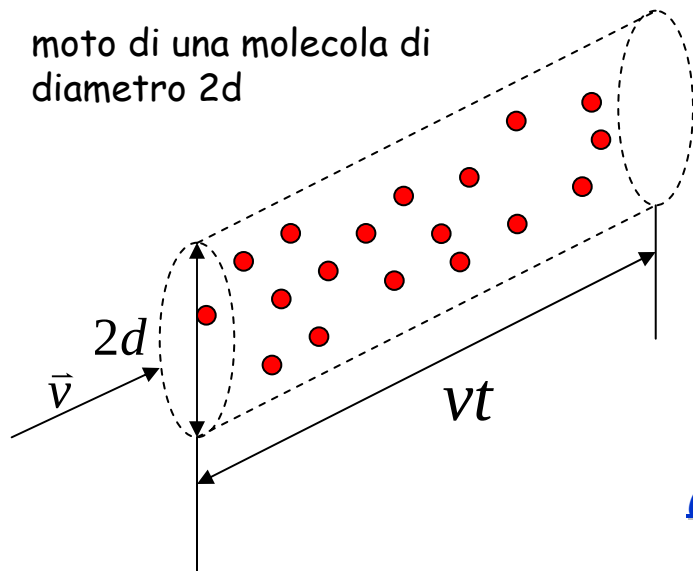
supponiamo:

- molecole di diametro d
- urto per collisione da "contatto" con sezione d' urto: πd^2

descrizione equivalente: urto di molecole puntiformi con molecole di diametro: $2d$



moto di una molecola di
diametro $2d$



n : numero di molecole per unità di volume

$(\pi d^2 vt)n$: numero di molecole contenute nel volume
"spazzato dalla molecola di diametro $2d$

cammino libero medio:
(molecole bersaglio "fisse")

$$\langle l \rangle = \frac{vt}{\pi d^2 n vt} = \frac{1}{\pi d^2 n}$$

più verosimilmente:
(molecole bersaglio "in moto")

$$\langle l \rangle = \frac{\langle v_{mol.} \rangle t}{\pi d^2 n \langle v_{rel} \rangle t} = \frac{1}{\pi \sqrt{2} n d^2}$$

nell' atmosfera, $\langle l \rangle$:

- a $h=0m$ (760 mmHg): 10^{-5} cm
- a $h=100Km$ (10^{-5} mmHg): 1m
- a $h= 300km$ (10^{-6} mmHg): 10Km (anche se ci sono ancora 10^8 particelle cm^{-3})
- ad altezze molto più alte il concetto perde significato e le molecole dirette "verso l' alto" possono lasciare l' atmosfera

Esempio

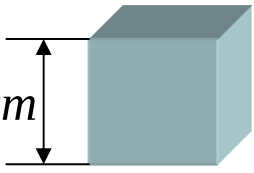
calcolare il cammino libero medio e la frequenza di collisione di molecole in aria a 0°C e alla pressione di 1 atm. Come diametro molecolare effettivo sia $d=2.0 \cdot 10^{-8}\text{cm}$. La velocità media delle molecole nelle condizioni stabilite è circa $1.0 \cdot 10^5 \text{ cm s}^{-1}$ e ci sono circa $3 \cdot 10^{19} \text{ molecole cm}^{-3}$.

$$\langle l \rangle = \frac{1}{\pi \sqrt{2} n d^2} = \frac{1}{\pi \sqrt{2} (3 \cdot 10^{19}) (2 \cdot 10^{-8})^2} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$$

che vale circa 1000 diametri molecolari!!!

La frequenza di collisione vale: $\frac{v}{\langle l \rangle} = \frac{10^5}{2 \cdot 10^{-5}} = 5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ 5 miliardi di urti al secondo!!!

in condizioni di vuoto spinto tutti gli urti avvengono con le sole pareti del recipiente


$$\left. \begin{array}{l} P = 10^{-6} \text{ mmHg} \\ l = 10 \text{ cm} \\ N = 10^{12} \text{ molecole} \end{array} \right\} \Rightarrow \langle l \rangle \cong 10^4 \text{ m}$$

Distribuzione delle velocità molecolari

1. in un gas a determinate condizioni le molecole hanno una certa velocità media
2. le velocità molecolari non sono però uguali (urti)
3. J. Clerk Maxwell ha calcolato che:

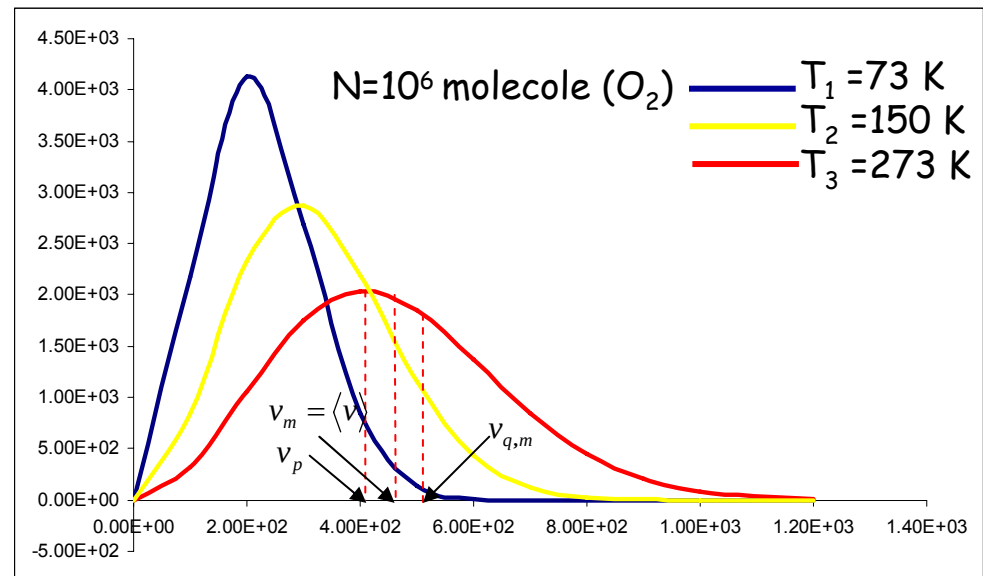
$$N(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\left(\frac{mv^2}{2k_B T} \right)}$$

$$N = \int_0^{\infty} N(v) dv \quad \text{numero totale di molecole}$$

$N(v)dv$ = numero di molecole con velocità compresa tra v e $v+dv$; funzione solo di T
 T = temperatura assoluta
 k_B = costante di Boltzmann
 m = massa delle molecole

con la Temperatura:

- cresce la $v_{q,m}$
- la distribuzione si allarga
- poichè N è cost $\rightarrow v_p$ si riduce con l' aumento di T
- aumenta il numero di molecole con v maggiore di un certo valore (aumenta la velocità delle reaz. chimiche con T)
- Nei liquidi si ha una distribuzione simile $\rightarrow$ evaporazione a $T <$ ebollizione $\rightarrow$ il liquido si raffredda
- $N(v)$ dipende anche da $m \rightarrow$ a grandi altitudini sfugge prima l' idrogeno dell' ozono e di altri gas più pesanti



Esempio

Sia dato un sistema di 10 particelle le cui velocità, in m/s, sono: velocità: 0;1.0;2.0;3.0;3.0;3.0;4.0;4.0;5.0;6.0. Trovare:

1. velocità media;
2. velocità quadratica media;
3. velocità più probabile.

$$\langle v \rangle = \sum_{i=1}^{10} \frac{v_i}{10} = 3.1 \text{ms}^{-1}$$

$$\langle v^2 \rangle = \sum_{i=1}^{10} \frac{(v_i)^2}{10} = 12.5 \text{ms}^{-1} \quad v_{q,m} = \sqrt{\sum_{i=1}^{10} \frac{(v_i)^2}{10}} = 3.5 \text{ms}^{-1}$$

$$v_P = 3.0 \text{ms}^{-1}$$

Esempio (.....i calcoli non importano)

usare la legge di distribuzione di Maxwell per determinare la velocità media, quella quadratica media e la più probabile delle molecole di un gas in funzione dei parametri del gas.

$$\langle v \rangle = \frac{\int_0^\infty N(v) v dv}{N} \quad \text{poniamo: } \lambda = \frac{m}{2KT} \quad \text{e dalle tavole:}$$

$$\int_0^\infty v^2 e^{-\lambda v^2} dv = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^3}} \quad \int_0^\infty v^3 e^{-\lambda v^2} dv = \frac{1}{2\lambda^2} \quad \int_0^\infty v^4 e^{-\lambda v^2} dv = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^5}}$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{KT}{m}} = 1.59 \sqrt{\frac{KT}{m}}$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\int_0^\infty N(v) v^2 dv}{N} = \sqrt{\frac{3KT}{m}} = 1.73 \sqrt{\frac{KT}{m}}$$

$$\int_0^\infty v^2 e^{-\lambda v^2} dv = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^3}} \quad \int_0^\infty v^3 e^{-\lambda v^2} dv = \frac{1}{2\lambda^2} \quad \int_0^\infty v^4 e^{-\lambda v^2} dv = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^5}}$$

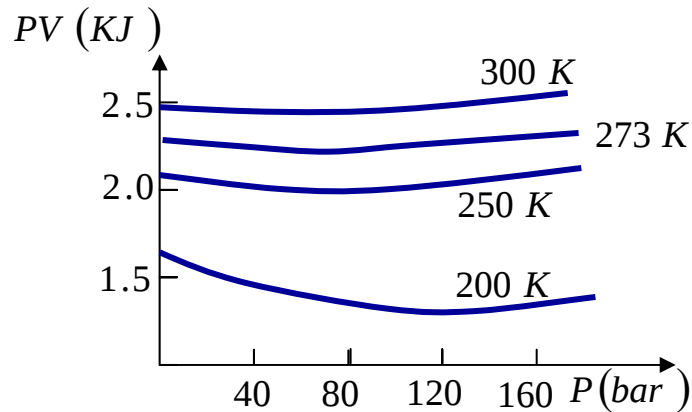
$$v_P : \frac{dN(v)}{dv} = 0 \Rightarrow v_P = \sqrt{\frac{2KT}{m}} = 1.41 \sqrt{\frac{KT}{m}}$$

Gas reali

l' equazione di stato dei gas perfetti:

$$PV = n R T$$

In un gas perfetto il prodotto $PV=PV(T)$ e' funzione solo della temperatura ma non nei gas reali per l' interazione molecolare. Per una mole di Azoto ad esempio:



$$\frac{PV}{n R T} = 1 + c_1 p + c_2 p^2 + c_3 p^3 \dots\dots\dots$$

$$c_i = c_i(T) \rightarrow \text{Coefficienti di viriale} \quad c_i \propto \frac{1}{T}$$

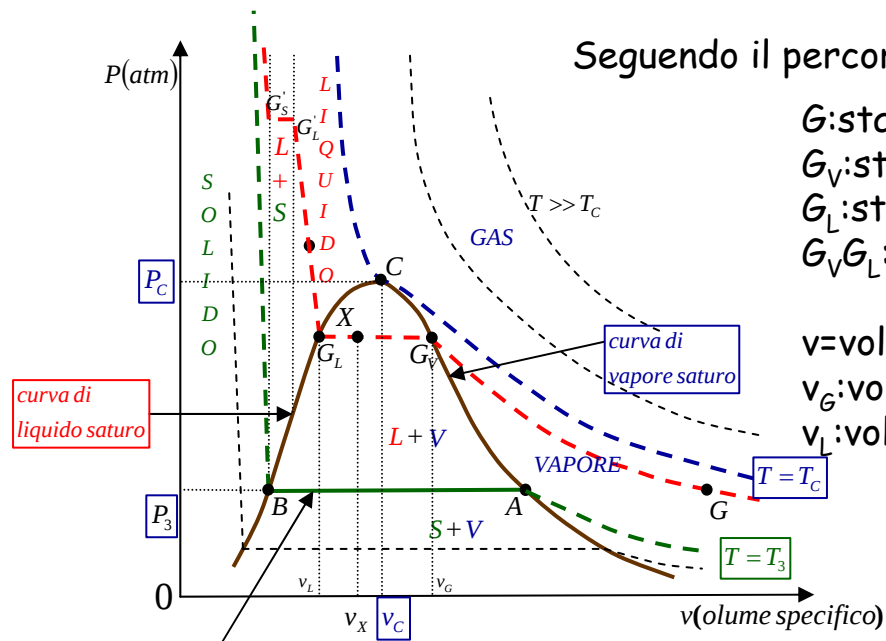
Per un gas ideale: $U_i = U_i(T) \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0$

Per un gas reale: se ad esempio eseguiamo un' espansione isoterma da p a $p_0 < p$.
Se misuriamo W e Q :

- $\Delta U_i = U_i(p, T) - U_i(p_0, T) < 0$
- $|\Delta U_i| \propto p - p_0$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T \neq 0$$

Per 1 mole di aria a 310K è uguale a -6J/bar. A $T=\text{cost}$. $U=U_0+kp$.
Se $p \rightarrow 0$ $U=U(T)$ solamente



Seguendo il percorso in rosso:

G: stato gassoso (vapore)
 G_V : stato di vapore saturo
 G_L : stato di liquido saturo
 $G_V G_L$: cambiamento di fase isothermico da G a L

v : volume specifico (V/M)

v_G : volume specifico in fase gassosa

v_L : volume specifico in fase liquida $v_L < v_G$

$$v_x = \frac{V_x}{m_L + m_G} = \frac{V_L + V_G}{m_L + m_G}$$

$$= \frac{v_L m_L + v_G m_G}{m_L + m_G}$$

$$\frac{m_G}{m_L} = \frac{v_x - v_L}{v_G - v_x} = \frac{XG_L}{XG_S}$$

La pressione costante nella transizione da vapore a liquido si chiama anche:

Tensione di vapore saturo (P_{VS})

$$\ln p_{VS} = \ln m - \frac{n}{T}$$

m, n parametri debolmente dipendenti da T

Per $T < T_c$:

- CA: saturazione vapore
- CB: saturazione liquido
- AB: linea tripla (T_3, P_3)

- $G-G_V$: ~gas ideale → iperbole
- G_V-G_L : $P = \text{cost.}$, liquefazione del gas da G_V (punto di rugiada) a G_L . Il Gas è in equilibrio con il liquido. Zona del vapore saturo. La pressione è quella di **vapore saturo**
- G_L : tutto il gas è in fase liquida (incomprimibile)
- la larghezza del pianerottolo diminuisce con T
- C: $G_S \equiv G_L$; $P = P_c$ (critica); $T = T_c$ (critica) → **punto critico**
- per $T > T_c$ non è possibile liquefare il gas mediante la pressione
- G_L : inizia la transizione alla fase solida; $G'_L-G'_S$ fase liquida e solida; G_S → solo fase solida
- tratto A-B: equilibrio tra fase di vapore e solida. In B tutta fase solida.
- lungo T_3 coesistono le fasi di vapore, liquido e solido: punto triplo (P_3, T_3)
- per $T < T_3$: lungo l'isoterma manca la fase liquida.

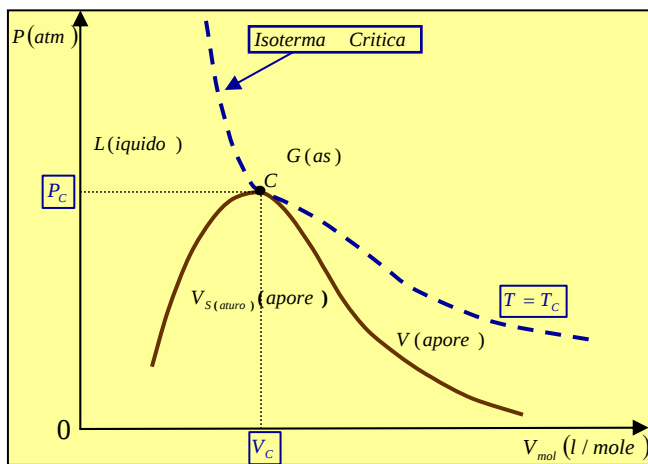


Diagramma
Di fase

L' isoterma "critica" e la curva delle transizioni di fase dividono il piano in 4 zone:

- fase liquida (L)
- fase di vapore (V)
- fase di gas
- fase di vapore saturo (v_s)

Abbiamo visto che (gas ideali) l' energia interna U dipende solo da T vale con ottima approssimazione per i gas reali a basse P . Ma:

1. le molecole hanno un "diametro" $d \rightarrow$ si possono avvicinare al massimo a $d/2$
2. il volume disponibile è minore: $V \rightarrow V^*$
3. indicato con V^* il volume molare: $V^* \rightarrow (V^* - b)$ $b = \text{covolume}$

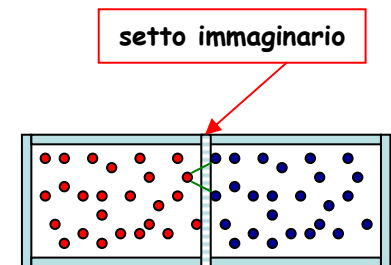
$$p(V^* - b) = RT \quad \frac{V}{n} = V^* = \text{volume} / \# \text{moli}$$

1. le molecole interagiscono tra loro
2. l' effetto delle interazioni varia con il quadrato delle molecole per unità di volume $\rightarrow (1/v^2)$ per mole

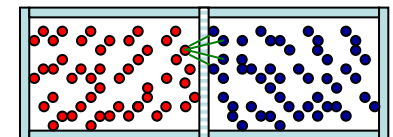
$$\left(p + \frac{a}{V^{*2}} \right) (V^* - b) = RT$$

equazione di stato di
VAN DER WAALS

pressione interna

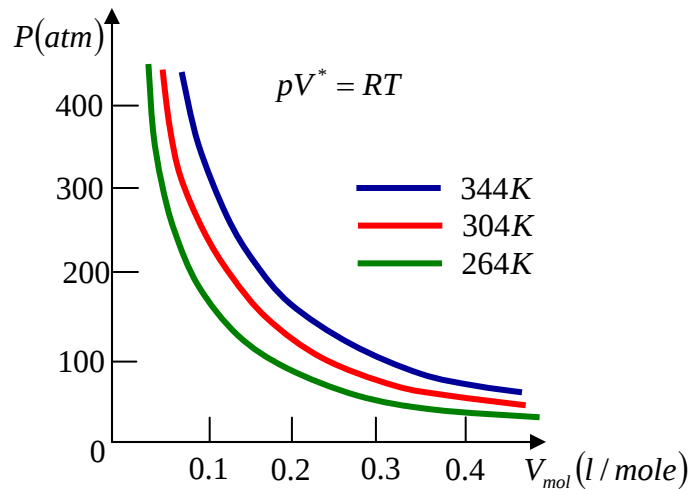


interazioni: $1 \rightarrow n$



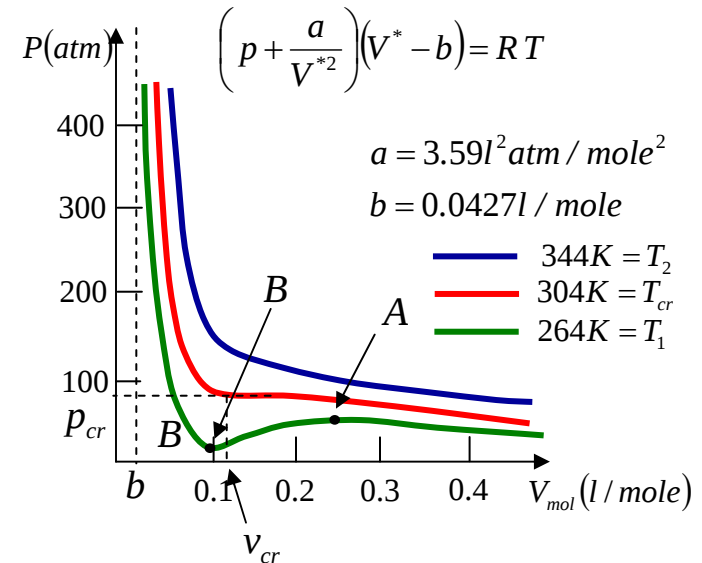
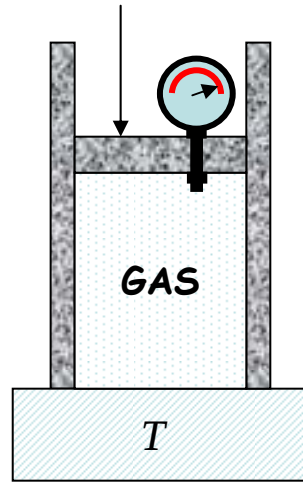
interazioni: $1 \rightarrow 2n$
 $\rightarrow$ quadruplicate!!

Esempio



in un gas perfetto: $p \propto \frac{1}{V^*}$

in un gas di Van der Waals: $p = \frac{RT}{(V^* - b)} - \frac{a}{v^2}$ e si ha la curva tipica in verde



Esiste **per i gas reali** una temperatura T_{cr} (temperatura critica) tale che per trasformazioni isoterme a temperatura $T > T_{cr}$ il gas segue approssimativamente la legge dei gas perfetti e per temperature $T < T_{cr}$ segue la legge di Van der Waals.

Punti critici di alcune sostanze

sostanza	$T_{cr}(K)$	$P_{cr}(atm)$
Elio	5.3	2.25
Idrogeno	33.3	12.8
Azoto	126.2	33.5
Argon	151	48.6
Ossigeno	154.8	50.1
Metano (CH_4)	191	45.8
Etilene (C_2H_4)	283.1	51.2
Etano (C_2H_6)	305.4	48.2
Anidride Carb. (CO_2)	304.2	79.9
Propano (C_3H_8)	369.9	41.5
Alcool Etlico (C_2H_6O)	400.1	57.0
Ammoniaca (NH_3)	405.6	112.5
Acqua	647.3	218.3

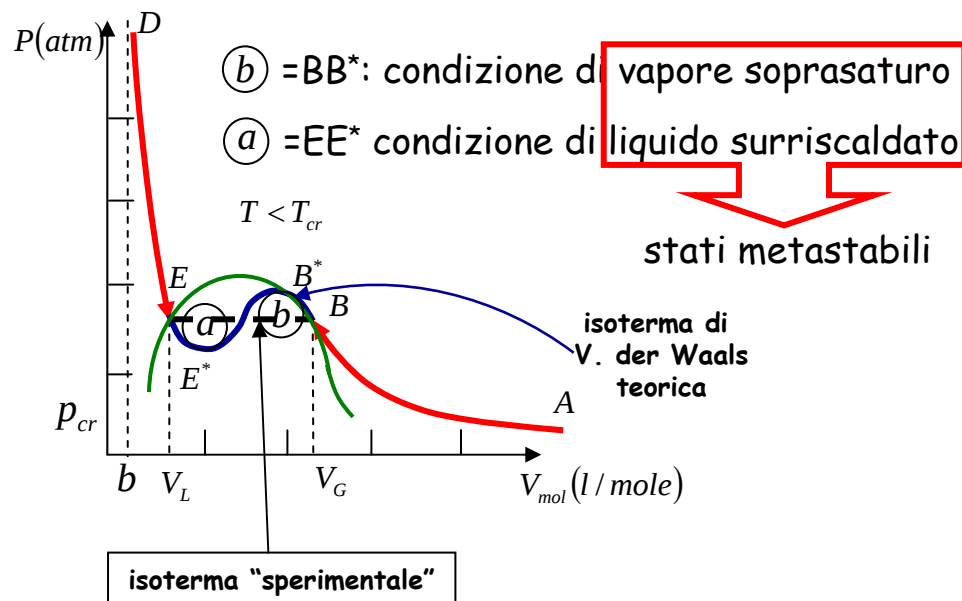
Punti tripli di alcune sostanze

Sostanza	$p_3(Pa)$	$T_3(K)$
Acqua	$6.11 \cdot 10^2$	273.16
Anid.Carbonica	$5.17 \cdot 10^5$	216.55
Argon	$6.82 \cdot 10^4$	83.80
Azoto	$1.25 \cdot 10^4$	63.18
Elio	$5.04 \cdot 10^3$	2.17
Idrogeno	$7.04 \cdot 10^3$	13.84
Ossigeno	$1.52 \cdot 10^2$	54.36

Coeff.ti di Van der Waals di alcune sostanze

Sostanza	$a(\text{ bar mol}^{-2}l^2)$	$b(10^{-3} \text{ l mol}^{-1})$
Acqua	5.5	31
Anid.Carbonica	4.0	43
Elio	0.034	24
Idrogeno	0.24	27
Ossigeno	1.4	33

nella pratica:



N.B.

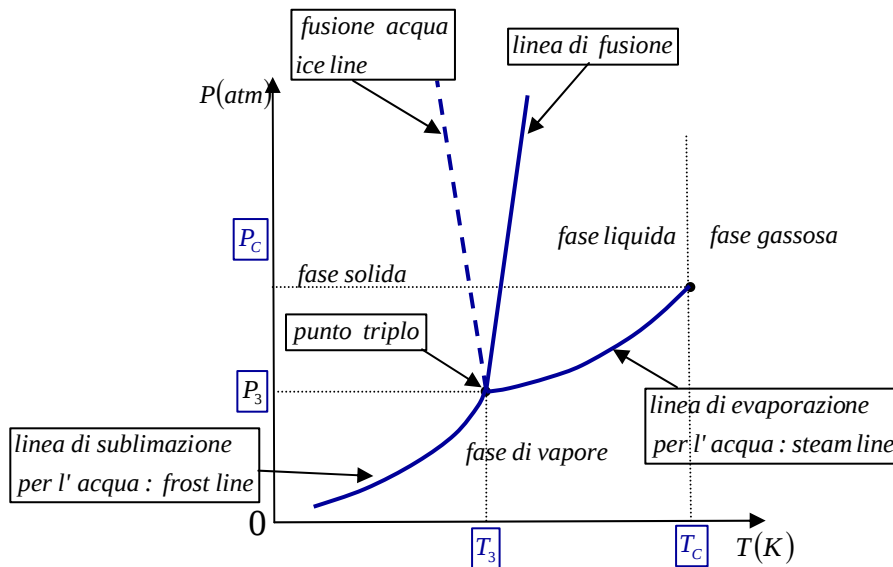
si può dimostrare che per un gas "reale" l'energia interna U non è solo funzione di T ma anche di V

$$U = U(V, T) = c_v T - \frac{a}{V}$$

e l'eq. di un'adiabatica per un gas "reale":

$$T(V - b)^{\frac{R}{c_v}} = \text{cost.}$$

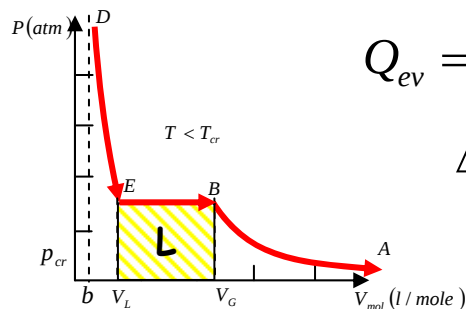
Diagrammi PT



- tre curve relative agli stati di eq.
 - solido-vapore
 - solido-liquido
 - liquido-vapore
- le tre curve si incontrano nel "punto triplo"
- la linea di fusione ha pendenza positiva
 - un aumento di p aumenta la T di fusione
 - l'acqua fa eccezione
- le altre linee hanno sempre pendenza positiva
- tre trasformazioni a $p=\text{cost}$
 - $p < p_3 \rightarrow 1$ trans. da fase solida a vapore
 - $p_3 < p < p_C \rightarrow 2$ trans. solida $\rightarrow$ liquida $\rightarrow$ vapore
 - $p > p_C \rightarrow 1$ trans. fusione senza evaporazione
- a $T=\text{cost}$.
 - transizione vapore-liquido e vapore-solido solo a $T < T_C$
 - se $T > T_C$ si ha solo fase gassosa

Esempio

calcolare la variazione di energia interna per la trasformazione da liquido a vapore per l'acqua se $T=\text{cost}$.



$$Q_{ev} = m\lambda_{ev} \quad \lambda_{ev} = \text{cal. lat. di evaporazione} \quad \lambda_{ev, H_2O} = 539 \text{ cal / g}$$

$$\Delta U = Q_{ev} - L \quad Q_{ev} = m\lambda_{ev} \quad L = p(V_G - V_L)$$

$$\Delta U = m\lambda_{ev} - p(V_G - V_L) \quad V_G \gg V_L$$

$p = \text{tensione di vapore a quella temperatura}$

per un gas ideale sarebbe stato $\Delta U = 0$

I limiti del 1° principio della termodinamica

Il primo principio della termodinamica sancisce la conservazione dell' energia.

Ci sono dei processi che sono compatibili con il 1° principio ma che sono "impossibili"

1. non succede che un corpo freddo in contatto con un secondo più caldo diventi più freddo mentre il secondo si riscalda;
2. uno stagno in estate non si raffredda cedendo calore all' aria circostante più calda;
3. non si crea corrente in una resistenza "scaldandola" semplicemente
4. non si può far girare un' elica "scaldando il fluido in cui è immersa

Il primo principio non pone limiti alla "conversione" di calore in lavoro e viceversa

Si introdurrà un nuovo principio (2° della Termodinamica) per cui i processi sono possibili s.s.e. soddisfano sia il 1° che il 2° principio

Il 2° principio della termodinamica specifica:

1. quali processi, che non violano il primo principio, possono avvenire in natura
2. Il verso in cui avvengono i processi
3. Stabilisce la "qualità" dell' energia ed i criteri per quantificarne il degrado

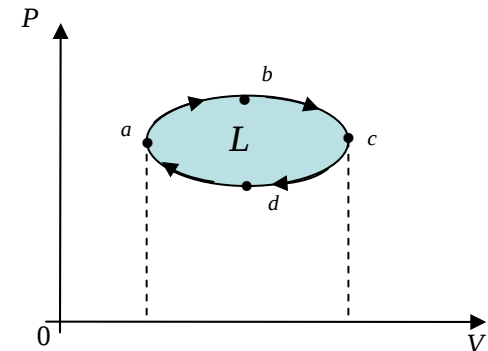
Il lavoro si può trasformare il calore ma il contrario non è permesso in genere almeno di non usare dispositivi appositamente studiati e dedicati:

I Motori Termici

1. Ricevono calore da una sorgente ad alta T (celle solari, bruciatori, reattori ...)
2. Ne convertono una parte in lavoro (rotazioni di alberi e ingranaggi)
3. Cedono il calore rimanente ad un pozzo a bassa T (atmosfera, fiumi...)
4. Funzionano ciclicamente
5. Fanno uso di un "fluido termodinamico" per gli scambi termici

LE TRASFORMAZIONI CICLICHE

consideriamo un sistema costituito da un gas in equilibrio contenuto in un cilindro chiuso da un pistone e compiamo una trasformazione reversibile ciclica:



In base al 1° principio: $\Delta U = 0$ $L = Q$

$a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow a$ il lavoro L (area del ciclo) è positivo (lavoro prodotto):

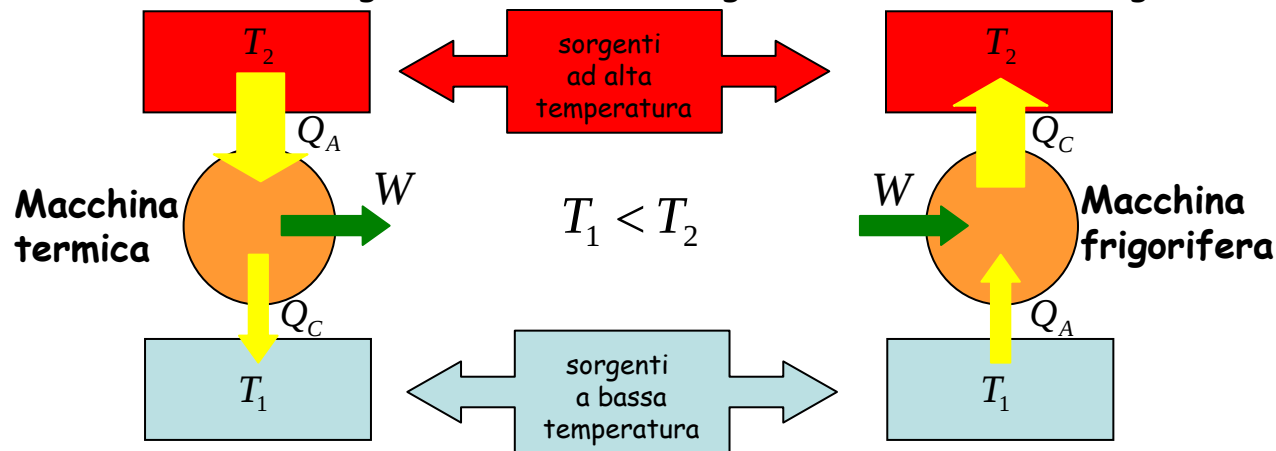
→ calore assorbito da sorgenti "calde" →

→ si cede calore a sorgenti "fredde" → ciclo termico → macchina termica

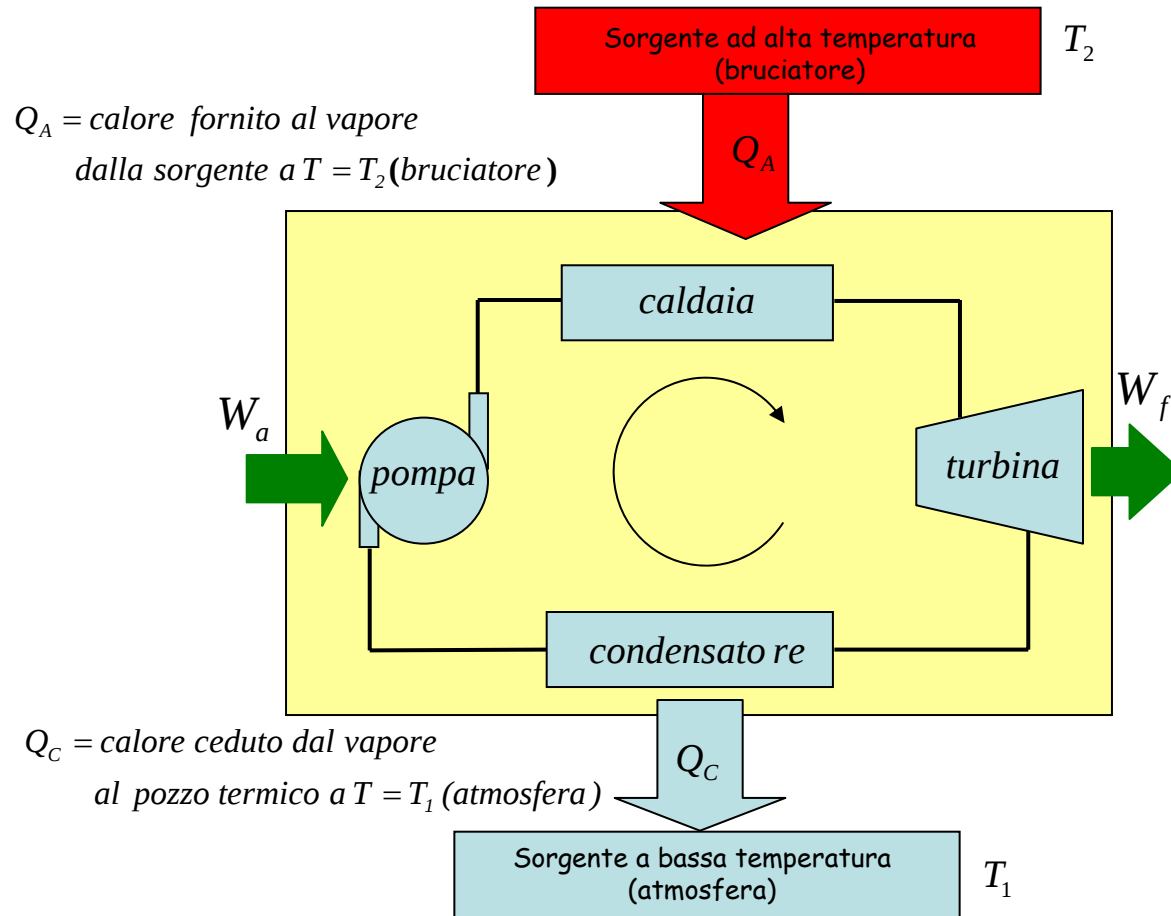
$a \rightarrow d \rightarrow c \rightarrow b \rightarrow a$ il lavoro L (area del ciclo) è negativo (lavoro compiuto sul sistema):

→ si estrae calore da sorgenti fredde →

→ si cede calore a sorgenti calde → ciclo frigorifero → macchina frigorifera



Schema di una macchina termica tipica

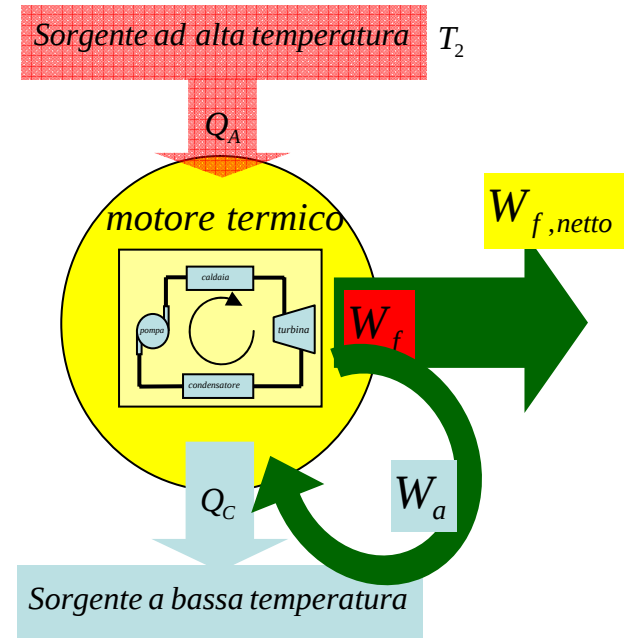


Q_A = calore fornito al vapore
dalla sorgente a $T = T_2$ (bruciatore)

Q_C = calore ceduto dal vapore
al pozzo termico a $T = T_1$ (atmosfera)

W_a = lavoro richiesto per portare
in pressione il vapore

W_f = lavoro fornito dall' espansione del
vapore nella turbina



W_f = lavoro totale prodotto

W_a = autoconsumo o

$$W_{f,netto} = W_f - W_a$$

Trasformazione ciclica: $\Delta U = 0 \rightarrow Q = W$

$$W_{f,netto} = Q_a - Q_c$$

A. A. 2006-07

finqui 11 Giugno 2007

Prof. Savrié Mauro
www.fe.infn.it/~savrie

Se durante il ciclo una certa quantità di lavoro ($W > 0$) viene prodotta assorbendo calore da un opportuno numero di sorgenti → ciclo termico. Il dispositivo si chiama:

macchina termica

se nel ciclo è richiesto lavoro esterno ($W < 0$) per estrarre calore da una o più sorgenti fredde per cederlo a sorgenti calde → ciclo frigorifero. Il dispositivo si chiama:

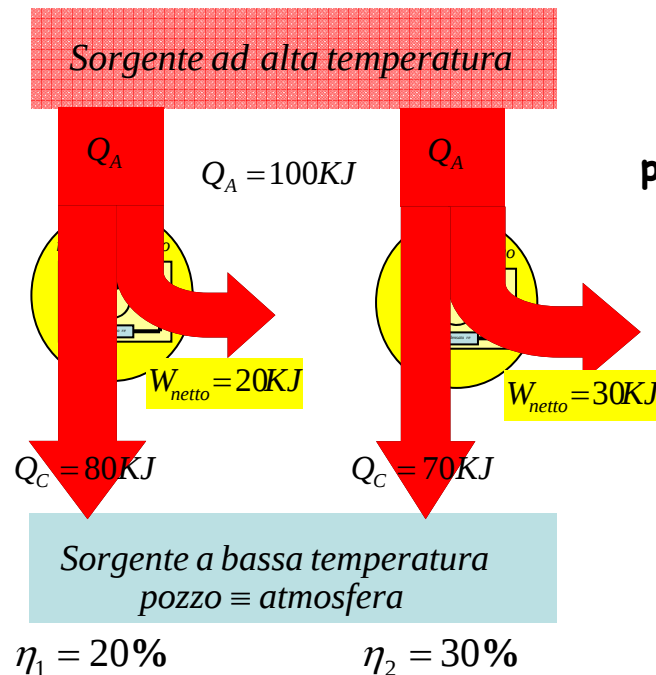
macchina frigorifera

$$Q_{\text{netto}} = Q = Q_A + Q_C \quad \rightarrow \quad Q_A > 0; Q_C < 0$$

$A = \text{acquistato} \quad C = \text{ceduto}$

$$W_{\text{netto}} = W = W_F + W_S \quad \rightarrow \quad W_F > 0; W_S < 0$$

$F = \text{fatto} \quad S = \text{subito}$



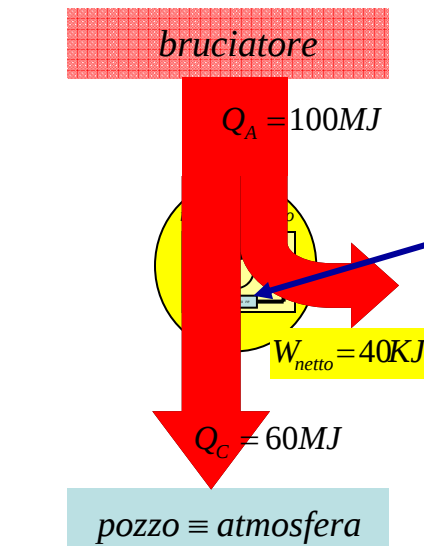
efficienza: $\eta = \frac{\text{energia prodotta}}{\text{energia assorbita}}$

per una macchina termica: $\eta = \frac{W_{\text{netto}}}{Q_A} = \frac{Q_A - |Q_C|}{Q_A} = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_A}$

sperimentalmente si ha sempre:

$$0 \leq \eta \leq 1 \Rightarrow \begin{cases} W < Q_A \\ |Q_C| < Q_A \\ Q_C \neq 0 \end{cases}$$

si può ridurre a piacere il calore scaricato nell' ambiente?



Il problema viene dal **condensatore**: lo si potrebbe eliminare???

NO!

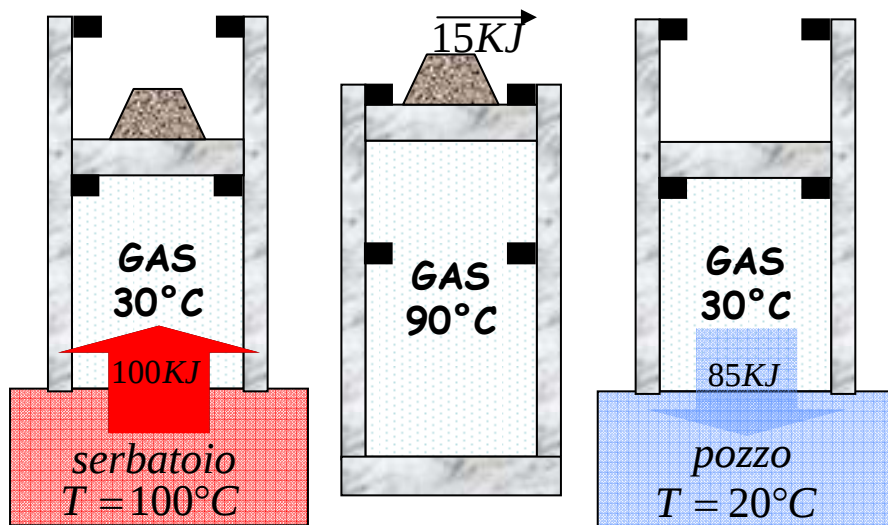
se manca non possiamo raffreddare il fluido e quindi chiudere il ciclo

Macchina per il sollevamento di pesi:

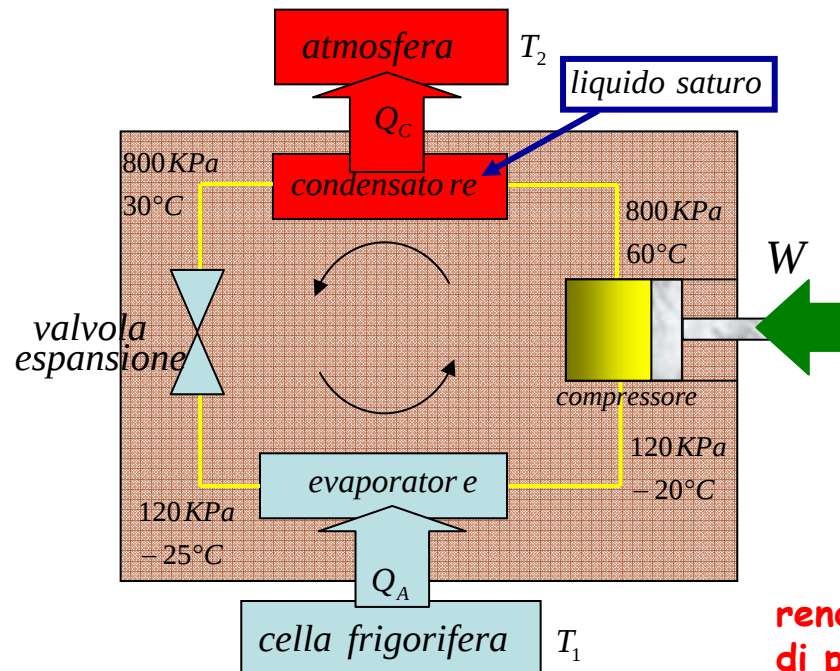
- il fluido termodinamico è a $T=30^{\circ}\text{C}$
- si carica il pistone
- la sorgente ($T=100^{\circ}\text{C}$) fornisce 100KJ di energia (termica)
- il gas si espande → sollevamento del pistone
- si rimuovono i pesi
- si misura la temperatura del gas (es. $T=90^{\circ}\text{C}$)
- il lavoro fatto di 15KJ vale la variazione di energia potenziale dei pesi → il calore fornito è sempre superiore al lavoro fatto a causa della energia impiegata per scaldare il gas

Si potrebbero trasferire gli 85KJ di energia di nuovo alla sorgente?

- Il calore non può passare spontaneamente da un corpo "freddo" (Gas a 90°C) ad un corpo "caldo" (serbatoio a 100°C)
- non si può raffreddare il gas da 90°C a 30°C scambiando calore con la sorgente a 100°C
-a meno di compiere lavoro
- → necessità di scaricare energia ad un pozzo
- una macchina ciclica lavora con **ALMENO** due sorgenti



Il calore non passa spontaneamente da un corpo "freddo" ad uno "caldo" a meno di compiere lavoro → frigorifero (pompa di calore)



1. il fluido termodinamico (refrigerante) entra nel compressore;
2. viene compresso fino alla pressione di esercizio ed è ad alta temperatura;
3. condensa nel condensatore che cede calore all' ambiente ed il fluido si raffredda;
4. valvola di espansione:raffreddamento drastico del fluido e parziale espansione;
5. evaporatore (cella frigorifera):vaporizzazione. Il calore latente di vaporizzazione viene sottratto all' amiente da raffreddare.

rendimento del frigorifero:ciclo di prestazioni C.O.P.

$$\xi_f = COP_f = \frac{\text{energia prodotta}}{\text{energia assorbita}}$$

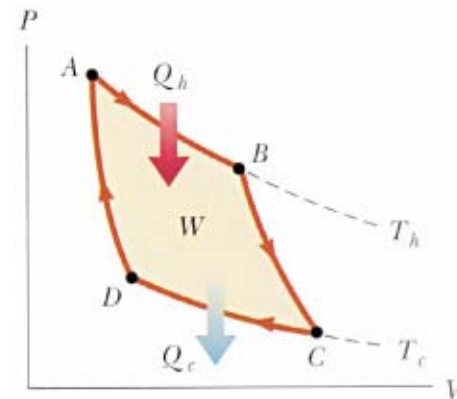
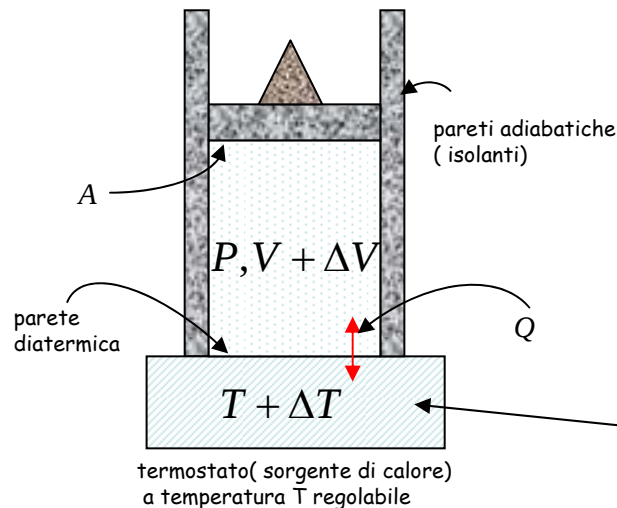
$$\xi_f = \frac{Q_A}{|W|} = \frac{Q_A}{|Q_C| - Q_A} = \frac{1}{|Q_C|/Q_A - 1} \left\{ \begin{array}{l} > 1 \\ = 1 \\ < 1 \end{array} \right.$$

si ha sempre:

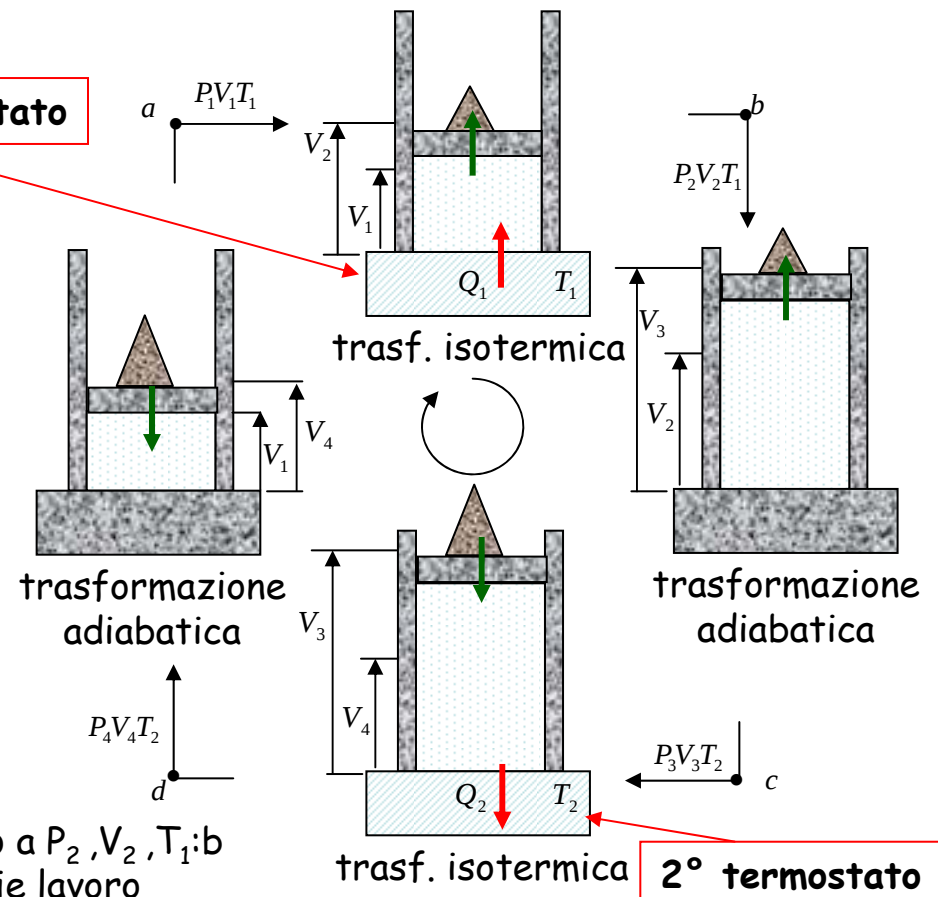
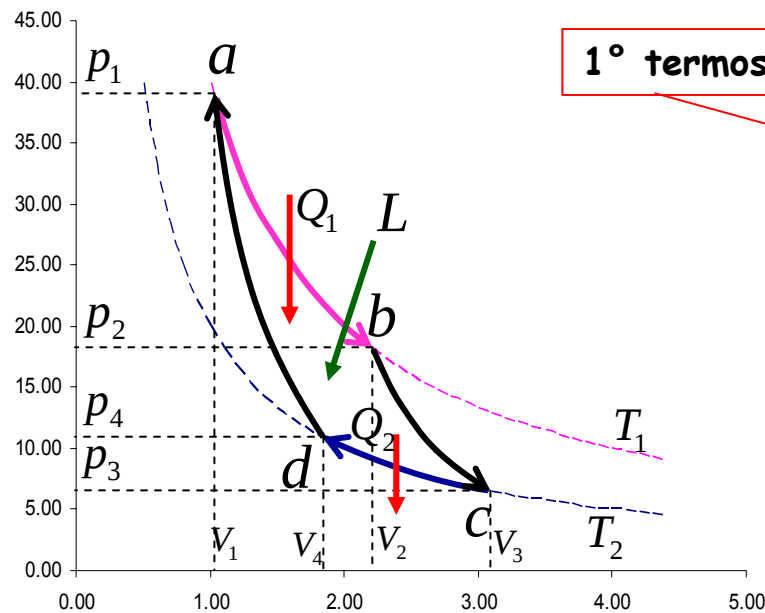
$$|Q_C| > Q_A$$

Il ciclo di Carnot

Il ciclo di Carnot (Carnot 1824) si riferisce ad un ciclo di 2 isoterme e di 2 adiabatiche su una sostanza omogenea (gas) e pone un limite sulla possibilità di convertire il calore in lavoro



il termostato ha, in generale, una capacità termica molto elevata, perchè?



1. stato iniziale di eq. a: (P_1, V_1, T_1)
2. messo sul termostato a T_1 lo si fa espandere fino a P_2, V_2, T_1 : b durante questa fase il sistema assorbe Q_1 e compie lavoro positivo L_1 ;
3. messo su una base isolante si fa espandere fino a P_3, V_3, T_2 . Il sistema non scambia calore e compie lavoro L_2 ;
4. messo sul termostato a $T_2 < T_1$ viene compresso fino a P_4, V_4, T_2 : c. Durante questa fase il sistema cede Q_2 e l'ambiente compie lavoro sul sistema;
5. messo su una base isolante si fa espandere fino a P_1, V_1, T_1 . Il sistema non scambia calore e l'ambiente compie lavoro sul sistema;

A. A. 2006-07

Prof. Savrié Mauro
www.fe.infn.it/~savrie

1. L'area del ciclo vale il lavoro totale compiuto dal sistema.
2. l'energia totale ricevuta dal sistema vale: $Q_1 - Q_2$
3. $\Delta U = 0$ nel ciclo
4. $L = Q_1 - Q_2$

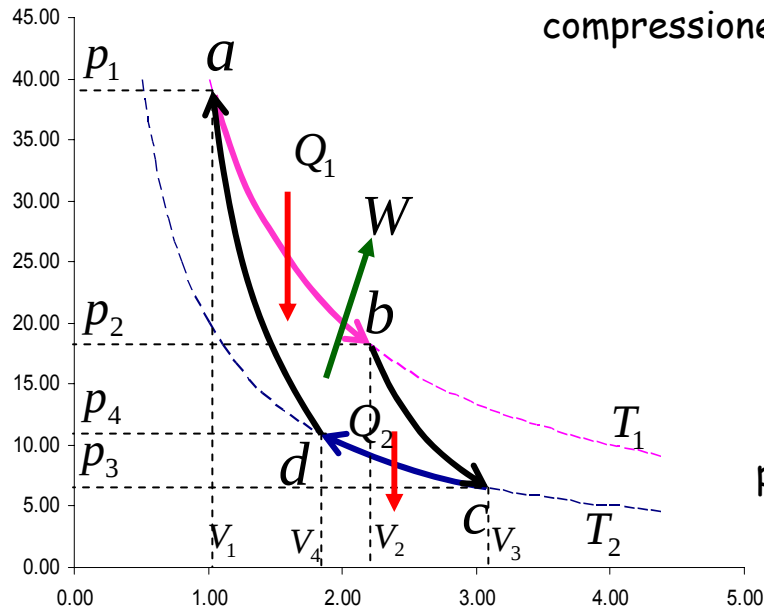
espansione isoterma $a \rightarrow b$

$$Q_1 = L_1 = \mu RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

compressione isoterma $c \rightarrow d$

$$Q_2 = L_2 = \mu RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{\ln V_2/V_1}{\ln V_3/V_4}$$



ma per le isoterme abbiamo anche:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad P_3 V_3 = P_4 V_4$$

per le adiabatichette:

$$\begin{cases} P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma \\ P_4 V_4^\gamma = P_1 V_1^\gamma \end{cases}$$

moltiplicandole e dividendo per $P_1 P_2 P_3 P_4$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

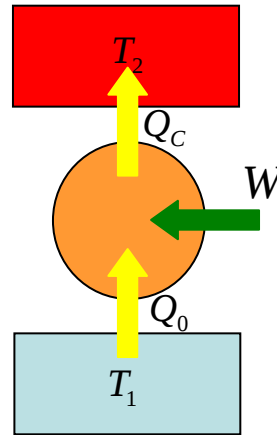
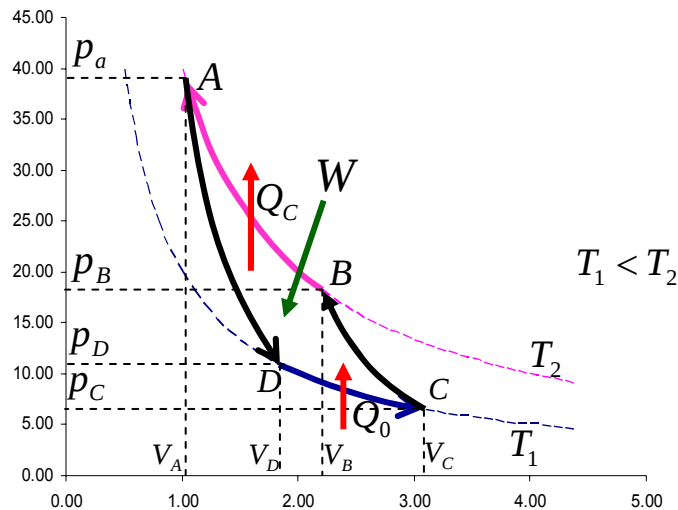
$$V_1 V_2^\gamma V_3 V_4^\gamma = V_2 V_3^\gamma V_4 V_1^\gamma$$

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

$$\rho(\equiv \eta) = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

- dipende solo dalle temperature delle sorgenti
- non dipende dai gas usati
- $T_1 > T_2 \rightarrow Q_1 > Q_2$ sempre

Il ciclo frigorifero "TEORICO" (gas ideali)



Il sistema:

- assorbe lavoro
- cede calore

$$Q = W < 0$$

E vale sempre:

$$|Q_C| > Q_0$$

Efficienza (o coefficiente di prestazione del ciclo frigorifero):

$$\xi = \frac{Q_0}{|W|}$$

Calore assorbito dalla sorgente alla temperatura T_1 : $Q_0 = \mu R T_1 \ln \frac{V_C}{V_D}$

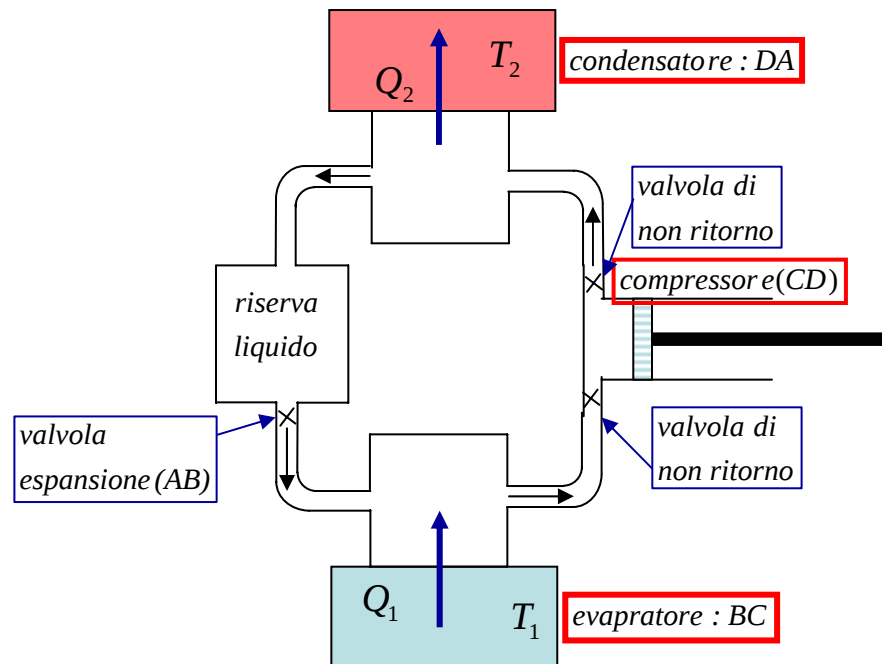
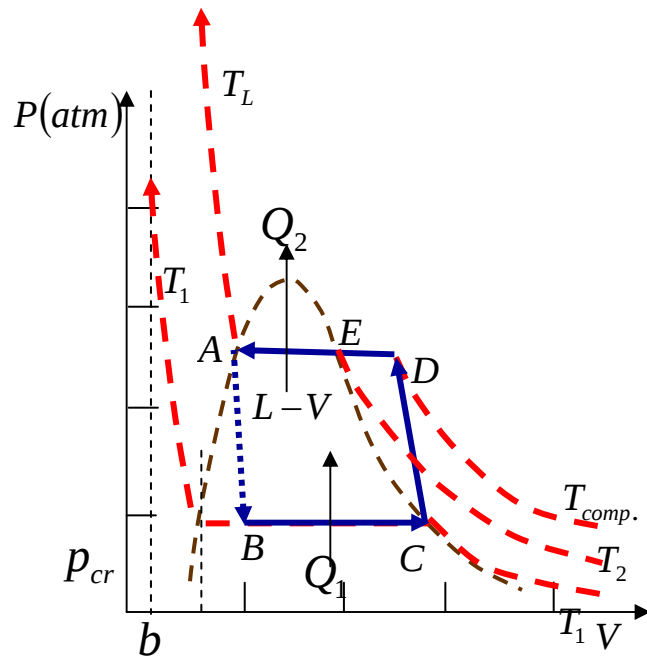
Calore ceduto alla sorgente alla temperatura T_2 : $Q_C = \mu R T_2 \ln \frac{V_A}{V_B}$

Lavoro assorbito: $W = Q_0 + Q_C \quad |W| = |Q_C| - Q_0$

$$\xi = \frac{Q_0}{|Q_C| - Q_0}$$

$$\xi = \frac{\mu R T_1 \ln \frac{V_C}{V_D}}{\mu R T_2 \ln \frac{V_B}{V_A} - \mu R T_1 \ln \frac{V_C}{V_D}} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} = \frac{1}{T_2/T_1 - 1}$$

Il ciclo frigorifero reale (gas reale)



A: fluido in fase liquida (liquido saturo) a $T=T_2$ del condensatore

A→B: espansione libera irreversibile di Joules-Thompson

B: fase liquida e vapore

B→C: espansione isoterma a pressione costante → evaporazione alla temperatura T_1 con assorbimento di Q_1 (latente di vapor.) dalla sorgente fredda (reversibile)

C: fluido in fase di vapore

C→D: compressione adiabatica reversibile. ($P=P_A$ ma a temp. maggiore $T=T_{comp.}$)

D→E: compressione isobarica del vapore surriscaldato fino alla saturazione (reversibile)

D→A: compressione isobara a temperatura T_2 (reversibile) che varia fino a $T=T_L$ e poi rimane costante ($T=T_L$) → il vapore condensa e cede calore alla sorgente calda

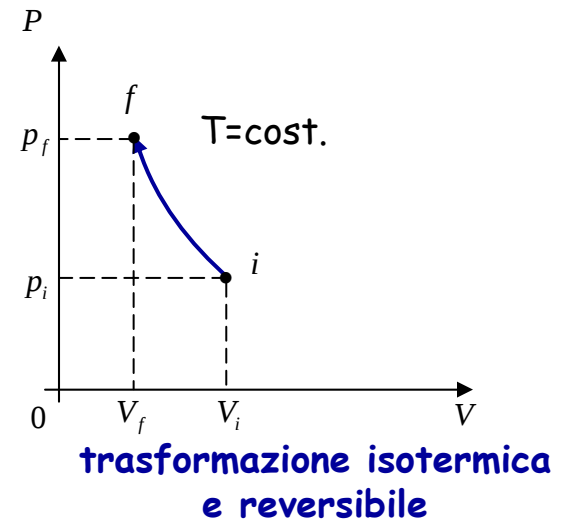
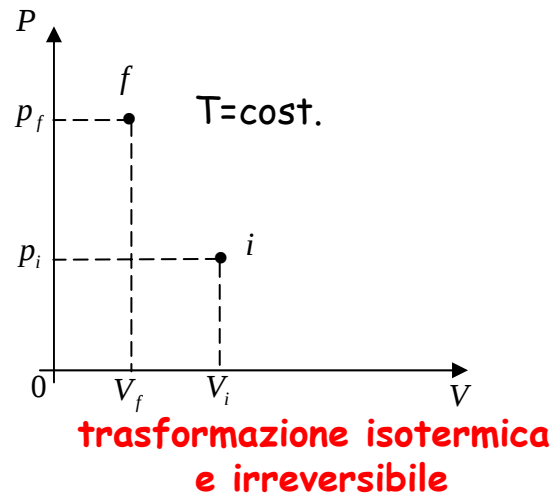
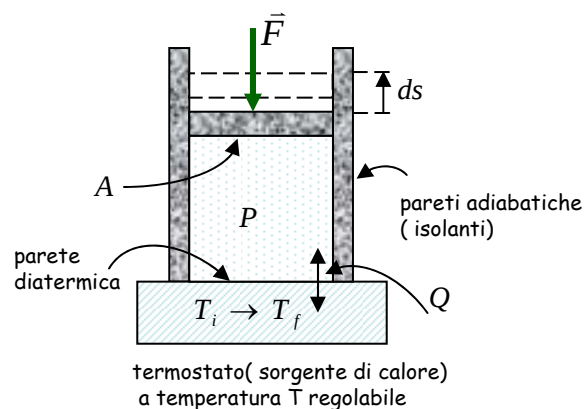
2° principio della termodinamica

Il primo principio della termodinamica sancisce la conservazione dell' energia; ci sono dei processi che sono compatibili con il 1° principio ma che sono "impossibili"

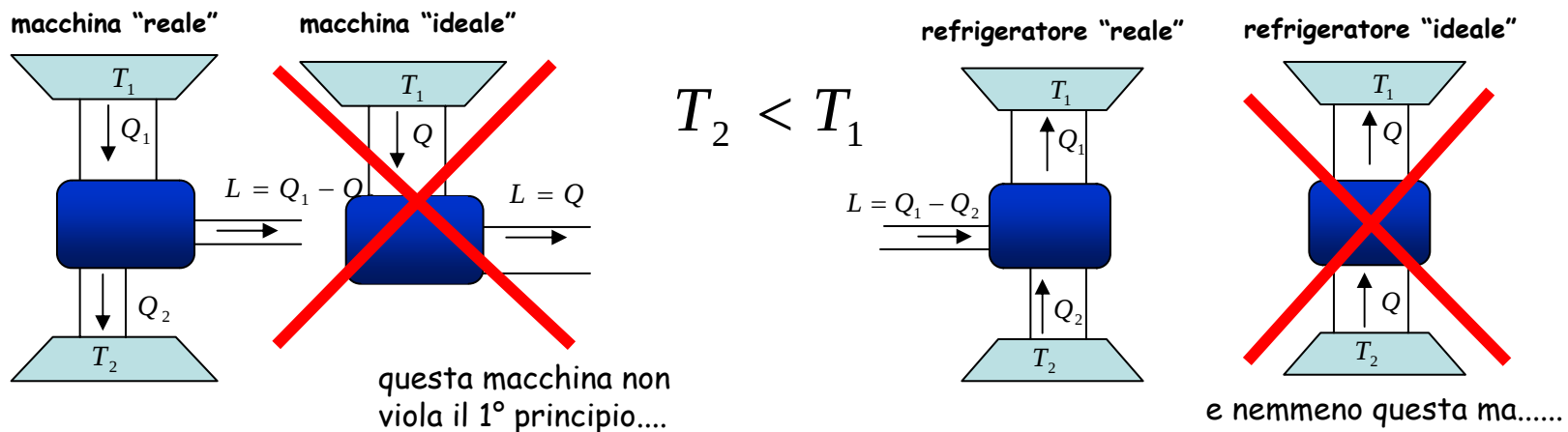
1. non succede che un corpo freddo in contatto con un secondo più caldo diventi più freddo mentre il secondo si riscalda;
2. uno stagno in estate non si raffredda cedendo calore all' aria circostante più calda;

Il primo principio non pone limiti alla "conversione" di calore in lavoro e viceversa (ma è possibile?);

Il 2° principio della termodinamica specifica quali processi, che non violano il primo principio, possono avvenire in natura



Il secondo principio della termodinamica



2° principio della termodinamica come evidenza sperimentale: è fenomenologico



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

una macchina frigorifera può farlo ma ha come risultato anche la richiesta di lavoro esterno



E' 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 (motore) capace di trasformare in lavoro tutto il calore assorbito da una sola sorgente.

in una espansione isoterma senza attrito di un gas perfetto si può fare. $\Delta U=0$ ed il calore sottratto ad un' unica sorgente a temperatura T è trasformato in lavoro ($Q=L$). Alla fine lo stato però non è più lo stesso perchè cambia il volume: $V_A \rightarrow V_B$. Se la trasformazione fosse ciclica la trasformazione (isoterma) si invertirebbe: $V_B \rightarrow V_A$. Il lavoro totale sarebbe nullo ($L_{A \rightarrow B} = -L_{B \rightarrow A}$).

in un ciclo, con una sola sorgente, non è possibile $L > 0 \rightarrow$ dal primo principio: non si può avere $Q = L > 0$.

Dall' enunciato di Kelvin:

$Q = L \leq 0$ ciclo con una sola sorgente

non si può avere $L > 0$ con una sola sorgente

Conseguenza importante:

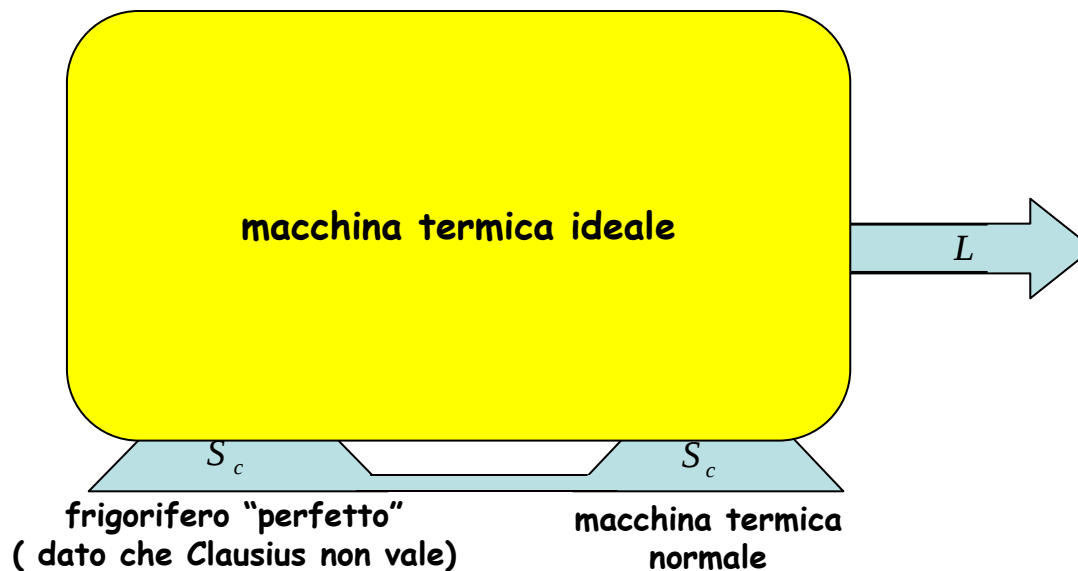
il più semplice motore termico realizzabile opera con almeno 2 sorgenti!!!

ciclo reversibile: $Q = L = 0$ se fosse $Q = L < 0$ si potrebbe invertire il ciclo $\rightarrow L > 0$ si violerebbe Kelvin

equivalenza degli enunciati di Clausius e Kelvin-Planck

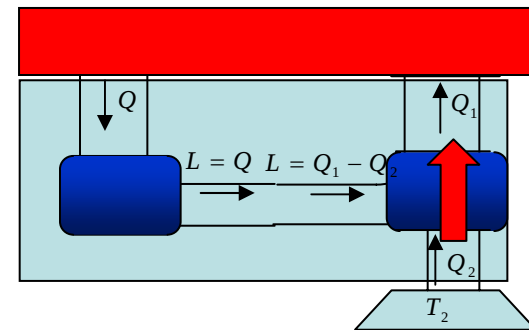
dimostriamo che se non vale l' enunciato di Clausius non vale nemmeno quello di Kelvin e viceversa.

Se non vale Clausius → data una macchina H che assorbe Q_c da S_c cedendo il calore Q_f a S_f mentre la differenza $Q_c - |Q_f|$ viene trasformata tutta in lavoro. Non valendo Clausius, Q_f potrebbe essere trasportato tutto a S_c (la sorgente S_f non interviene nel processo in pratica → macchina ciclica a una sorgente che trasforma tutto il calore in lavoro → *si viola l' enunciato di Kelvin*



Se non vale Kelvin → possiamo realizzare una macchina H che trasforma in lavoro L tutto il calore Q_f sottratto ad una sorgente fredda S_f . Poichè non c'è limitazione alla trasformazione di Lavoro in calore (a qualunque temperatura), possiamo cedere lavoro alla sorgente calda S_c sotto forma di calore. Avremmo trasportato calore dalla sorgente fredda alla calda e questo sarebbe l'unico risultato della trasformazione (macchina ciclica che si riporta nelle condizioni iniziali) → si viola l'enunciato di Clausius

Se non vale Kelvin → possiamo realizzare una macchina H che prende calore da una sorgente, lo trasforma completamente in lavoro. Potremmo collegare la macchina ad un normale frigorifero potremmo estrarre calore da un corpo caldo (S_f) e restituirlo tutto al corpo caldo insieme al lavoro convertito in calore dal frigorifero → trasferimento di calore dal corpo freddo al corpo caldo senza spesa di lavoro (macchina ciclica che si riporta nelle condizioni iniziali) → violazione dell'enunciato di Clausius



Una quantità interessante.....

Per un gas perfetto che è soggetto ad una trasformazione reversibile la quantità:

Quantità di calore scambiato alla temperatura T $\Rightarrow \frac{\delta Q}{T}$ è un differenziale esatto!

Infatti in una trasformazione reversibile di n moli di gas:

$$\delta Q = nc_v dT + PdV = nc_v dT + \frac{nRT}{V} dV$$

$$\frac{\delta Q}{T} = nc_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = nc_v \left(\frac{dT}{T} + \frac{R}{c_v} \frac{dV}{V} \right) = nc_v \left[(\gamma - 1) \frac{dV}{V} + \frac{dT}{T} \right]$$

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

$$\frac{\delta Q}{T} = d(nc_v \ln TV^{\gamma-1}) \Rightarrow \text{funzione di stato} \Rightarrow \text{E in un ciclo.....}$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Il secondo principio della termodinamica.....

formulazione "matematica" equivalente ai due enunciati

la disuguaglianza di Clausius è riformulabile matematicamente come:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \begin{cases} = \text{ciclo reversibile} \\ \leq \text{ciclo irreversibile} \end{cases}$$

1. T = temperatura in K delle sorgenti con cui il sistema scambia calore
2. T è anche la temperatura del sistema ma **solo** nel caso che il ciclo sia **reversibile**

verifichiamo la coincidenza tra gli enunciati e la disuguaglianza di Clausius

1. ciclo con una sola sorgente: $\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T} \leq 0$ $T > 0$ sempre!! (T assoluta) $\rightarrow Q \leq 0$

macchina ciclica $\rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow Q = L \leq 0$  enunciato di Kelvin-Planck

2. ciclo con due sorgenti a $T=T_1$ e $T=T_2$ con cui scambia $Q=Q_1=Q_2 \rightarrow Q_{\text{tot}}=0 \rightarrow L=0$
il passaggio di calore da una sorgente all'altra è l'unico risultato del lavoro della macchina e la nostra relazione diventa:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{|Q|}{T_2} - \frac{|Q|}{T_1} \leq 0 \Rightarrow \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \leq 0 \Rightarrow T_2 \geq T_1$$

è possibile solo in questo caso e non per $T_1 > T_2$ come afferma CLAUSIUS

Perchè l' integrale di Clausius è negativo se la trasformazione è irreversibile?

consideriamo un tratto infinitesimo della trasformazione

$$\delta Q > 0$$

calore assorbito dal sistema mentre la sua temperatura è T_0
e la sorgente (termostato) è a temperatura T

se la trasformazione è reversibile: $T_0 = T$ (temperatura del termostato)
se la trasformazione è irreversibile $T_0 < T$

$$0 < \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{irr.}} < \left(\frac{\delta Q}{T_0} \right)_{\text{rev.}}$$

se invece nella trasformazione:

$$\delta Q < 0$$

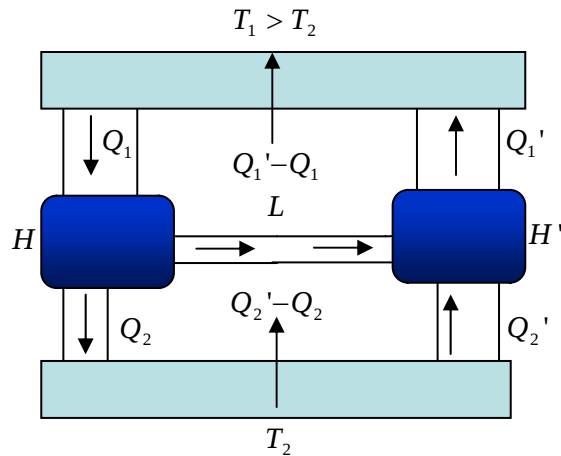
$$\left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{irr.}} < \left(\frac{\delta Q}{T_0} \right)_{\text{rev.}} < 0$$

L'irreversibilità di un processo esalta i contributi negativi e deprime quelli positivi nell' integrale di Clausius →

l' integrale diventa negativo (anzichè nullo) se è anche solo parzialmente irreversibile.

Teorema di Carnot:

Il rendimento di tutte le macchine termiche reversibili che operano tra due stessi termostati è il medesimo e nessuna macchina irreversibile che operi tra gli stessi termostati può avere un rendimento maggiore.



1. è la differenza di temperatura che è importante
2. il calore (energia) è la ragione del lavoro prodotto
3. il modo in cui si produce calore non è importante
4. il fluido usato dal sistema (vapore, gas perfetto...) non è importante
5. il teorema è conseguenza del 2° principio
6. la macchina **reversibile** opera con il massimo rendimento possibile tra tutte le temperature

1. H,H' siano 2 macchine reversibili che operano tra T_1 e T_2 ($T_1 > T_2$).
2. H opera in modo diretto e fa lavorare H' in modo inverso
3. connettiamo le macchine come in figura e regoliamo le macchine in modo che il lavoro compiuto per ciclo da H sia sufficiente a far lavorare H'
4. supponiamo che i rendimenti siano: $\rho_H > \rho_{H'}$

$$\rho_H = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} > \frac{Q_1' - Q_2'}{Q_1'} = \rho_{H'}$$

$$L = L' \Rightarrow Q_1 - Q_2 = Q_1' - Q_2'$$

$$(Q_1 - Q_2 > 0)$$

$$\frac{1}{Q_1} > \frac{1}{Q_1'}$$

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

ricevuto dalla sorgente
ad alta temperatura
ceduto dalla sorgente
a bassa temperatura

MA IL LAVORO COMPLESSIVO è NULLO!!!!

N.B.

abbiamo trasferito calore da una sorgente fredda ad una sorgente calda senza compiere lavoro in contraddizione del 2° principio della termodinamica (enunciato di Clausius)

non può essere: $\rho > \rho'$ ed invertendo le macchine non può nemmeno essere: $\rho' > \rho$

$$\rho' = \rho$$

prima parte del teorema di Carnot

se H è una macchina irreversibile, con lo stesso procedimento proviamo che ρ_{irr} non può essere più grande di ρ' ma H non può essere invertita per cui:

$$\rho_{irr} \leq \rho_{rev} = \rho'$$

seconda parte del teorema di Carnot

esempio:

una macchina a vapore riceve calore da una caldaia a 200°C ($P=15.5 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$) e lo cede direttamente all'aria a 100°C ($P=0.96 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$) Qual'è il rendimento ideale della macchina?

$$\rho = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{473 - 373}{473} 100 = 21.1\%$$

il rendimento è più basso (15%) a causa di:

- attriti
- turbolenze
- conduzione

si arriva al 35% (ideale) abbassando la temperatura del termostato inf. (reale 20%).

1. benzina: 22%
2. Diesel: 35%

scala termodinamica assoluta

il rendimento di una macchina reversibile è indipendente dalla sostanza che compie la trasformazione e dipende solo dalle temperature dei termostati tra cui lavora la macchina.

$$\rho = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad \begin{array}{|c|} \hline \text{dipende solo} \\ \text{dalle temperature} \\ \hline \end{array} \quad \Rightarrow \quad \text{definiamo:} \quad \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \frac{Q_2}{Q_1}$$

ϑ_1, ϑ_2 : temperature che stanno tra loro rispettivamente come i calori assorbiti e ceduti da una macchina ideale di Carnot che opera tra quelle temperature. La scala di temperature costruita in questo modo si chiama scala termodinamica assoluta delle temperature: scala Kelvin (K)

come al solito:

1. si assegna un valore arbitrario al punto triplo dell' acqua: 273,16 K

2. ogni altra temperatura è definita come: $\frac{\vartheta}{\vartheta_{tr}} = \frac{Q}{Q_{tr}} \Rightarrow \vartheta = 273.16 \frac{Q}{Q_{tr}}$

3. per un gas perfetto alla temperatura T avevamo: $T = 273.16 \lim_{P_{tr} \rightarrow 0} \frac{P}{P_{tr}}$

quindi:

- Q gioca il ruolo di proprietà termometrica nella scala termometrica assoluta
- Q non dipende dalle caratteristiche della sostanza usata
- la nuova temperatura ha quindi un carattere "assoluto"

Possiamo quindi riscrivere l'equazione per il rendimento come: $\rho = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\mathcal{Q}_1 - \mathcal{Q}_2}{\mathcal{Q}_1}$

Ma avevamo già visto che:

$$\rho = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \text{ma: } T_{tr} = \mathcal{Q}_{tr} = 273.16 \Rightarrow \boxed{\frac{\mathcal{Q}}{\mathcal{Q}_{tr}} = \frac{T}{T_{tr}} \Rightarrow \mathcal{Q} = T}$$

la temperatura assoluta e quella Kelvin (es. gas perfetto a V=cost.) sono le stesse ma non si possono avere, in pratica, gas a $T < 1K$. Si ricorre a misure di calore:

il rapporto di due temperature termodinamiche assolute è uguale al rapporto delle due quantità di calore trasferite durante due processi isotermici compresi tra due adiabatiche.

quindi si misurano i calori trasferiti durante processi isotermici reversibili (grande precisione della misura: bolometri).

La Q trasferita in un processo isotermico compreso tra due adiabatiche, decresce con T. Più basso è Q e più piccola è T. *A Q=0 Tè lo zero assoluto!!*

Se un sistema effettua una trasformazione isoterma reversibile senza trasferimento di calore, la trasformazione avviene allo zero assoluto → allo zero assoluto un processo adiabatico ed uno isotermico coincidono

rendimento di una macchina di Carnot: $\rho = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ vale 100% solo se $T_2 = 0$ (kelvin)

In principio:

E' impossibile ridurre un sistema allo zero assoluto con un numero finito di operazioni, qualunque sia il processo usato e comunque si idealizzi il sistema (III principio della termodinamica) → no zero assoluto → no rendimento 100%

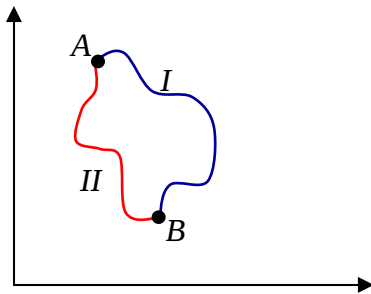
I' Entropia e le trasformazioni

principio "zero" → temperatura

primo principio → energia interna

secondo principio → entropia → riformulazione del 2° principio

Abbiamo visto che per un ciclo reversibile: $\oint_{rev.} \frac{\delta Q}{T} = 0$



$$\oint_{rev.} \frac{\delta Q}{T} = \int_{(A,B)I} \frac{\delta Q}{T} + \int_{(B,A)II} \frac{\delta Q}{T} = \int_{(A,B)I} \frac{\delta Q}{T} - \int_{(A,B)II} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

per trasformazioni reversibili:

$$\int_{(A,B)I} \frac{\delta Q}{T} = \int_{(A,B)II} \frac{\delta Q}{T}$$

è indipendente
dal percorso:

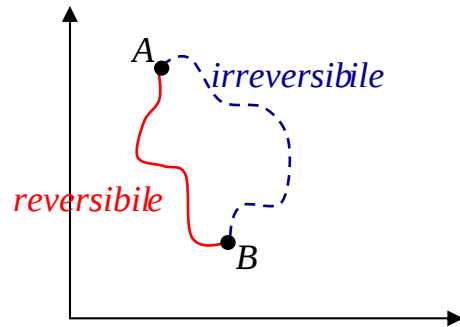
$$\Rightarrow \Delta S = S(B) - S(A) = \int_{(A,B)_{rev.}} \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B dS$$

per trasformazioni infinitesime: $dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev.}$

ENTROPIA

nel caso di un ciclo irreversibile:

dalla diseguaglianza di Clausius



$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{(A,B)irr.} \frac{\delta Q}{T} + \int_{(B,A)rev.} \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \int_{(A,B)irr.} \frac{\delta Q}{T} - \int_{(A,B)rev.} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

$$\int_{(A,B)irr.} \frac{\delta Q}{T} \leq \int_{(A,B)rev.} \frac{\delta Q}{T}$$

$\frac{\delta Q}{T}$ è massimo lungo qualunque percorso reversibile che collega due stati

per trasformazioni irreversibili la temperatura che compare nell'integrale di Clausius è quella delle sorgenti con cui il sistema è in contatto e non quella del sistema che non si conosce !!!!!.

$$S(B) - S(A) = \int_{(A,B)rev.} \frac{\delta Q}{T} = \left\{ \begin{array}{l} \int_{(A,B)irr.} \frac{\delta Q}{T} \leq \int_{(A,B)rev.} \frac{\delta Q}{T} \\ S(B) - S(A) \geq \int_{(A,B)} \frac{\delta Q}{T} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} = \text{trasf. rev.} \\ \geq \text{trasf. irr.} \end{array} \right.$$

per un sistema isolato: $\delta Q = 0$

$$S(B) \geq S(A) \left\{ \begin{array}{l} = \text{trasf. rev.} \\ \geq \text{trasf. irr.} \end{array} \right.$$

Esempio: espansione libera adiabatica $\rightarrow$ trasf. spontanea irreversibile verso l'equilibrio:

aumento di entropia in una trasformazione irreversibile per un sistema isolato, implica un avvicinamento allo stato di equilibrio.

Entropia di un gas perfetto:

$$S = S(T, V) \quad S = S(P, V) \quad S = S(T, P)$$

dal 1° principio: $\delta Q = dU + \delta L = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dt + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV$

tra i due stati: $A: (T, V); B: (T + dT, V + dV)$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = dU + \delta L = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \frac{dT}{T} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \frac{dV}{T}$$

per n moli di gas perfetto:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = nC_V \frac{dT}{T} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \frac{dV}{T} \quad dS = nC_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$S(T, V) = nC_V \ln T + nR \ln V + \text{cost.} = nC_V \ln TV^{\gamma-1} + \text{cost.} \quad \frac{R}{C_V} = \gamma - 1$$

...e dalla equazione di stato:

$$S(T, P) = nC_P \ln TP^{\left(\frac{1}{\gamma}-1\right)} + \text{cost.}$$

$$S(P, V) = nC_V \ln PV^\gamma + \text{cost.}$$

Entropia per un gas perfetto...il riassunto:

Variabili di stato	Entropia
T,V	$S(T,V) = nC_V \ln TV^{\gamma-1} + cost.$
T,P	$S(T,P) = nC_P \ln TP^{\left(\frac{1}{\gamma}-1\right)} + cost.$
P,V	$S(P,V) = nC_V \ln PV^{\gamma} + cost.$

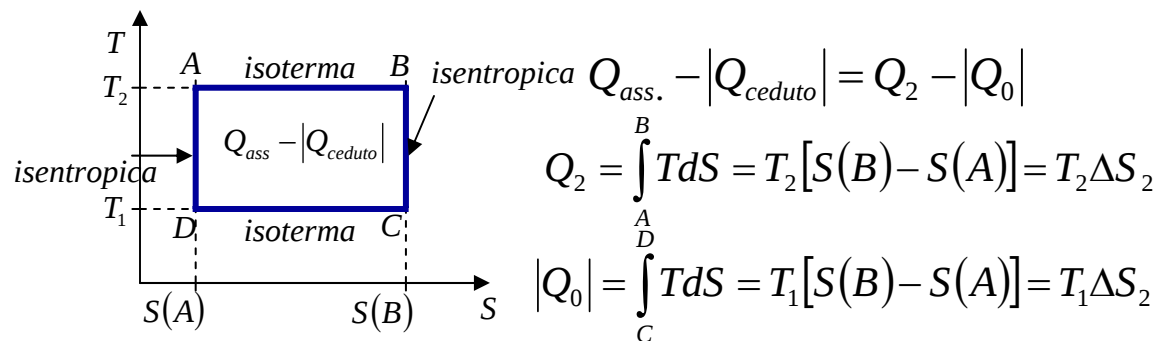
Variazione di Entropia		$\Delta S = S_f - S_0$
Isocora	$V_f = V_0$	$nC_V \ln(T_f/T_0) \quad nC_V \ln(P_f/P_0)$
Isotherma	$T_f = T_0$	$nR \ln(V_f/V_0) \quad nR \ln(P_0/P_f)$
Isobara	$P_f = P_0$	$nC_P \ln(T_f/T_0) \quad nC_P \ln(V_f/V_0)$
Adiabatica Reversibile	$P_f V_f = P_0 V_0$	$\Delta S = 0$

Entropia e degradazione dell' energia

per una macchina di Carnot che opera tra due sorgenti a temperatura T_2 e $T_0 < T_2$:

$$W_{\text{netto}} = W_2 = \left(1 - \frac{T_0}{T_2}\right) Q_{\text{ass.}} = \left(1 - \frac{T_0}{T_2}\right) Q_2 = Q_2 - \frac{T_0 Q_2}{T_2} = Q_2 + T_0 \Delta S_2$$

$$\Delta S_2 = -\frac{Q_2}{T_2} \rightarrow \text{variazione di entropia della sorgente a } T=T_2$$



$$Q_2 - |Q_0| = (T_2 - T_1) [S(B) - S(A)]$$

per la nostra macchina di Carnot: $\Delta S_2 = -\frac{Q_2}{T_2}$ $Q_0 = T_0 \Delta S_2$ quantità di calore ceduta alla sorgente a bassa temperatura $T=T_0$

l' energia trasformabile in lavoro: $Q_2 - |Q_0| = T_2 \Delta S_2 - T_0 \Delta S_2$

Se l' energia Q_2 viene prima trasferita ad una sorgente a temp. intermedia T_1 ($T_0 < T_1 < T_2$):

$$W_1 = \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) Q_2 < W_2 \quad \Delta W = Q_2 \left(1 - \frac{T_0}{T_2} - 1 - \frac{T_0}{T_1}\right) = T_0 Q_2 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\Delta W = T_0 Q_2 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

l' energia (o lavoro) che si può ottenere da una stessa quantità di calore è tanto minore quanto più la temperatura della sorgente da cui si preleva il calore è bassa

Quanto è variata l' entropia totale (Entropia dell' Universo)?

$$\Delta S_U = \Delta S_{21} + \Delta S_1 + \Delta S_C + \Delta S_0$$

$$\Delta S_{21} = -\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_2}{T_1} \quad \text{variazione di Entropia per il passaggio di } Q_2 \text{ da } T_2 \text{ a } T_1$$

$$\Delta S_1 = -\frac{Q_2}{T_1} \quad \text{variazione di Entropia della sorgente } T_1 \text{ per la cessione di } Q_2$$

$$\Delta S_C = 0 \quad \text{variazione di Entropia della macchina ciclica di Carnot}$$

$$\Delta S_0 = \frac{Q_0}{T_0} \quad \text{variazione di Entropia della sorgente } T_0 \text{ per l' assorbimento di } Q_0$$

ma la macchina di Carnot è reversibile: $-\frac{Q_2}{T_1} + \frac{Q_0}{T_0} = 0 \Rightarrow \Delta S_U = \Delta S_{21}$

$\Delta W = T_0 \Delta S_U$ la "degradazione" dell' energia è pari alla variazione di Entropia dell' Universo per cui una quantità di energia pari a ΔS_U diventa "indisponibile" ad essere usata per compiere lavoro

espansione libera (..adiabatica)

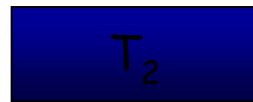
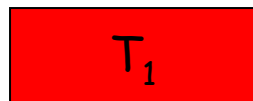
$$\left. \begin{array}{l} L = 0 \\ Q = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta U = 0 \quad U_i = U_f \quad (\text{gas perfetto}) \quad \Rightarrow T_i = T_f$$

è irreversibile e non possiamo calcolare $\Delta S = \int_a^b \frac{\delta Q}{T}$ infatti: $\begin{cases} Q = 0 \\ T = ? \end{cases}$

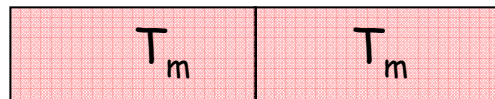
troviamo allora un qualunque percorso reversibile tra gli stati di equilibrio i e f e calcoliamo ΔS . Nel caso di espansione libera possiamo prendere una espansione isoterma tra V_i e $V_f (=2V_i)$.

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \mu R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = \mu R \ln 2 > 0 \Rightarrow S_f > S_i$$

conduzione del calore (..adiabatica)



$$\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_{1,m}} \quad \Delta S_2 = +\frac{Q}{T_{2,m}}$$



$$S_f - S_i = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{Q}{T_{1,m}} + \frac{Q}{T_{2,m}}$$

l' entropia aumenta

$$T_{1,m} > T_{2,m} \Rightarrow S_f > S_i$$

in trasformazioni adiabatiche irreversibili l' entropia del sistema aumenta mentre quella dell' ambiente rimane costante ($\delta Q=0$). Quindi l' entropia di sistema + ambiente (Universo) è aumentata → **definizione di irreversibilità**

Il secondo principio, nella formulazione dell' entropia si applica alle sole trasformazioni irreversibili: solo queste hanno una direzione preferenziale

Per le trasformazioni reversibili l' entropia del sistema e ambiente rimane complessivamente inalterata.

trasformazioni adiabatiche reversibili: $S_i = S_f$
trasformazioni adiabatiche irreversibili: $S_f > S_i$

esempio

calcolare la variazione di entropia di un sistema costituito da 1.00 Kg di ghiaccio che fonde (reversibilmente) dando luogo ad acqua alla stessa temperatura (calore latente di fusione del ghiaccio: 79.6 cal/g)

$$T = \text{cost.} \cong 273K \quad S_{\text{acqua}} - S_{\text{ghiaccio}} = \int_0^Q \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_0^Q \delta Q = \frac{Q}{T}$$

$$Q = 10^3 g \cdot 79.6 \text{ cal/g} = 7.96 \cdot 10^4 \text{ cal} \quad S_{\text{acqua}} - S_{\text{ghiaccio}} = 292 \text{ cal/K} = 1220 \text{ J/K}$$

esempio

calcolare la variazione di entropia subita da un gas perfetto che si espande reversibilmente da V_i a V_f

$$dU = \delta Q - PdV \quad \text{isoterma} \Rightarrow dU = 0 \quad \delta Q = PdV$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{PdV}{T} = \frac{\mu R dV}{V}$$

$$S_f - S_i = \int_{V_i}^{V_f} \mu R \frac{dV}{V} = \mu R \ln \frac{V_f}{V_i} > 0$$