

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

Principali Argomenti Trattati:

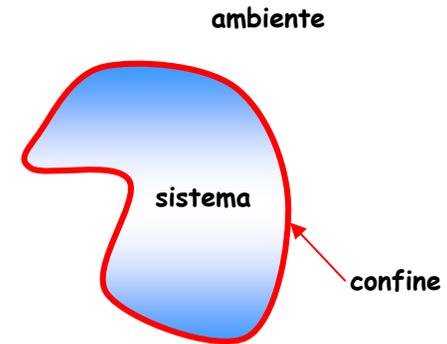
- **calore e temperatura**
- **primo principio della termodinamica**
- **trasmissione del calore**
- **secondo principio della termodinamica**
- **funzioni termodinamiche: energia interna, entalpia, energia libera di Gibbs, energia libera di Helmotz, transizioni di fase**
- **cenni di teoria ceinetica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

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... (1 mole: $6.626 \cdot 10^{23}$ molecole = n. di Avogadro) → MECCANICA STATISTICA

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

Nella Meccanica:

- il sistema viene descritto dalla caratterizzazione dello *stato di moto* delle sue parti. Devono essere note la posizione e la velocità in funzione del tempo

Nella Termodinamica:

- descrizione di un sistema mediante le *proprietà* che identificano *lo stato interno* 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:

- sono valori medi di grandezze microscopiche
- esempio: pressione, volume, temperatura, resistenza elettrica, concentrazione, densità, lunghezza,.....
- 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:

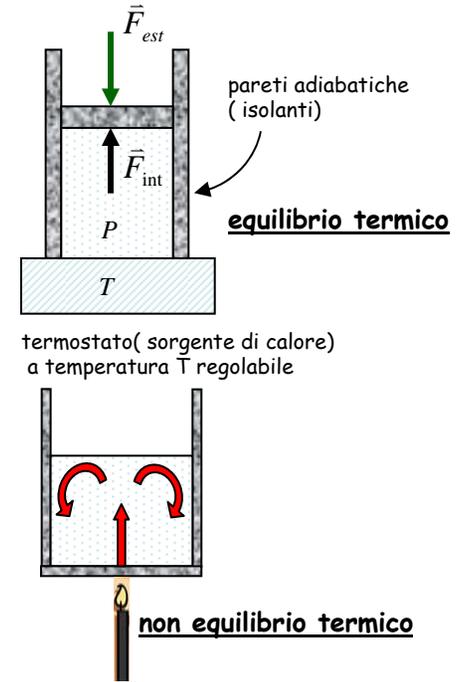
- **Sistema termodinamico**: sistema macroscopico descritto da variabili di stato
- **Sistema chiuso**: che non scambia materia con l'ambiente
- **Sistema Isolato**: che non scambia ne' energia ne' materia con l'ambiente
- **Sorgenti**: porzioni dell' ambiente con cui il sistema scambia energia
- **Stato 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.)

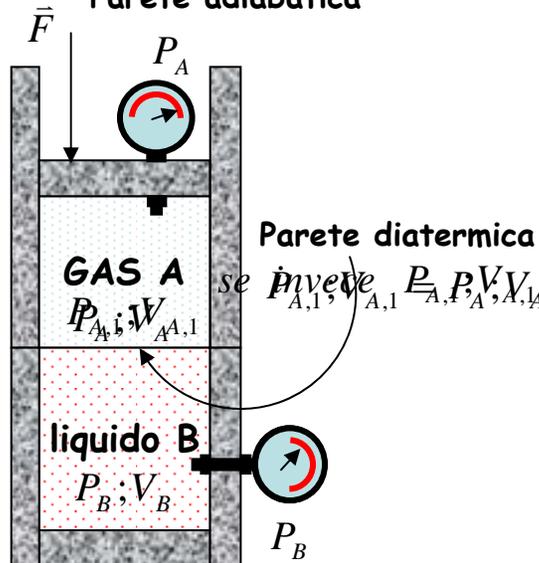
N.B. lo stato di un sistema fisico e' noto quando lo siano i valori dei parametri di stato in ogni punto del sistema stesso.

Equilibrio Termodinamico

- Solo in questo caso si puo' 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 di moti convettivi
 - **equilibrio chimico**
 - non sono in corso reazioni chimiche che cambiano la composizione del sistema.



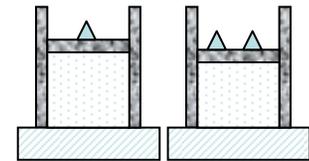
due sistemi termodinamici sono in contatto termico se separati a una Parete adiabatica



- Esiste un parametro T (temperatura) tale che all' equilibrio $T = T_A = T_B$ e $T = T(p, V)$
- 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

Finqui 13 Maggio 2008

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 "CALDO"

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

Scala di temperatura:

Relazione, supposta continua e nonotòna, 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 di temperatura

Scegliamo una sostanza termometrica ed proprietà termometrica X ed un' **arbitraria** relazione funzionale

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

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: $\frac{T(X)}{T(X_{tr})} = \frac{X}{X_{tr}}$

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

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

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

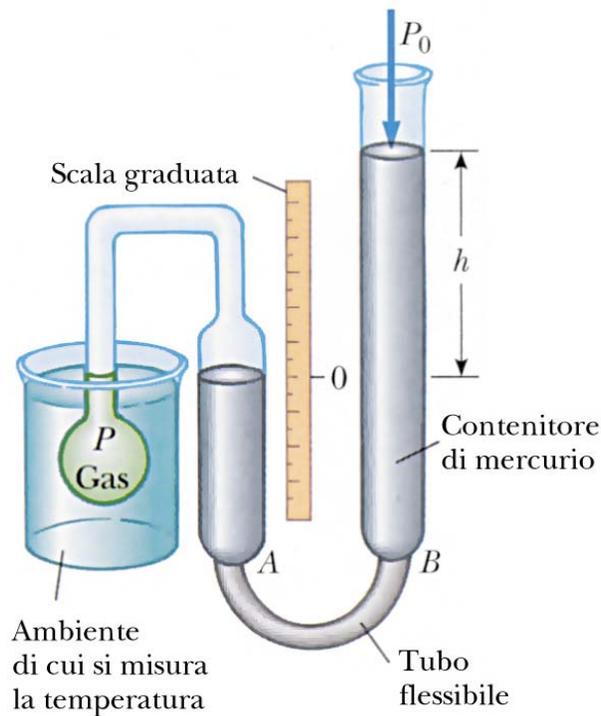
un termometro a resistenza di platino ha un valore di resistenza $R=90.35\Omega$ quando si trova al punto triplo dell' acqua. quanto vale la temperatura di un ambiente in cui il termometro ha una resistenza di 96.28Ω ?

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

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 , per esempio 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 bulbo
2. il gas non è tutto immerso

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

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

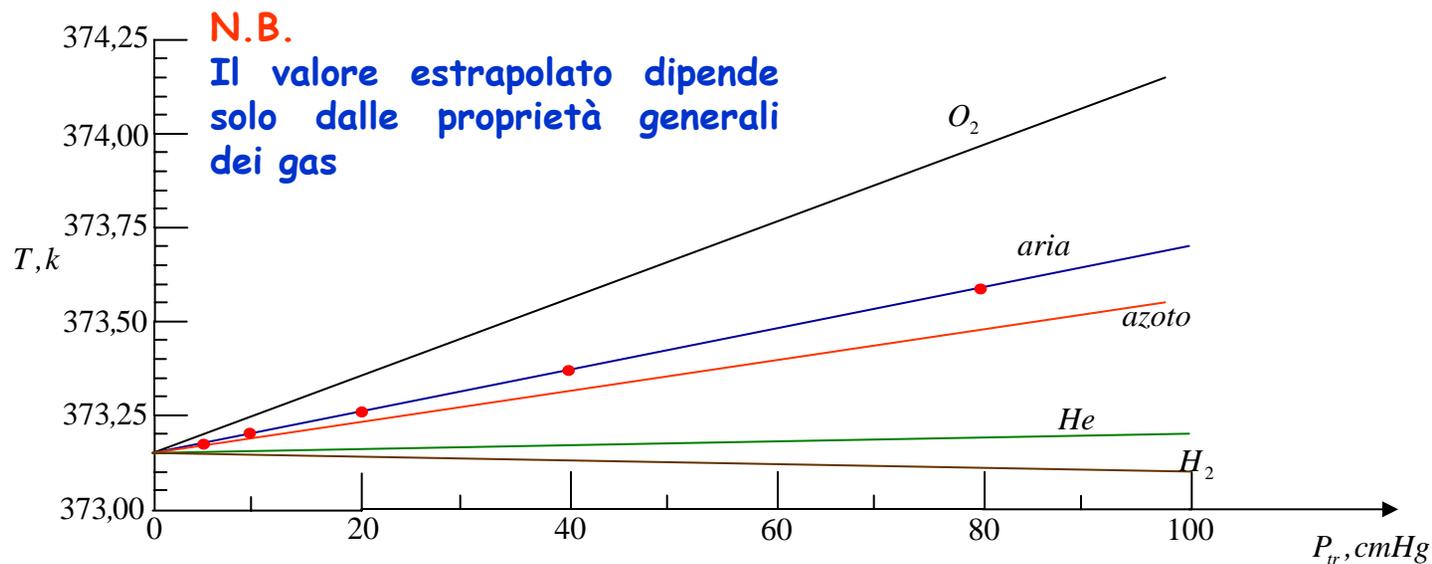
Poi riduciamo via via la quantità di gas nel bulbo.....

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

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

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

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



Definizione:

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

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

in seguito la temperatura sarà definita in modo indipendente 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)

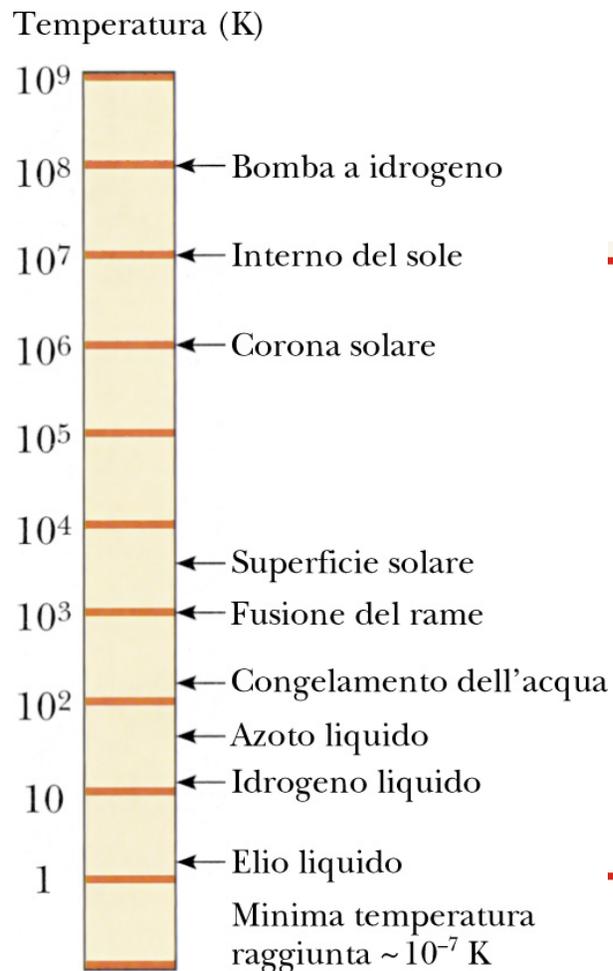
- unità: grado Reaumur e' 1.25 °C
- fusione del ghiaccio: 0°R
- evaporazione acqua: 80°R
- Suddivisioni:80
- Punto triplo: 0.0125 °R

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

Finqui 19 Maggio2008

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 | $6 \cdot 10^2$ | $3.3 \cdot 10^2$ |
| eollizione 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 |



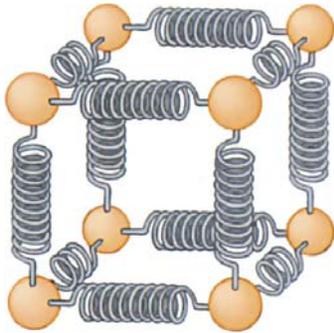
| Punti fissi di temperature ^a | | |
|---|------------------|-----------------|
| Punto fisso | Temperatura (°C) | Temperatura (K) |
| Punto triplo dell'idrogeno | -259.34 | 13.81 |
| Punto di ebollizione dell'elio | -268.93 | 4.215 |
| Punto di ebollizione dell'idrogeno alla pressione di 33.36 kPa | -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.



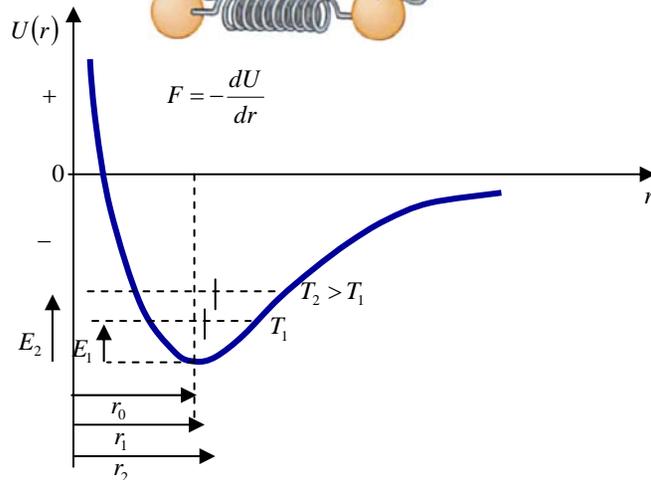
$$n \cong 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

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

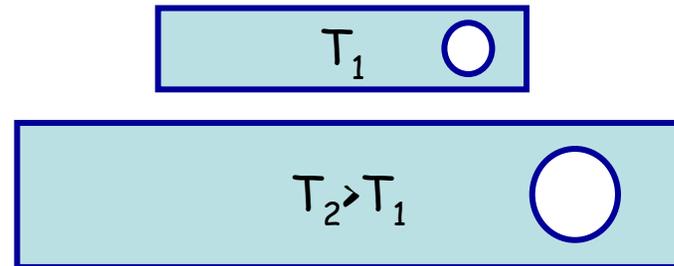
$$\nu \cong 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

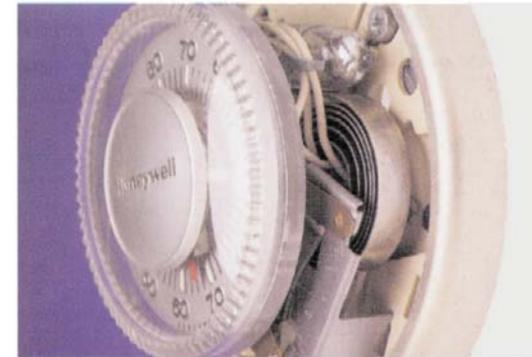
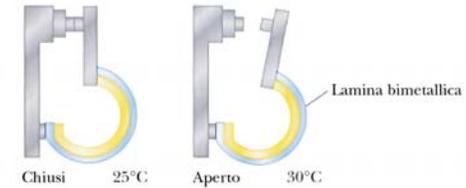
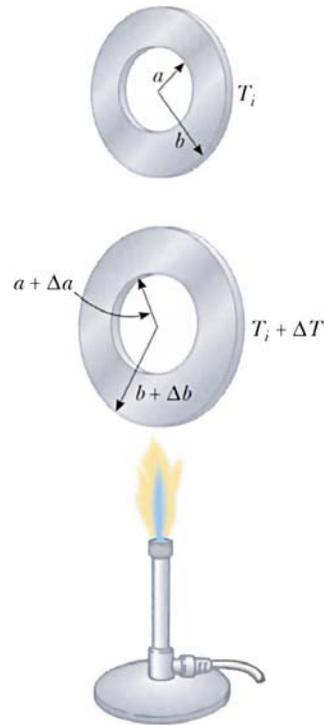
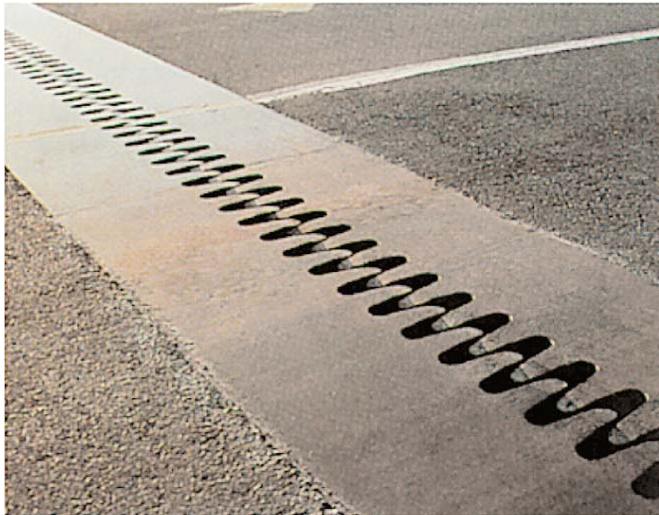
all' aumentare della temperatura aumenta la distanza media degli atomi ed aumentano le dimensioni del solido:

dilatazione lineare



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





| Materiale | Coefficiente medio di dilatazione | | |
|--------------------|--|---|------------------------|
| | lineare (α) ($^{\circ}\text{C}$) $^{-1}$ | volumetrica (β) ($^{\circ}\text{C}$) $^{-1}$ | |
| 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

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

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

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

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

per analogia si definisce dilatazione lineare:

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

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

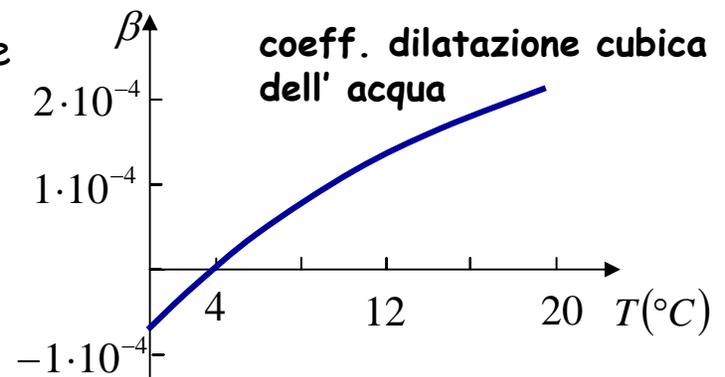
e per i solidi isotropi si assume lo stesso valore nelle 3 direzioni spaziali:

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

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

coefficiente di dilatazione di volume

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



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=cost.): $\left(\frac{\partial V}{\partial t}\right)_P = \beta V$

nelle deformazioni (a T=cost.):

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

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

modulo di compressione

1. dimensioni?
2. unità di misura?

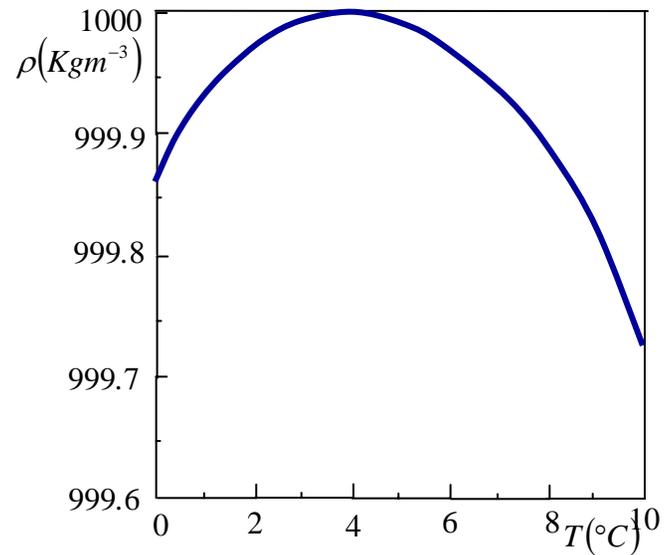
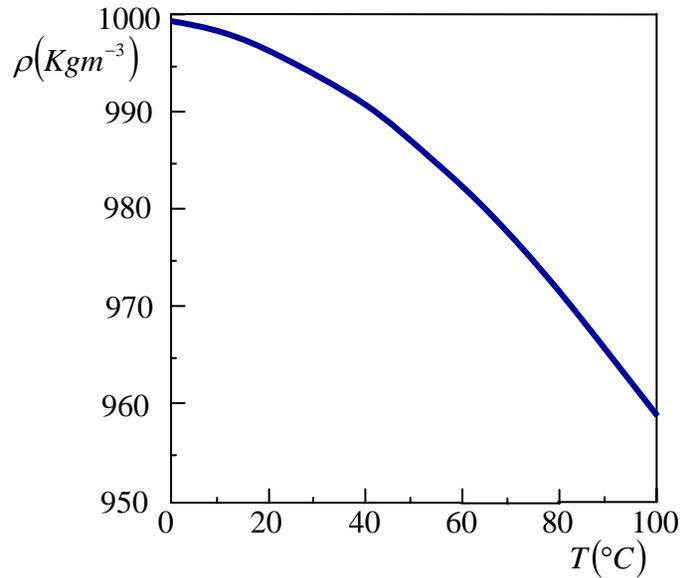
esempio

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 ($0.7 \cdot 10^{-6}$)?

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

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

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 all' ambiente 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 che si trasformava per attrito. Nel processo l'energia totale si conservava (Galilei e Newton non avevano capito).

Il principio di conservazione dell' energia (anche di tipo non 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: KILOCALORIA

È definita come la quantità 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**)

$$1\text{Kcal} = 10^3 \text{cal} \quad \text{calore} \Rightarrow [ML^2T^{-2}]$$

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

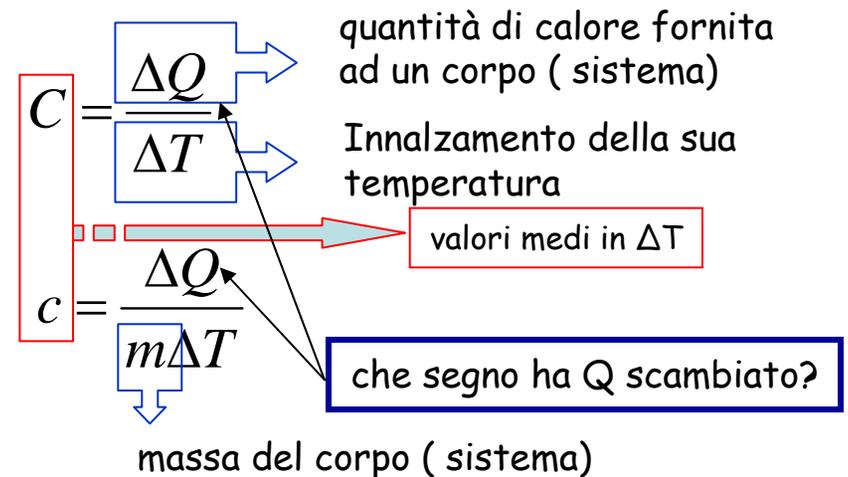
- dalla temperatura
- dal tipo di sostanza

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
 dove però il valore di c è diverso



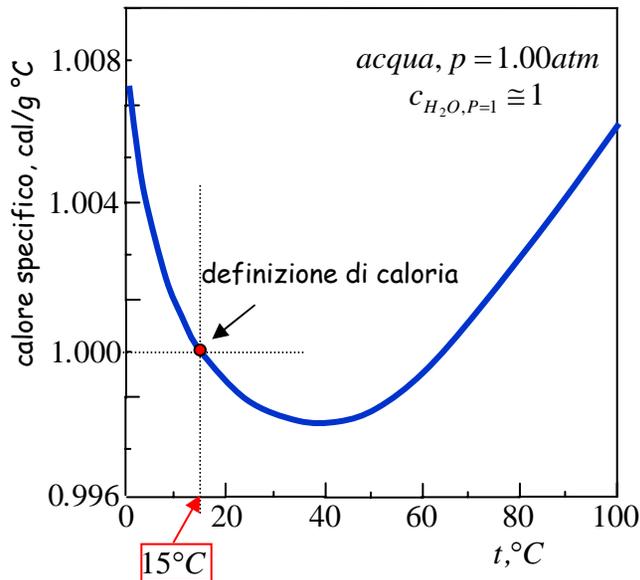
$$Q = m \int_{T_i}^{T_f} c(t) dT$$

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

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 $27^\circ C$. Qual' era, circa, la temperatura della fornace?

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

i due sistemi: acqua e rame, vengono messi a contatto: $\sum_{i=1,n} Q_i = \sum_{i=1,n} mc\Delta T = 0$

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

calore perso dal rame = calore passato al contenitore più l' acqua

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

sapendo che:

$$c_R = 0.093 \text{ cal}(g^\circ C) \quad c_c = 0.12 \text{ cal}(g^\circ C) \quad c_A = 1.0 \text{ cal}(g^\circ C)$$

$$(75g)(0.093 \text{ cal} / g^\circ C)(T_R - 27^\circ C) = \\ = [300g(0.12 \text{ cal} / g^\circ C) + 200g(1 \text{ cal} / g^\circ C)](27^\circ C - 12^\circ C) = 530^\circ C$$

quali approssimazioni si sono fatte?

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

Capacità termica molare

Mole:

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

Peso Molecolare:

Quantità adimensionale che esprime il numero di grammi per mole di una certa sostanza

Capacità Termica Molare:

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

| Unità di misura (S.I.) | |
|-------------------------|--------------------------------------|
| Calore specifico | J kg ⁻¹ K ⁻¹ |
| Cal.specifico molare | J mole ⁻¹ K ⁻¹ |
| Capacità termica | J K ⁻¹ |

A P=cost.

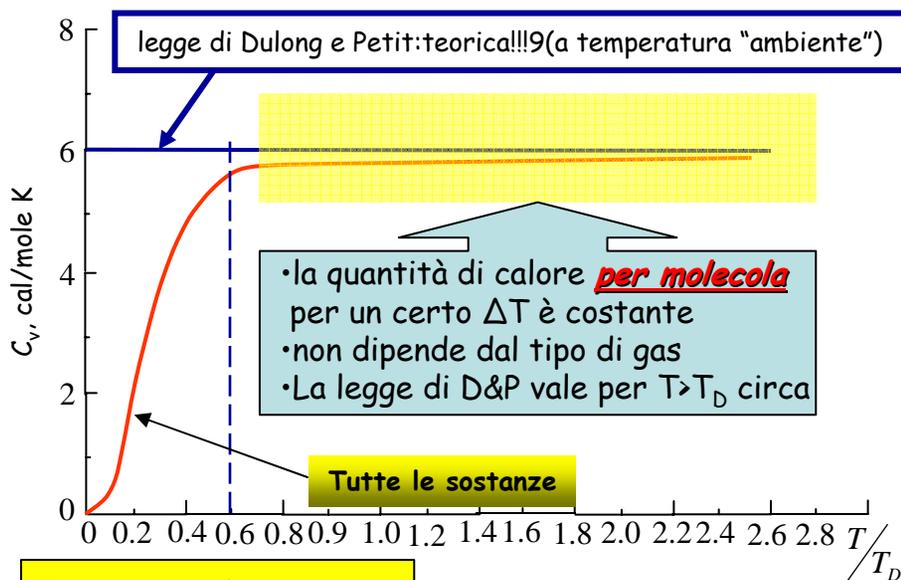
| sostanza | calore specifico C _p : Cal/g°C | peso molecolare g/mole | Capacità termica Molare Cal/mole°C |
|-----------|--|---------------------------|--|
| Alluminio | 0.215 | 27.0 | 5.82 |
| Carbonio | 0.121 | 12.0 | 1.46 |
| Rame | 0.0923 | 63.5 | 5.85 |
| Piombo | 0.0305 | 207 | 6.32 |
| Argento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

Finqui 20 maggio 2008

quello dell' acqua è molto grande

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

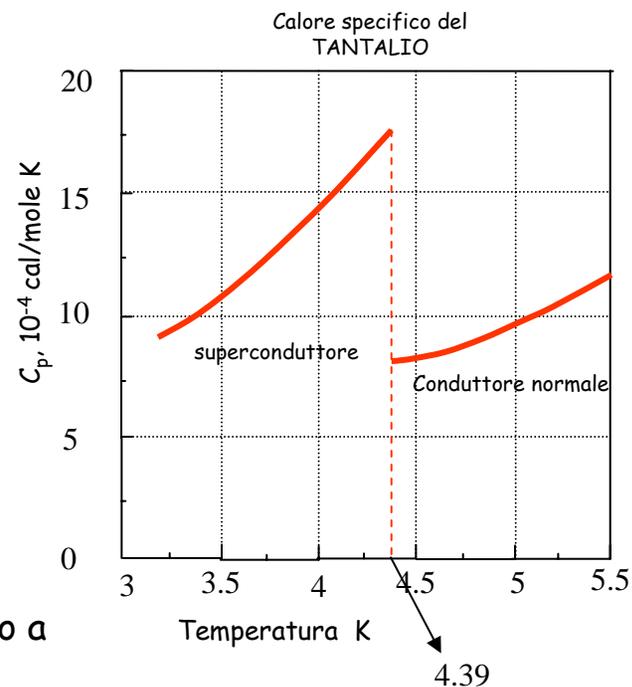
- variano con la temperatura
- tendono a 0 per $T \rightarrow 0$
- tendono a 6 per $T \rightarrow \infty$



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

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

Le sostanze sono supposte essere "stabili" nell' intervallo di temp. considerato

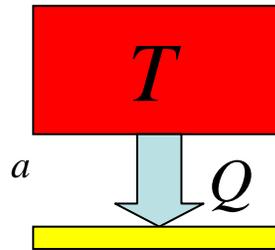


| Calori Specifici | | | |
|--------------------|----------------|-----------------|---------------------------|
| Sostanza | Temperatura °C | Temperatura (K) | Calore Specifico (J/kg K) |
| Acqua | 15 | 288 | 4186.8 |
| Alcool etilico | 20 | 293 | 2240.0 |
| Alluminio | 20 | 293 | 896.0 |
| Argento | 25 | 298 | 234 |
| Ferro | 20 | 293 | 448.0 |
| Ghiaccio | 0 | 273 | 2051.5 |
| Mattone(argilla) | 20 | 293 | 837.0 |
| Oro | 25 | 298 | 129.0 |
| Piombo | -259 | 14 | 29.3 |
| Piombo | -100 | 173 | 117.2 |
| Piombo | 20 | 293 | 129.8 |
| Rame | 25 | 298 | 387.0 |
| Silicio | 25 | 298 | 703.0 |
| Vetro (finestre) | 20 | 293 | 628.0 |

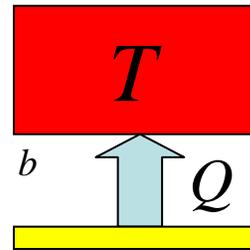
Le sorgenti di calore

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

In a il calore scambiato è $Q < 0$ per la sorgente e $Q > 0$ per il sistema



In b il calore scambiato è $Q > 0$ per la sorgente e $Q < 0$ per il sistema



se durante l' interazione termica del sistema in contatto con la sorgente la 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
- convezione
- irraggiamento: **potere emissivo (energia emessa per unità di tempo e superficie)**

$$\boxed{\varepsilon = \sigma e T^4} \rightarrow \text{legge di Stefan-Boltzman}$$

$e = \text{emissività}$ ($se = 1 \rightarrow \text{corpo nero}$)

$$\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ J / m}^2 \text{ K}^4 \equiv \text{costante universale}$$

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:

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

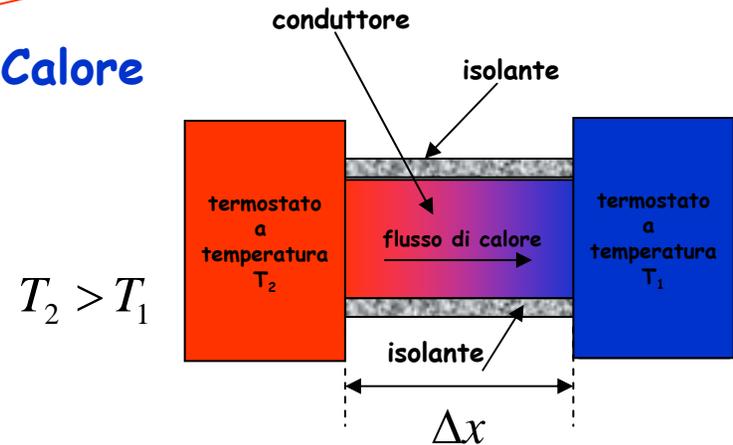
$$\frac{dQ}{dt} = -KA \frac{dT}{dx}$$

gradiente termico

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

conducibilità termica

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

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

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

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

A. A. 2006-07

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

la conduzione:

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

si hanno anche:

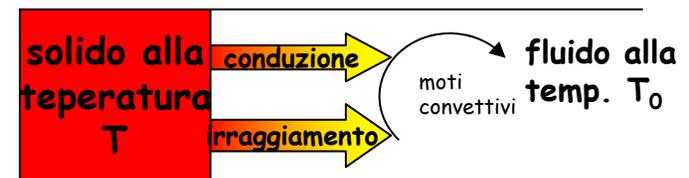
1. **la convezione** (fluidi)
dilatazione e spinta di Archimede
2. **irraggiamento** (solidi e fluidi)
mediante onde elettromagnetiche:

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:

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

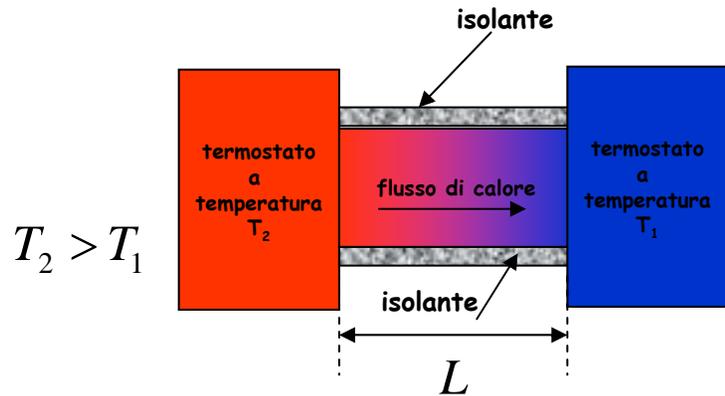


$$Q = h(T - T_0)St$$

S = sezione di scambio

t = tempo

h = cond. termica esterna



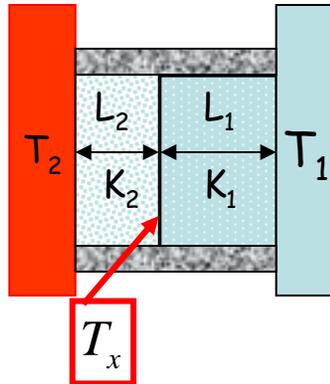
all' equilibrio (stato stazionario)

- 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

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

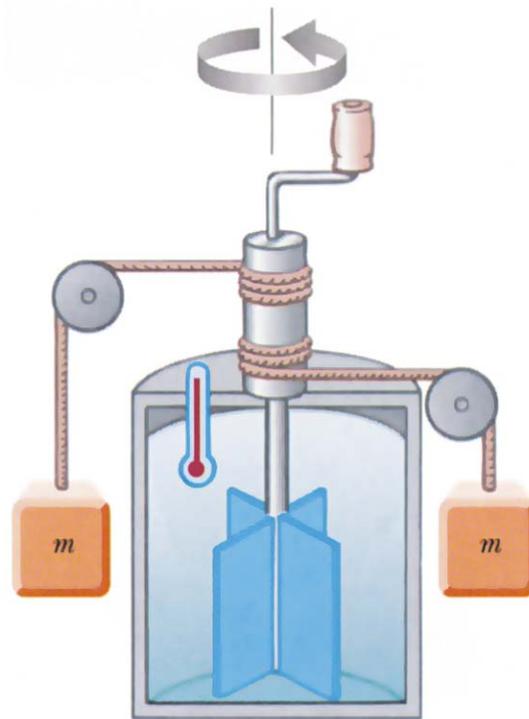
$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = -KA \frac{T_2 - T_1}{L} = A \frac{T_2 - T_1}{\frac{L}{k}}$$

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 1Kg di H₂O da 14,5 a 15,5 °C

Calore e lavoro

Il calore

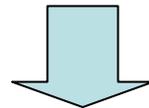
- e' l'energia che si scambia tra 2 corpi per effetto della differenza di temperatura
- non e' qualcosa contenuto in un corpo
- non si puo' quindi " estrarre" da un corpo

....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

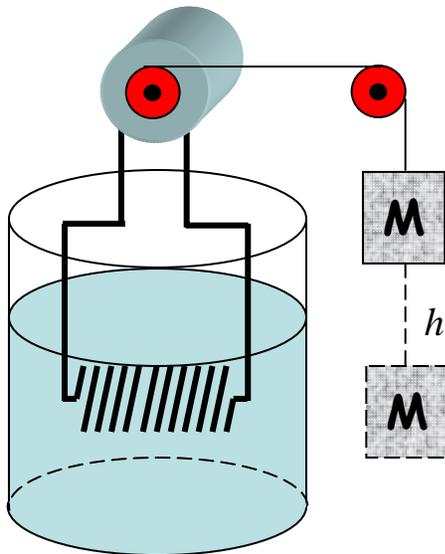
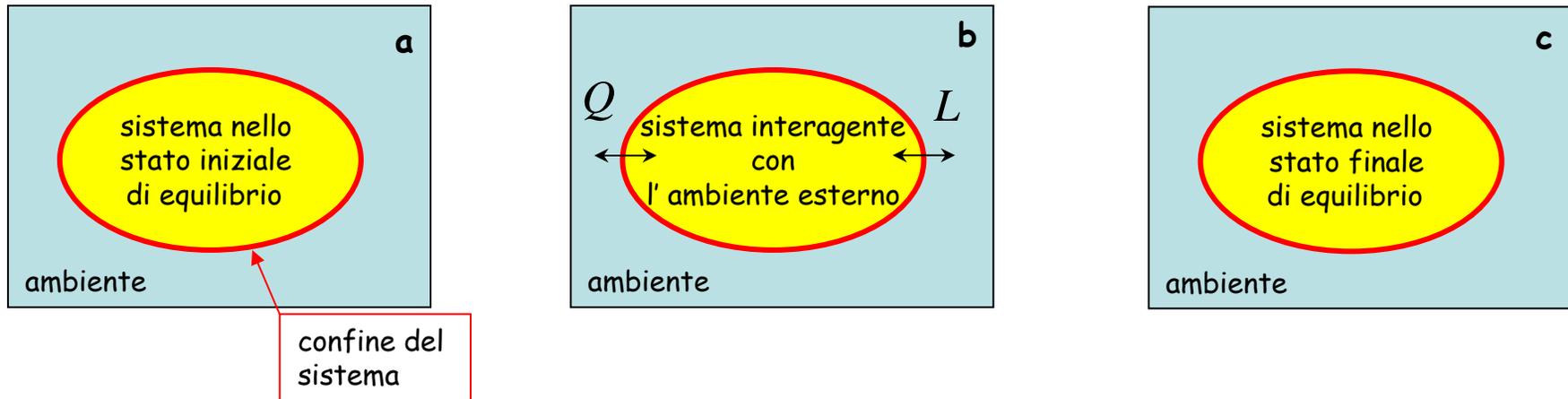
Quindi:

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:

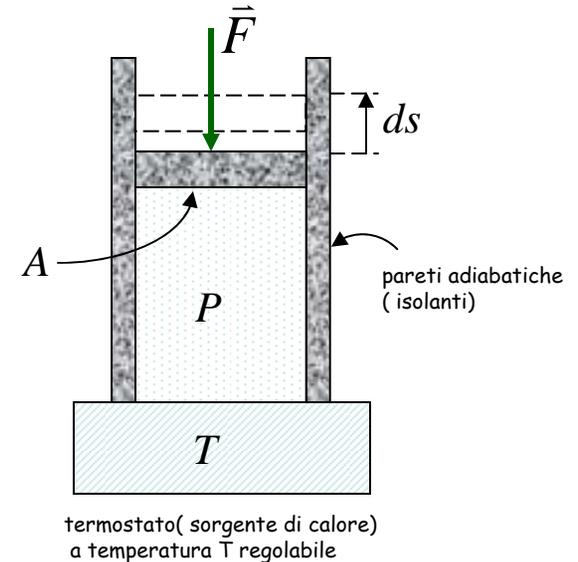
1. sistema: generatore, circuito, acqua e contenitore
ambiente: corpo M (e la Terra quindi)
 $Q=0$; $L=L$ (compiuto dall' ambiente sul sistema)
2. sistema: acqua, contenitore
ambiente: generatore, circuito, corpo M e Terra
 $Q=Q$; $L=0$

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: puo' essere sottratto o fornito al sistema tramite il termostato a temperatura T

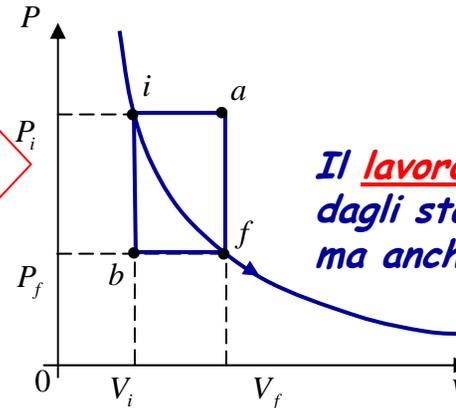
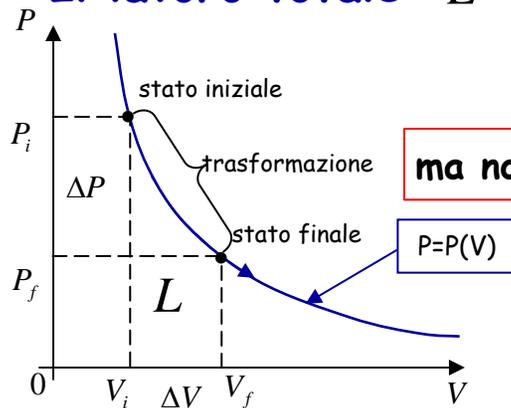
Il Lavoro: puo' essere fatto sul sistema o dal sistema tramite il pistone



compiamo una trasformazione "reversibile":

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

Il lavoro totale: $L = \int dL = \int_{V_i}^{V_f} pdV$



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

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

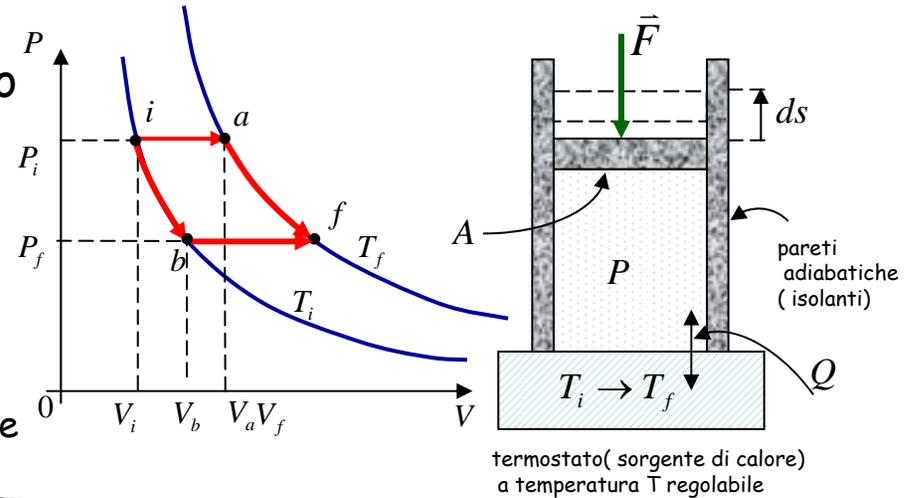
stato iniziale: di equilibrio con $T=T_i$
 stato finale: di equilibrio con $T=T_f$

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.

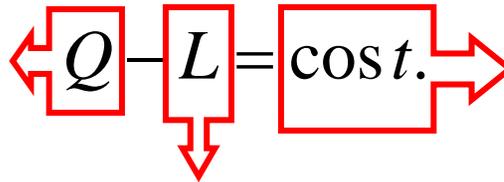
calore e lavoro dipendono dal cammino percorso e nessuno dei due puo' soddisfare da solo una legge di conservazione

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



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

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

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 potenziale:

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

$$mgz_{cm}$$

ma di energia legata alle proprietà interne del sistema.

4. 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.
5. 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

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

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:

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

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 termodinamica porta all'equilibrio termico solo con scambio di calore

nelle trasformazioni si può avere equilibrio o meno

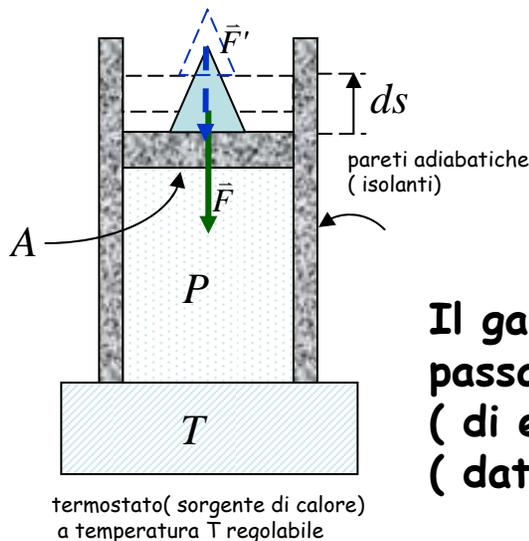
1. due corpi a temperature diverse T_1 e T_2 sono posti in contatto termico \rightarrow eq. termico ad una temperatura $T_{int.}$. Durante il processo c'è una differenza di temperatura finita \rightarrow non c'è eq. termico (meccanico e chimico sì);
2. Un contenitore adiabatico in due sezioni, in una 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 si raffreddano poi tornando alla temperatura iniziale. nella prima fase non c'è eq. meccanico:

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

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 si può considerare 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=cost.):

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

dobbiamo 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 | Sublimazione? |

avvengono a particolari temperature

scale termometriche

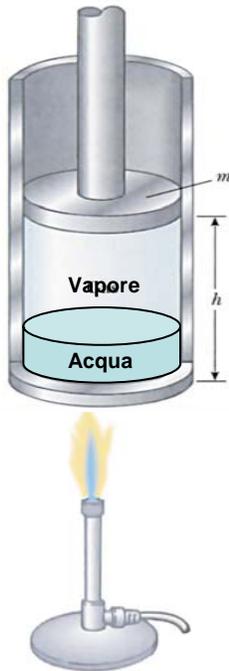
| Calori Latenti | | | |
|--------------------|---------------------|-----------------|-----------------------|
| Sostanza | Cambiamento di fase | Temperatura (K) | Calore latente (J/kg) |
| Acqua | fusione | 273 | 33 10 ⁵ |
| Acqua | ebollizione | 373 | 22.6 10 ⁵ |
| Alcool etilico | fusione | 159 | 10.4 10 ⁴ |
| Alcool etilico | ebollizione | 351 | 85.4 10 ⁴ |
| Alluminio | fusione | 933 | 9.0 10 ⁴ |
| Alluminio | ebollizione | 2723 | 11.4 10 ⁶ |
| Anidride carbonica | sublimazione | 213 | 3.7 10 ⁵ |
| Azoto | fusione | 63.3 | 25.5 10 ³ |
| Elio | Fusione | 3.5 | 5.2 10 ³ |
| Elio | ebollizione | 4.2 | 20.9 10 ³ |
| Ferro | fusione | 1803 | 2.1 10 ⁵ |
| Oro | fusione | 1336 | 64.5 10 ³ |
| Ossigeno | fusione | 54.4 | 13.8 10 ³ |
| Piombo | Fusione | 600 | 24.5 10 ³ |
| Piombo | Ebollizione | 2023 | 87.1 10 ⁴ |
| Rame | Fusione | 1356 | 13.4 10 ⁴ |
| Rame | ebollizione | 1460 | 506.5 10 ⁴ |
| Stagno | Fusione | 505 | 6.0 10 ⁴ |
| Zolfo | Fusione | 392 | 38.1 10 ³ |

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 (ebollizione), 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 $P = \text{cost.}$:

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

λ = calore latente di vaporizzazione:

calore necessario a fare passare l' unit  di massa di una sostanza dalla fase liquida a quella gassosa a $T, P = \text{cost.}$

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

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. Quindi:

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

$$L = p(V_V - V_L) = 169.2\text{J} = 40\text{cal} \quad >0 \text{ perchè compiuto dal sistema sull' ambiente}$$

$$U_V - U_L = m\lambda - p(V_V - V_L) = 539 - 40 = 499\text{cal} \quad >0: \text{ l' energia interna aumenta durante il processo}$$

N.B.

1. 40 cal. vanno in lavoro di espansione
2. 499 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: 80 cal

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 immersa 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 .

per portare il ghiaccio da T_1 a $T_0(=0^\circ\text{C})$ l'acqua cede: $Q_1 = m_1 c_g (T_0 - T_1)$

per fondere il ghiaccio l'acqua cede: $Q_2 = m_1 \lambda_g$

nei due processi, l'acqua al massimo può cedere: $Q_3 = m_2 c_a (T_2 - T_0)$

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

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

$$Q_3 = 0.05 \cdot 4186.8 \cdot 60 = 12560\text{J}$$

$$Q_3 > Q_1 + Q_2$$

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

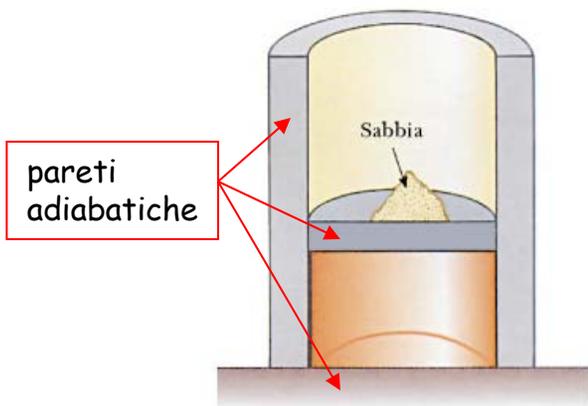
$$m_1 c_g (T_0 - T_1) + m_1 \lambda + m_1 c_a (T_e - T_0) + m_2 c_a (T_e - T_2) = 0$$

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

per i processi adiabatici:

$$Q = 0$$

$$U_f - U_i = -L$$

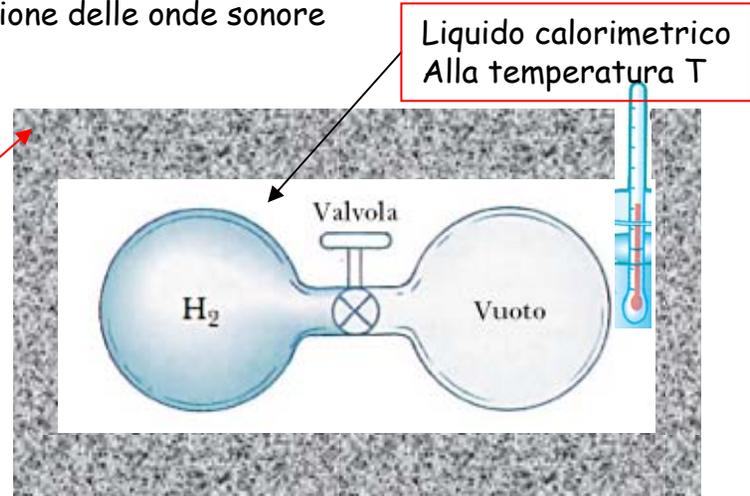


1. l' energia interna aumenta di una quantità pari al lavoro fatto dall' ambiente sul sistema
2. se il lavoro è compiuto dal sistema la U diminuisce
3. in generale la temperatura aumenta/diminuisce con U
4. l' aumento di temperatura in una compressione adiabatica è quello che succede ad es. in una pompa 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

Comunque avvenga l' espansione libera:
non si compie lavoro: pareti rigide;
 P e V cambiano (trasf. isoterma);
 T rimane costante.

$$U_f = U_i \rightarrow U = U(T)$$



N.B. non è reversibile!!!

I gas e la teoria cinetica

Due descrizioni possibili nella termodinamica:

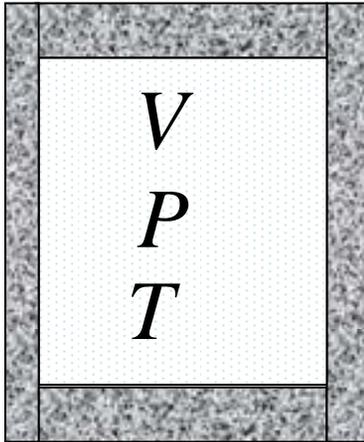
1. PARAMETRI MACROSCOPICI : $P, V, T \rightarrow$ termodinamica
2. PARAMETRI MICROSCOPICI : meccanica dei singoli atomi e molecole
 - a) **teoria cinetica**: considerazioni di carattere fisico e una matematica "semplice" per calcolare valori medi
Robert Boyle(1627-1691), Daniel Bernoulli (1700-1782), 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 metodi della meccanica quantistica ai sistemi a molti atomi (molecole) \rightarrow statistiche quantistiche
J.Willard Gibbs(1839-1903),Ludwig Boltzmann(1844-1906)

Ci occuperemo solo della teoria cinetica dei gas per la quale vedremo che:

1. **interazione** tra atomi e molecole sono molto deboli
2. **temperatura** \rightarrow direttamente proporzionale alla energia cinetica totale media di traslazione delle molecole (atomi)
3. **pressione** \rightarrow 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 (p.e. ridurla):

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

possiamo assumere come un fatto sperimentale:

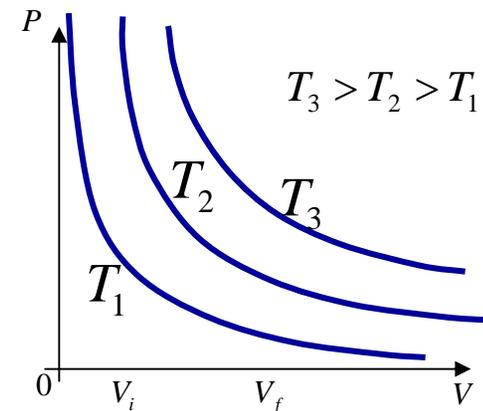
tutti i gas , indipendentemente dalla loro composizione, mostrano una relazione semplice tra P, V, T , purchè a temperature "sufficientemente alte e densità sufficientemente basse."

Per una data una massa M di gas *in uno stato di equilibrio termico*, se ne misuriamo P, V troviamo, se la densità "è sufficientemente bassa" (gas rarefatto!):

Legge di Boyle (isoterma):

$$PV \propto \text{cost.} \quad P_A V_A = P_B V_B$$

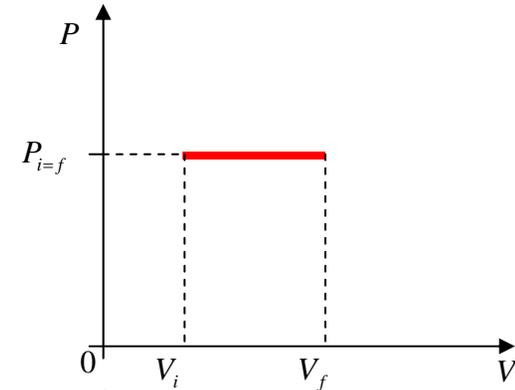
nel piano di Clapeyron:



Legge (isobara) di Charles e Gay-Lussac:

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

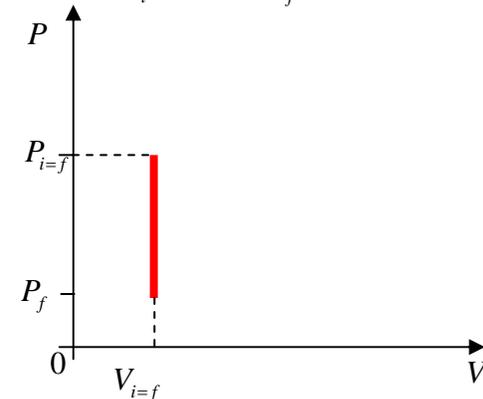
$$V_{P=const.} = V_0(1 + \alpha t) \quad t = \text{temperatura in gradi Cesium}$$



Legge (isocora) di Volta e Gay-Lussac:

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

$$P_{V=const.} = P_0(1 + \beta t) \quad t = \text{temperatura in gradi Cesium}$$



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 (risultato sperimentale !):

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

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

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.

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

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

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

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

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

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

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.

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

Equazione di stato dei gas (perfetti)

siano date n moli di gas alla pressione atmosferica P_0 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

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

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

costante universale uguale per tutti i gas perfetti

$$PV = nRT$$



equazione di stato dei gas perfetti(1)

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

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

costante (universale)
di Boltzmann

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

se al posto del:

1. Volume $\rightarrow \rho = M/V$
2. Massa $\rightarrow A = M/N$

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

equazione di stato dei gas perfetti(3)
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:

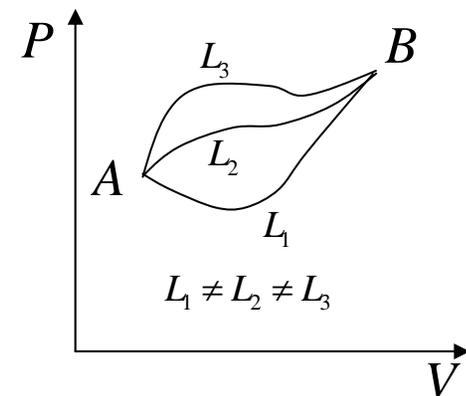
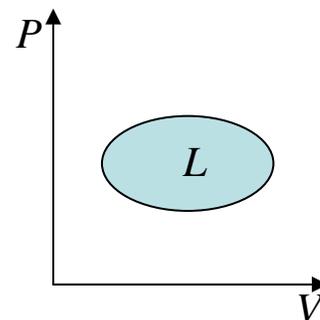
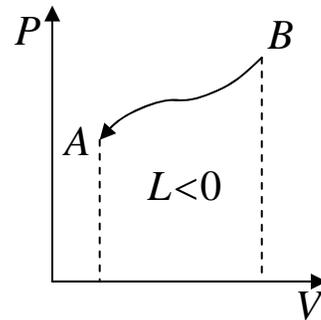
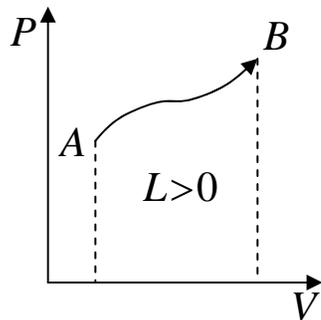
- la trasformazione è reversibile
- oppure, se la trasformazione è irreversibile, è nota la pressione ambiente :

$$L = P_{amb.} (V_B - V_A)$$

- in tutti gli altri casi non si può applicare

Inoltre:

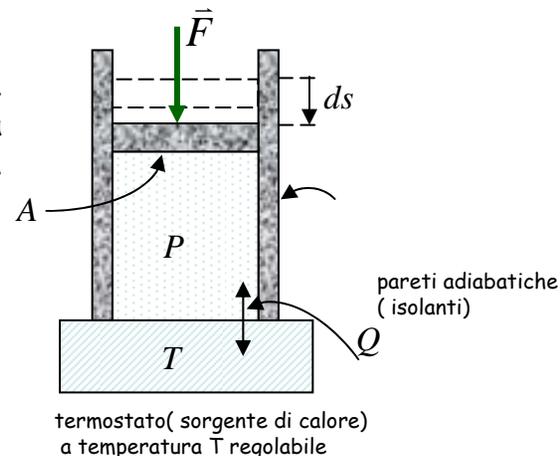
- trasformazioni isocore $\rightarrow L=0$
- se $V_B > V_A$ (espansione) il lavoro è $>0 \rightarrow$ il sistema compie lavoro sull' ambiente
- se $V_B < V_A$ (compressione) il lavoro è $<0 \rightarrow$ il sistema subisce lavoro



Esempio

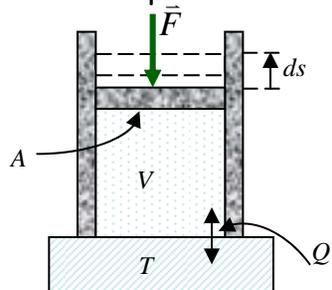
un cilindro contiene ossigeno alla temperatura $T_i = 20^\circ\text{C}$ ed alla pressione $P = 15 \text{ atm}$. Il volume iniziale è $V_i = 100 \text{ l}$. Se si abbassa il pistone fino a ridurre il volume a $V_f = 80 \text{ l}$ la temperatura sale a $T_f = 25^\circ\text{C}$. Quanto vale la pressione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

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



Esempio

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



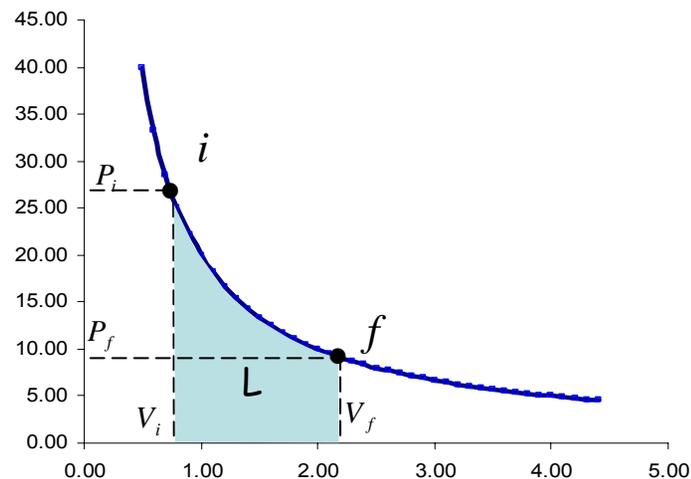
$$dL = PdV \Rightarrow L = \int_{V_i}^{V_f} PdV \quad PV = \mu RT$$

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

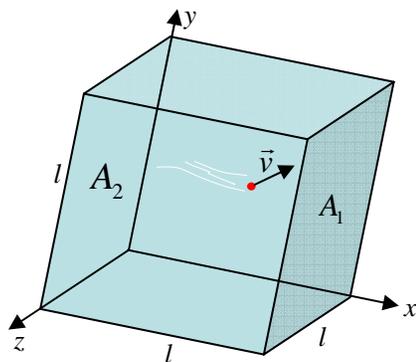
$$\begin{cases} \text{espansione} : L > 0 \\ \text{compressione} : L < 0 \end{cases}$$

in accordo con il primo principio della termodinamica

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



Calcolo cinetico della pressione



consideriamo:

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

$\Delta P = P_f - P_i = -mv_x - (mv_x) = -2mv_x$ ortogonale ad A_1 . La Q.d.M. comunicata a A_1 sarà: $2mv_x$

supponiamo che la particella raggiunga A_2 senza urti con altre particelle, collida con A_2 e ritorni su A_1 . Il percorso, se senza collisioni, richiederà un tempo:

$t = \frac{2l}{v_x}$ = intervallo di tempo tra due collisioni con A_1

$n = \frac{v_x}{2l}$ = numero di collisioni con A_1 nell' unità di tempo

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

$$\frac{m \sum_{i=1,n} v_x^2}{l}$$

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

$$p = \frac{F}{A_1} \quad \langle \vec{F} \rangle = \frac{\Delta \vec{P}}{\Delta t}$$

quantità di moto totale trasmessa ad A_1 (variazione della Quantità di Moto) nell' unità di tempo

se n = numero di particelle per unità di volume: $n = \frac{N}{l^3}$ $p = m \cdot n \sum_{i=1, n} \frac{v_{x,i}^2}{N} = \rho \langle v_x^2 \rangle$

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

per un sistema di particelle tutte uguali: $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \Rightarrow P = \frac{1}{3} \rho \langle v^2 \rangle$

N.B.

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

velocità quadratica media $v_{q.m.} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \Rightarrow \sqrt{\frac{3p}{\rho}}$ in base a "parametri macroscopici" !!!!!

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle \Rightarrow PV = \frac{1}{3} Nm \langle v^2 \rangle \quad \text{ma per il moto di traslazione: } \langle E_k \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

$$PV = \frac{2}{3} N \langle E_k \rangle = nRT$$

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} \frac{n}{N} RT = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} K_B T$$

Esempio

calcolare la velocità quadratica media delle molecole di idrogeno a 0°C e 1 atm, supponendo che sia un gas perfetto. Sotto queste condizioni normali, l'idrogeno ha una densità $\rho = 8.99 \cdot 10^{-2} \text{ Kg/m}^3$.

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

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

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

| 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.

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

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

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

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

in aria:

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

$$\frac{1}{2} m_{mol} \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} RT \Rightarrow \frac{1}{2} \left(\frac{m_{mol}}{N_0} \right) \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \left(\frac{R}{N_0} \right) T \quad \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} \boxed{KT}$$

$$K = \frac{R}{N_0} = \frac{8.317 \text{ [J / mole} \cdot \text{K]}}{6.023 \cdot 10^{23} \text{ [molecole / mole]}} \quad \leftarrow \boxed{\text{costante di Boltzmann}}$$

$$\boxed{K = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ j / (molecola} \cdot \text{K)}}$$

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.

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

$$\boxed{\sqrt{\frac{\langle v_1^2 \rangle}{\langle v_2^2 \rangle}} = \frac{v_{1,qm}}{v_{2,qm}} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}}$$

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 moto 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. ... quindi non esiste nessuna energia potenziale interna
7. non avvengono deformazioni negli urti
8. l'energia interna U_i è quindi tutta cinetica:

$$U_i = \frac{3}{2} NKT = \frac{3}{2} \mu RT$$

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

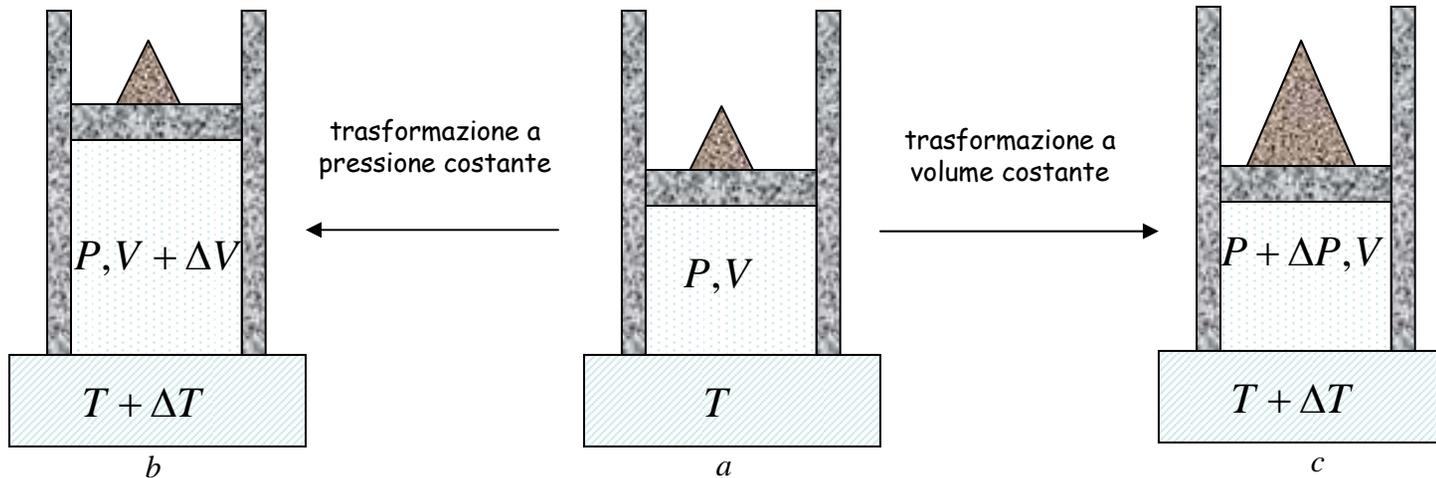
grammo molecola: unità di massa per i gas

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 mono-atomici !!



trasformazione a volume costante (a→c):

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

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

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

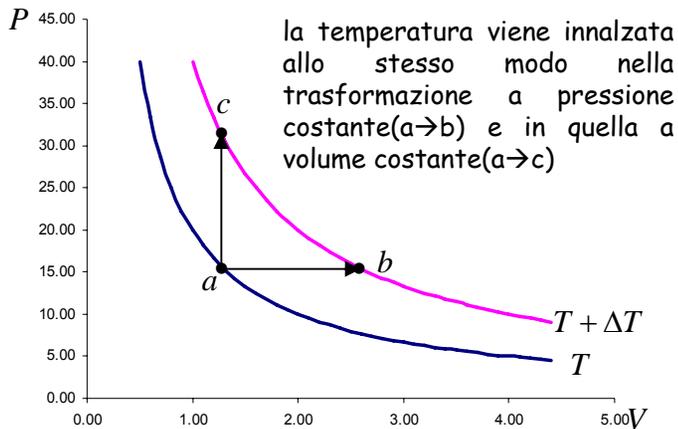
$$Q = \Delta U + L \quad Q = \mu C_P \Delta T \quad L = p \Delta V$$

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

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



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

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

$$C_P - C_V = R$$

$$U_i = \frac{3}{2} \mu RT \Rightarrow C_V = \frac{dU_i}{\mu dT} = \frac{d}{\mu dT} \left[\frac{3}{2} \mu RT \right]$$

non è vera per i gas biatomici e poliatomici

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

abbastanza vera per i gas monoatomici

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

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

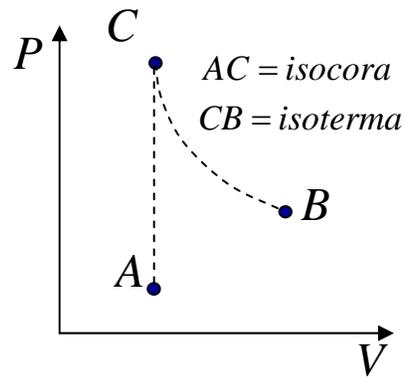
ESPERIMENTO

- | | | | |
|--|-----------------------|---|-------------------------------|
| 1. gas monoatomici (es. Elio, Neon, Argon, vapori di Sodio e Mercurio): | $C_V = \frac{3}{2} R$ | $C_P = \frac{5}{2} R$ | $\gamma = \frac{5}{3} = 1.67$ |
| 2. gas biatomici (es. Azoto, Ossigeno) | $C_V = \frac{5}{2} R$ | $C_P = \frac{7}{2} R$ | $\gamma = \frac{7}{5} = 1.4$ |
| 3. gas poliatomici (es. CO_2 , CH_4) ed alcuni biatomici (es. Fluoro, Cloro, Bromo) | $C_V; C_P; \gamma$ | variano con T secondo leggi particolari | |

Riassumiamo: dall' esperienza di Joules 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 isocora: $L=0 \rightarrow \Delta U = Q$

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

$$dU = nc_V dT$$

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

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

dal primo principio:

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

se la trasformazione è reversibile:

$$dQ = nc_V dT + pdV \quad Q = n \int_{T_A}^{T_B} c_V dT + \int_{V_A}^{V_B} pdV \quad Q = nc_V \Delta T + \int_{V_A}^{V_B} pdV \quad \text{se } c_V = \text{cost.}$$

in generale:

$$\Delta U = nc_V \Delta T \rightarrow \text{sempre}$$

$$Q = nc_V \Delta T \rightarrow \text{isocore}$$

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

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: $\Delta T = -\frac{p\Delta V}{\mu c_V}$

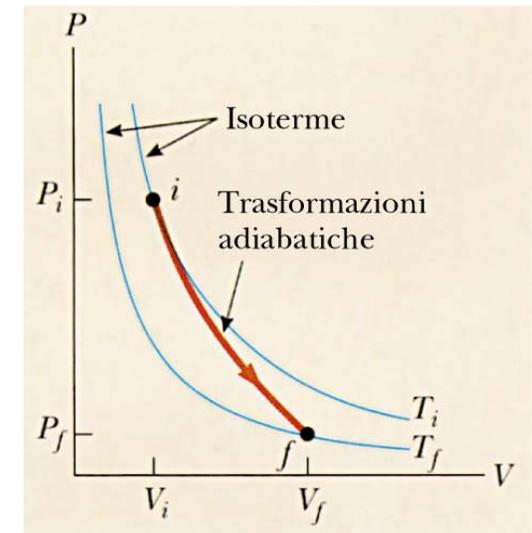
per un gas perfetto: $pV = \mu RT \Rightarrow p\Delta V + V\Delta p = \mu R\Delta T \Rightarrow \Delta T = \frac{p\Delta V + V\Delta p}{\mu R} = \frac{p\Delta V + V\Delta p}{\mu(c_P - c_V)}$

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

Per una trasformazione infinitesima:

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

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



Trasformazioni isoterme:

$$\Delta U = 0 \quad Q = W$$

$$P_A V_A = P_B V_B$$

• 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:

$$\Delta V = 0 \rightarrow W = 0 \quad \Delta U = Q$$

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:

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

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

$$\text{E deve essere sempre: } Q - W = \Delta U = \mu c_v (T_B - T_A)$$

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:

$$Q = \Delta H \Rightarrow c_p = \frac{1}{\mu} \frac{dH}{dT}$$

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

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

Ricordiamo, per analogia, che per una trasformazione isocora:

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

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:

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

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

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

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

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

$$B_{\text{adiabatico}} = \gamma p \quad v = \sqrt{\frac{B}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}}$$

Newton aveva sbagliato considerandolo isotermico ed aveva trovato:

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

$$v = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma mRT}{\rho V}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} = C\sqrt{T}$$

$M = \text{peso molecolare}$

Esempio

Valutare la variazione relativa di velocità del suono nell'aria al variare della temperatura sapendo che a 0°C vale $v_{0^{\circ}\text{C}}=331\text{ ms}^{-1}$.

$$v = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

$M = \text{peso molecolare}$

$$v_{0^{\circ}\text{C}} = \sqrt{\frac{273\gamma R}{M_{\text{aria}}}}$$

$$v_{20^{\circ}\text{C}} = \sqrt{\frac{293\gamma R}{M_{\text{aria}}}} \quad v_{20^{\circ}\text{C}} = v_{0^{\circ}\text{C}} \sqrt{\frac{293}{273}} = 343\text{ms}^{-1}$$

$$\frac{v_{20^{\circ}\text{C}} - v_{0^{\circ}\text{C}}}{20} = \frac{343 - 331}{20} = 0.6\text{ms}^{-1}\text{K}^{-1}$$

La teoria cinetica non spiega i calori specifici e deve essere modificata!

- 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. energia 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 per una mole:

$$\langle E_K \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} RT \quad \langle E_K \rangle = \frac{3}{2} N_A K_B T \Rightarrow \langle E_K \rangle = \frac{3}{2} K_B T$$

l' energia cinetica di traslazione è la somma di tre termini $\langle E_k \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle v_y^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle v_z^2 \rangle$

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

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

1. GAS MONOATOMICI: solo traslazione

$$U_i = \frac{3}{2} \mu RT \quad c_V = \frac{3}{2} R \cong 3 \text{ cal / mole} \cdot K \quad \left. \begin{array}{l} c_V = \frac{3}{2} R \\ c_P = \frac{5}{2} R \end{array} \right\} \Rightarrow \gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{5}{3} = 1.67$$

2. GAS BIATOMICI (struttura "a manubrio") : anche rotazioni attorno ad un asse perp. alla congiungente (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

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

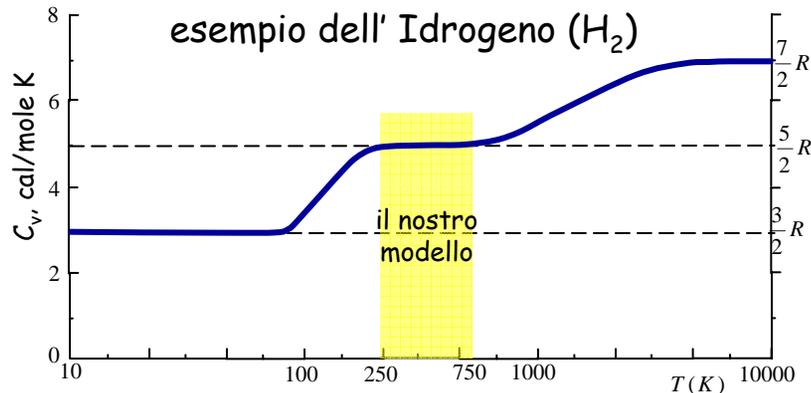
3. GAS POLIATOMICI (strutture " a manubrio"): molecole come gruppi di 3 o più atomi (sfere rigide) per cui si hanno anche rotazioni attorno a tre assi mutuamente perp.

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

| Tipo di GAS | GAS | c_p | c_v | $c_p - c_v$ | $\gamma = c_p / c_v$ |
|-------------|-------------------------------|-------|-------|-------------|----------------------|
| monoatomico | He | 4.97 | 2.98 | 1.99 | 1.67 |
| | Ar | 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
C_p, C_v: cal. mole⁻¹K⁻¹

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 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 → un grande numero di atomi può assorbire, per collisione anelastica, un' energia sufficiente per una transizione → emissione radiativa alla diseccitazione.

energia cinetica di traslazione e temperatura ambiente:

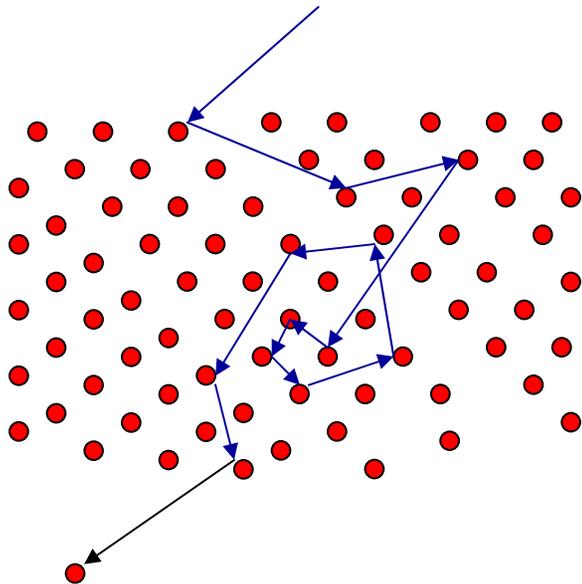
$$\text{a } T=300K: \frac{3}{2}KT = \frac{3}{2}(1.38 \cdot 10^{-23})300 = 6.21 \cdot 10^{-21} J / \text{molecola} \approx \frac{1}{25} eV \quad 1eV = 1.6 \cdot 10^{-19} J$$

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

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

Cammino Libero Medio

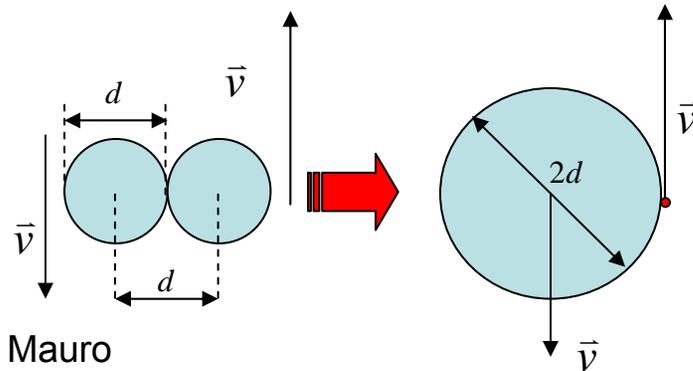
- ❑ Le molecole gassose, si muovono e collidono.
- ❑ le uniche forze sono forze interne durante le collisioni
- ❑ si muovono "in media " di moto rettilineo uniforme
- ❑ le molecole non sono puntiformi (non colliderebbero mai !!)
- ❑ il cammino libero medio: è la distanza media percorsa tra due urti successivi
- ❑ 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



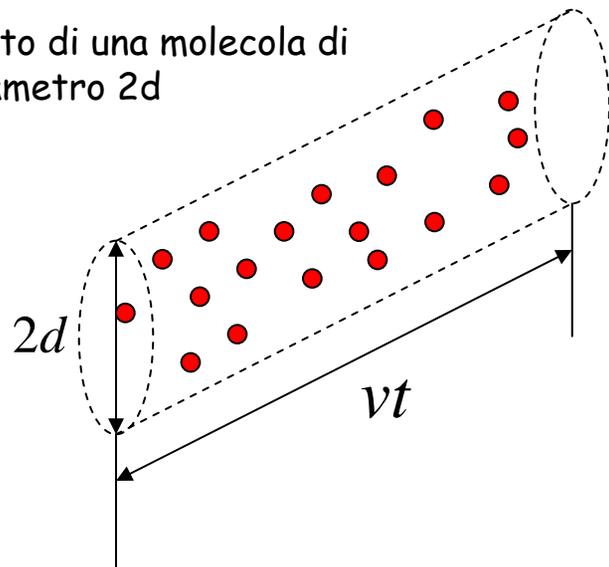
supponiamo:

- 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")

$$\langle l \rangle = \frac{vt}{\pi d^2 n v_{(rel.)} t} = \frac{1}{\pi d^2 n}$$

più verosimilmente:
(molecole bersaglio "in moto")

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

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

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

Esempio

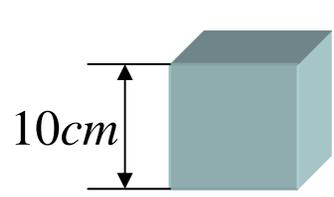
calcolare il cammino libero medio e la frequenza di collisione di molecole in aria a 0°C e alla pressione di 1 atm. Come diametro molecolare effettivo sia $d=2.0 \cdot 10^{-8}\text{cm}$. La velocità media delle molecole nelle condizioni stabilite è circa $1.0 \cdot 10^5 \text{ cm s}^{-1}$ e ci sono circa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



A 3D diagram of a light blue cube. To the left of the cube, a vertical double-headed arrow indicates a height of 10 cm.

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

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:

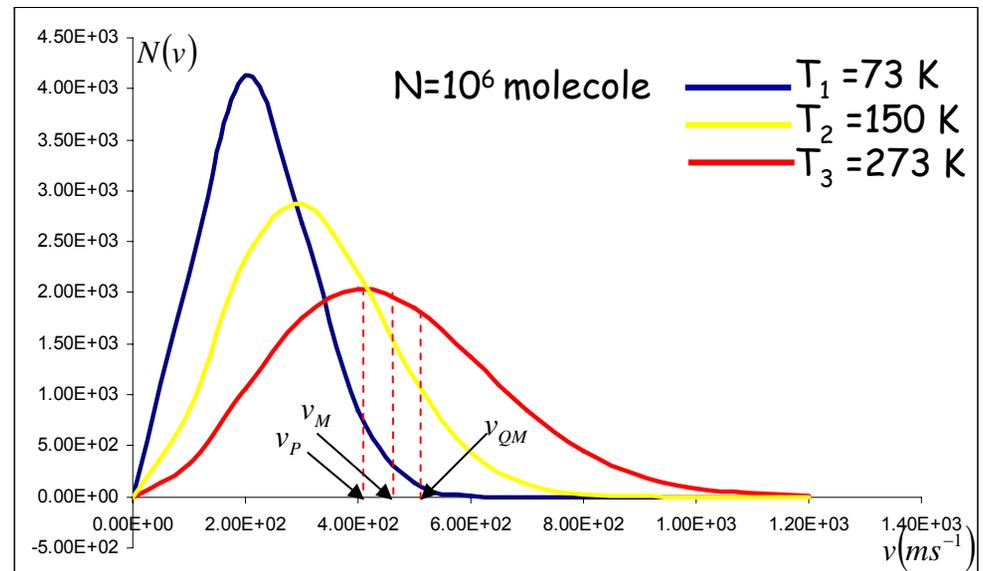
$$N(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\left(\frac{mv^2}{2kT} \right)}$$

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

$N(v)dv$ = numero di molecole con velocità compresa tra v e $v+dv$; funzione solo di T
 T = temperatura assoluta
 k = 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.

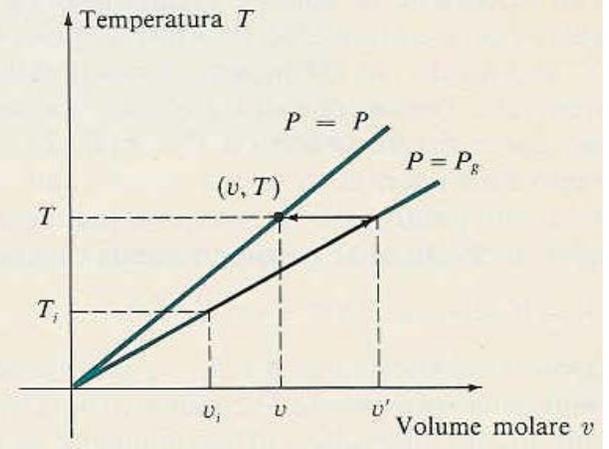
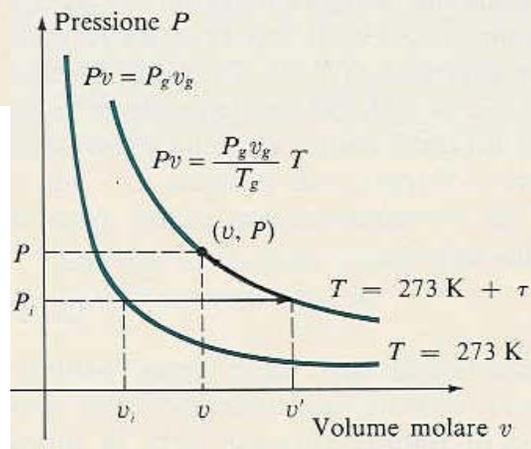
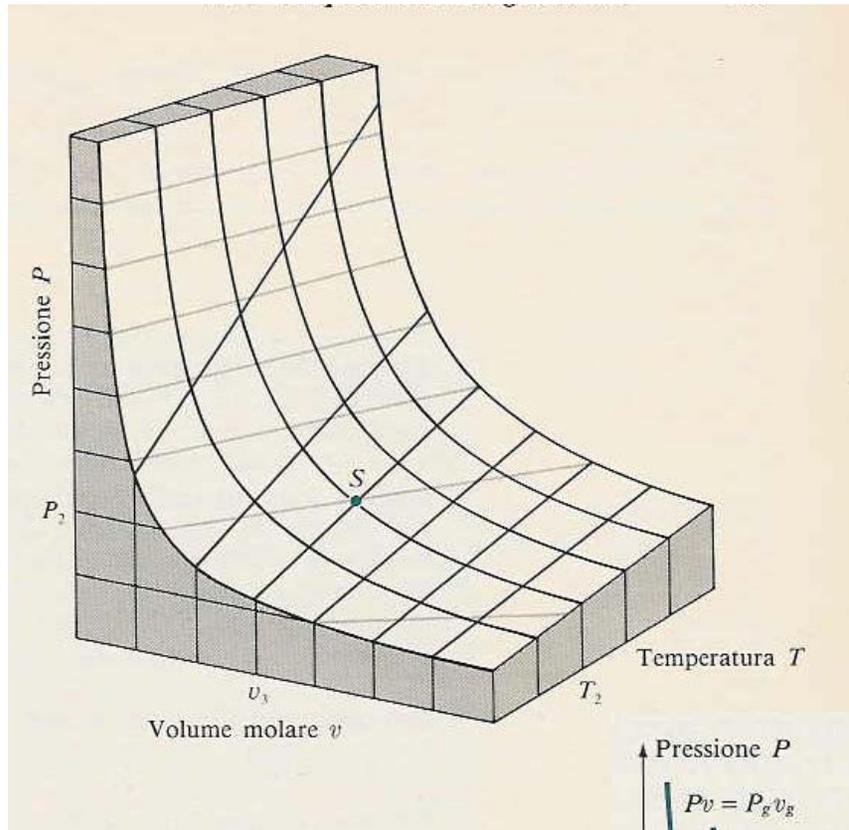
$$\langle v \rangle = \sum_{i=1}^{10} \frac{v_i}{10} = 3.1ms^{-1}$$

$$\langle v^2 \rangle = \sum_{i=1}^{10} \frac{(v_i)^2}{10} = 12.5ms^{-1}$$

$$v_{q,m} = \sqrt{\sum_{i=1}^{10} \frac{(v_i)^2}{10}} = 3.5ms^{-1}$$

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

Evaporazione

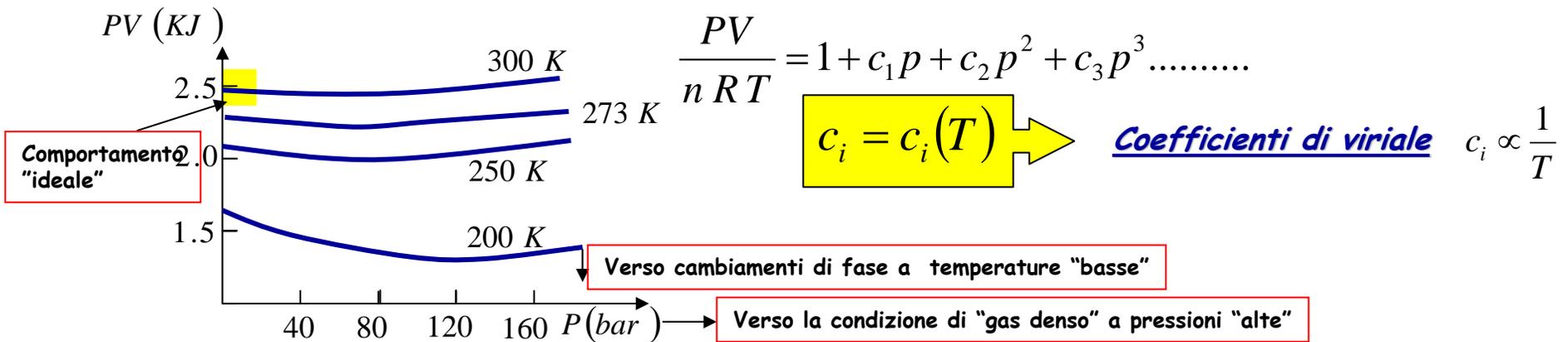


Gas reali

l'equazione di stato dei gas perfetti:

$$PV = nRT$$

In un gas perfetto il prodotto $PV = PV(T)$ e' funzione solo della temperatura ma non nei gas reali. (Dimensioni e interazioni molecolari; cambiamenti di fase) Per una mole di Azoto ad esempio:



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

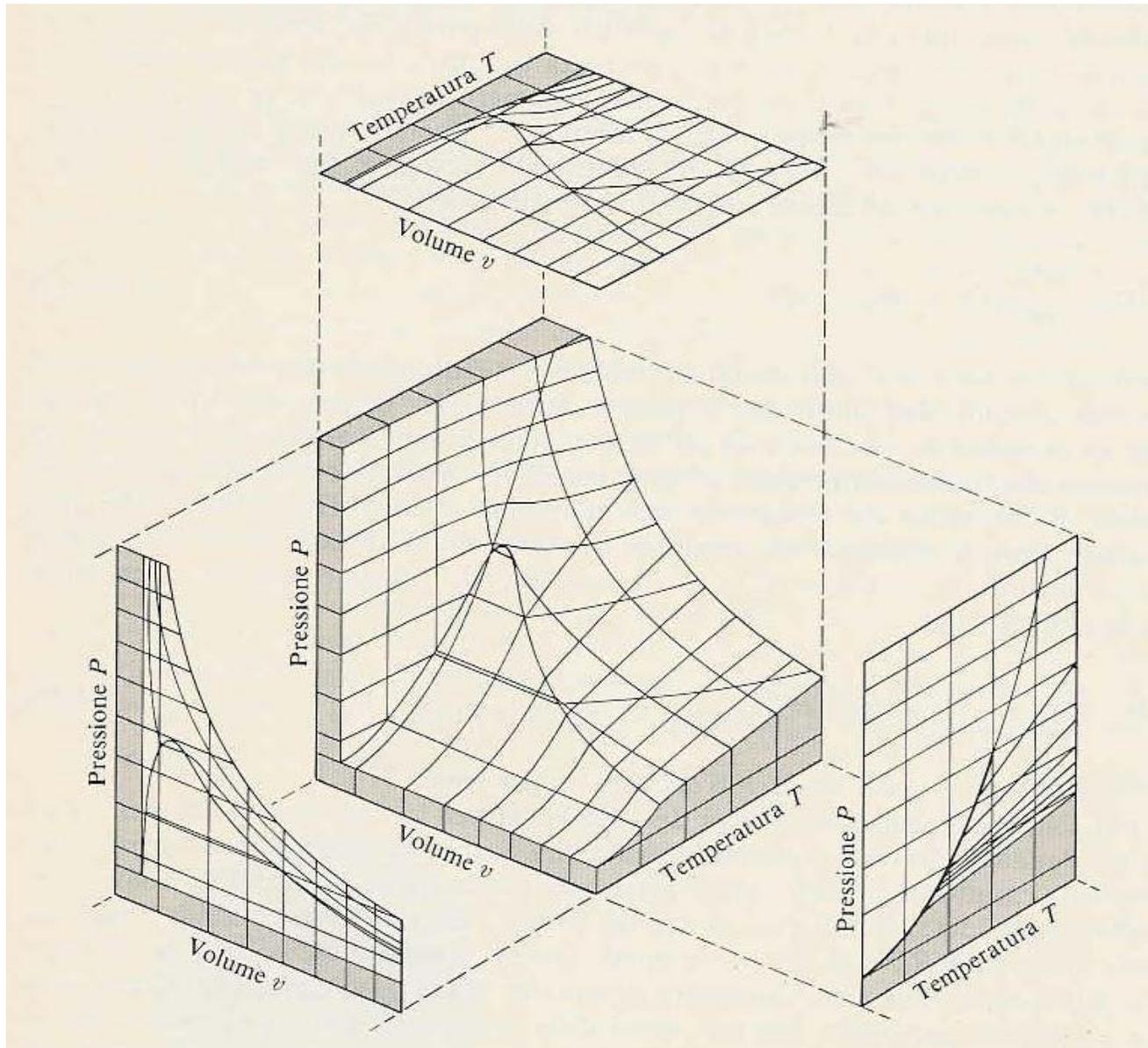
Per un gas reale: se ad esempio eseguiamo un' espansione isoterma da p a $p_0 < p$.
Se misuriamo W e Q troviamo che (sperimentale!!!):

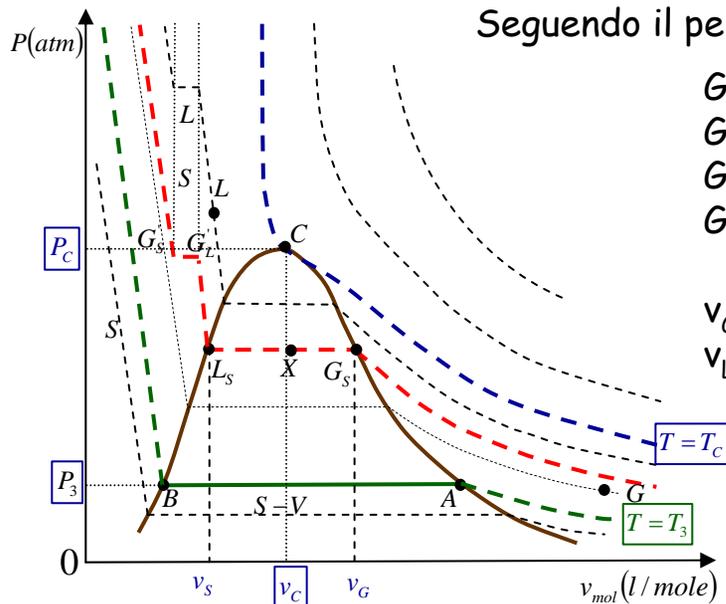
$\Delta U_i = U_i(p, T) - U_i(p_0, T) < 0$

$|\Delta U_i| \propto p - p_0$

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

Per 1 mole di aria a 310K è uguale a -6 J/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_S : stato di vapore saturo
 G_L : stato di liquido saturo
 $G_S G_L$: cambiamento di fase isothermico da G a L

v_G : volume specifico in fase gassosa
 v_L : volume specifico in fase liquido $v_L < v_G$

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

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

$$\frac{m_G}{m_L} = \frac{v_x - v_L}{v_G - v_x} = \frac{X L_S}{X G_S}$$

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

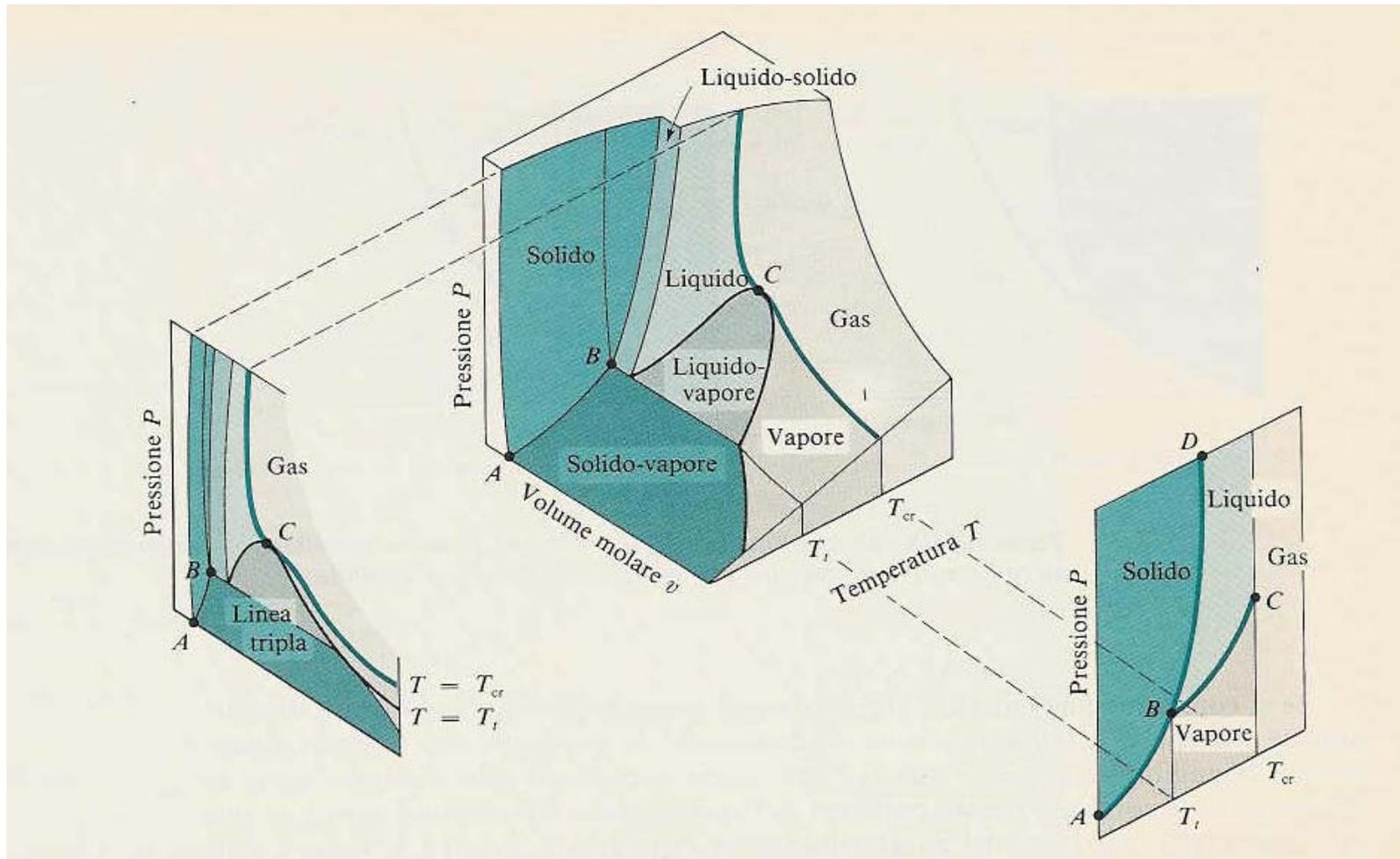
Tensione di vapore saturo (P_{VS})

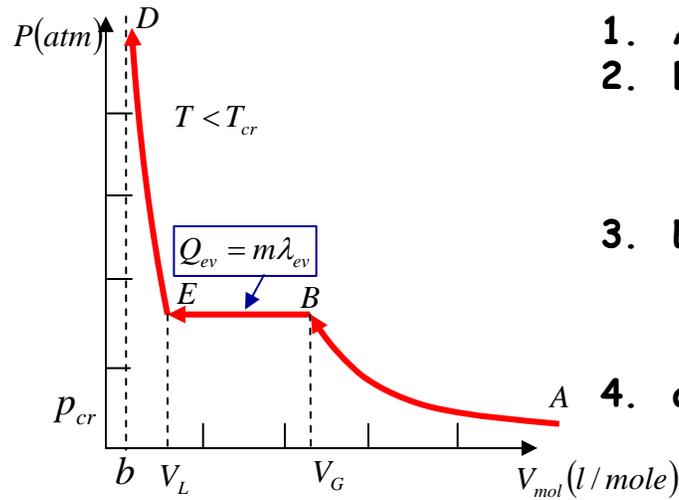
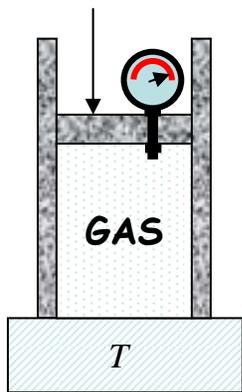
$$\ln p_{VS} = \ln m - \frac{n}{T} \quad m, n \text{ parametri debolmente dipendenti da } T$$

Per $T < T_c$:

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

- $G-G_S$: ~gas ideale \rightarrow iperbole
- G_S-G_L : $P = \text{cost.}$, liquefazione del gas da G_S (punto di rugiada) a G_L . Il Gas in equilibrio con il liquido. Zona del vapore saturo. La pressione e' quella di **vapore saturo**
- G_L : tutto il gas e' 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) \rightarrow **punto critico**
- per $T > T_c$ non e' possibile liquefare il gas mediante la pressione
- G_L : inizia la transizione alla fase solida; G'_S-G_L fase liquida e solida; $G'_S \rightarrow$ 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.





1. **A→B** $PV \sim \text{cost.}$
2. **B→E** **condensazione**
 - $p = \text{cost.}$ (pressione di vapore a quella temperatura)
 - occorre sottrarre calore al sistema per mantenere la $T = \text{cost.}$
3. **E:** **solo fase liquida**
 - p aumenta molto velocemente (i liquidi sono "incomprimibili")
 - esiste un limite alla compressione: b (covolume)
4. **a $T = T_{cr}$ EB si riduce ad un punto (pto critico)**

| sostanza | $T_{cr}(\text{K})$ | $P_{cr}(\text{atm})$ | $V_{mol}(\text{cm}^3)$ |
|----------------|--------------------|----------------------|------------------------|
| Elio | 5.3 | 2.25 | 58 |
| Idrogeno | 33.3 | 12.8 | 64.5 |
| Azoto | 126.2 | 33.5 | 90 |
| Argon | 151 | 48.6 | 75.2 |
| Ossigeno | 154.8 | 50.1 | 74.4 |
| Metano | 191 | 45.8 | 98.8 |
| Etilene | 283.1 | 51.2 | 124 |
| Etano | 305.4 | 48.2 | 143 |
| Anidride Carb. | 304.2 | 79.9 | 95.6 |
| Propano | 369.9 | 41.5 | 200 |
| Ammoniaca | 405.6 | 112.5 | 72.4 |
| Acqua | 647.3 | 218.3 | 45 |

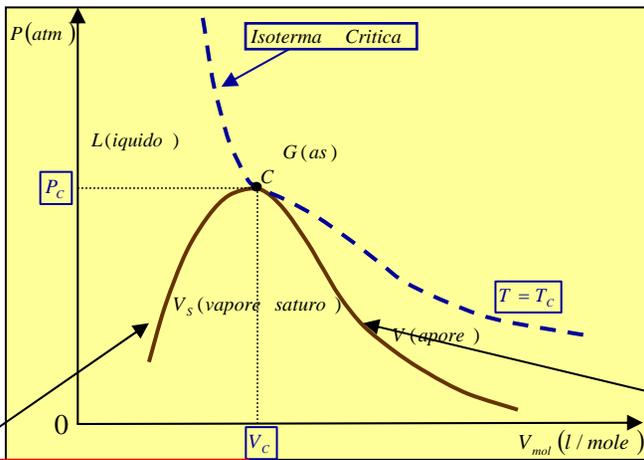


Diagramma Di fase

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)

Curva di liquido saturo

Curva di vapore saturo

Abbiamo visto che l' energia interna U dipende solo dalla temperatura vale con ottima approssimazione a basse densità. 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: $V^* \rightarrow (V^* - b)$ $b = \text{covolume}$

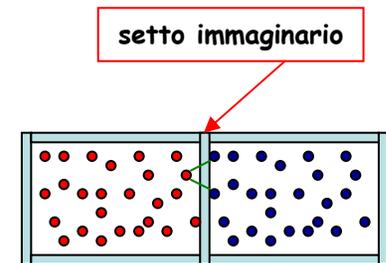
$$p(V^* - b) = RT \quad \frac{V}{n} = V^* = \text{volume /mole}$$

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

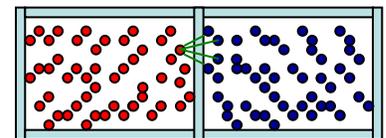
$$\left(p + \frac{a}{V^{*2}} \right) (V^* - b) = RT$$

pressione interna

equazione di stato di VAN DER WAALS



interazioni: $1 \rightarrow n$



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

Punti critici di alcune sostanze

| Sostanza | T_c (K) | p_c (Pa) | ρ_c (Kg/m ³) |
|-----------------|-----------|-----------------------|-------------------------------|
| Acqua | 647.3 | 220.9 10 ⁵ | 317 |
| Alcool Etilico | 516.3 | 64.3 10 ⁵ | 276 |
| Anid. Carbonica | 304.2 | 73.9 10 ⁵ | 468 |
| Argon | 151.0 | 48.6 10 ⁵ | 537 |
| Azoto | 126.2 | 33.9 10 ⁵ | 311 |
| Elio | 5.3 | 2.3 10 ⁵ | 69 |
| Idrogeno | 33.3 | 13.3 10 ⁵ | 31 |
| Ossigeno | 154.8 | 50.8 10 ⁵ | 430 |

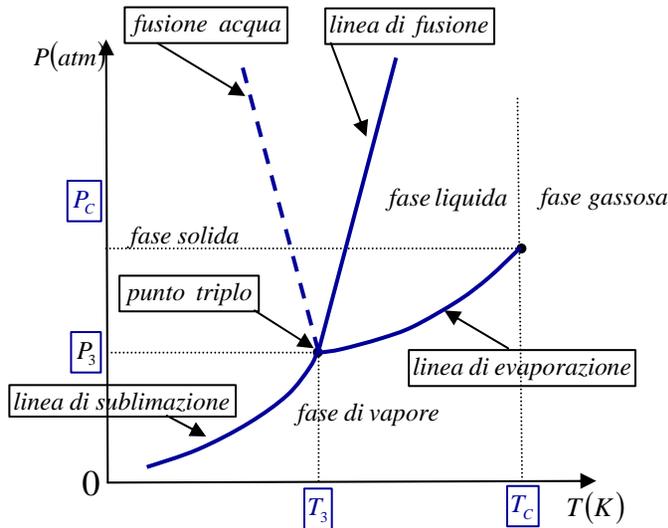
Punti tripli di alcune sostanze

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

Coeff. ti di Van der Waals di alcune sostanze

| Sostanza | a (bar mol ⁻² ²) | b (10 ⁻³ l mol ⁻¹) |
|-----------------|--|---|
| Acqua | 5.5 | 31 |
| Anid. Carbonica | 4.0 | 43 |
| Elio | 0.034 | 24 |
| Idrogeno | 0.24 | 27 |
| Ossigeno | 1.4 | 33 |

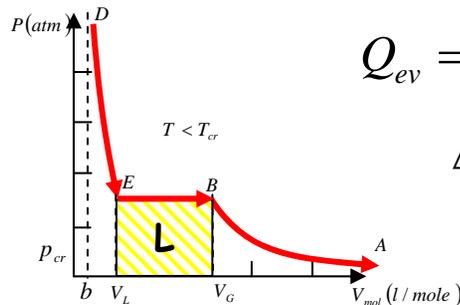
Diagrammi PT



- 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=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=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=cost.



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

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

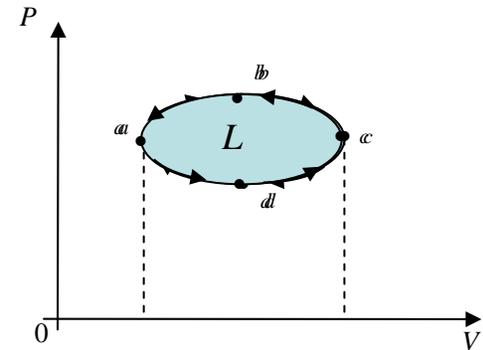
$$\Delta U = m\lambda_{ev} - p(V_G - V_L) \quad V_G \gg V_L$$

p=tensione di vapore a quella temperatura

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

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):

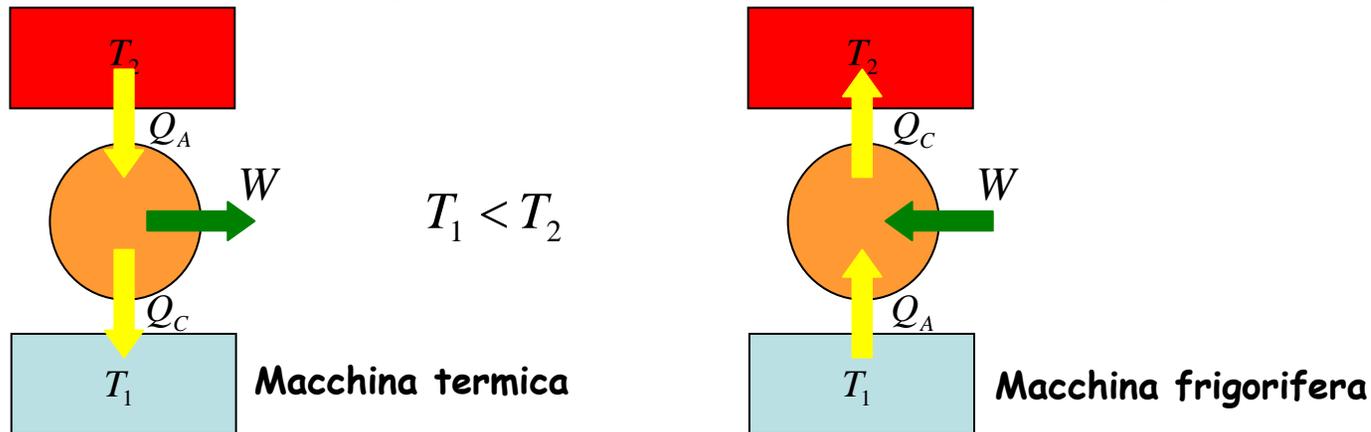
→ calore assorbito da sorgenti "calde" →

→ 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



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

macchina frigorifera

$$Q = Q_A + Q_C \quad \rightarrow \quad Q_A > 0; Q_C < 0 \quad Q = Q_A - |Q_C| \quad A = \text{acquistato} ; C = \text{ceduto}$$

$$W = W_F + W_S \quad \rightarrow \quad W_F > 0; W_S < 0 \quad F = \text{fatto} ; S = \text{subito}$$

Rendimento di una macchina termica

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

sperimentalmente si ha sempre: $0 \leq \eta \leq 1 \Rightarrow \begin{cases} W < Q_A \\ |Q_C| < Q_A \\ Q_C \neq 0 \end{cases} \quad 0 \leq \eta < 1$

$$L = Q_A - Q_C$$

si assume, con questa scrittura, che Q_A, Q_C siano positivi

$$L = Q_A - |Q_C|$$

MACCHINA TERMICA

abbiamo usato gas, ma avremmo potuto usare qualunque sostanza (aria, carburante, ossigeno.....)
 → diagramma P,V diverso.

lavoro compiuto in un ciclo

rendimento termico:

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

è sempre minore di 1 (100%)

Calore che il sistema
 Assorbe dal termostato
 a T più elevata

- non è mai possibile trasformare tutto il calore in lavoro
- il contrario è possibile

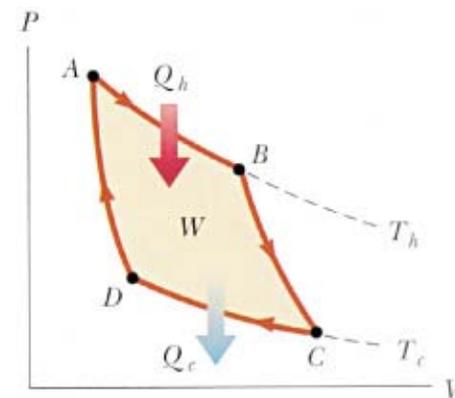
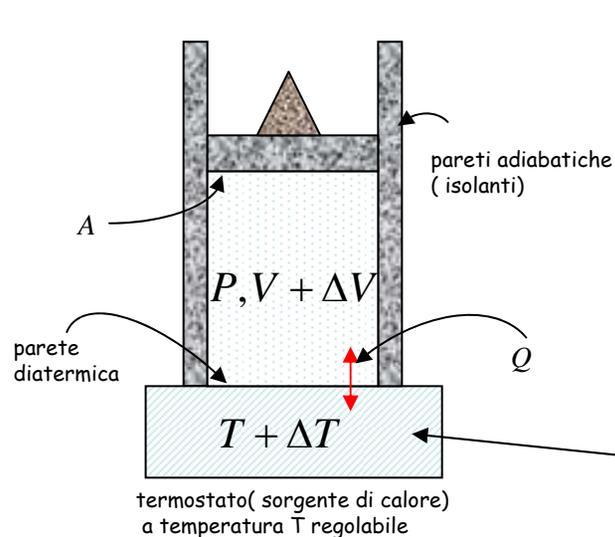
1. Q_C quantità di calore che non viene trasformata in lavoro;
2. il ciclo può partire da qualunque punto;
3. il ciclo, se reversibile, può procedere in direzione opposta (ciclo frigorifero):
 - Q_A :calore che il sistema **A**ssorbe dal termostato a temperatura più bassa
 - Q_C :calore **C**eduto dal sistema al termostato a temperatura più alta
 - il lavoro viene fatto sul sistema dall' ambiente esterno

rendimento du una macchina frigorifera:

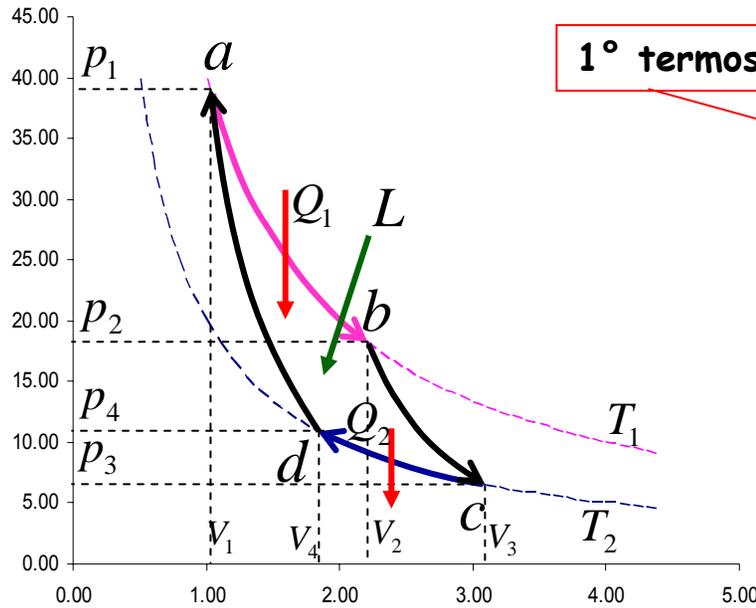
$$\xi_f = \frac{Q_A}{|W|} = \frac{Q_A}{|Q_C| - Q_A} \quad \begin{matrix} > \\ = \\ < \end{matrix} 1$$

Il ciclo di Carnot

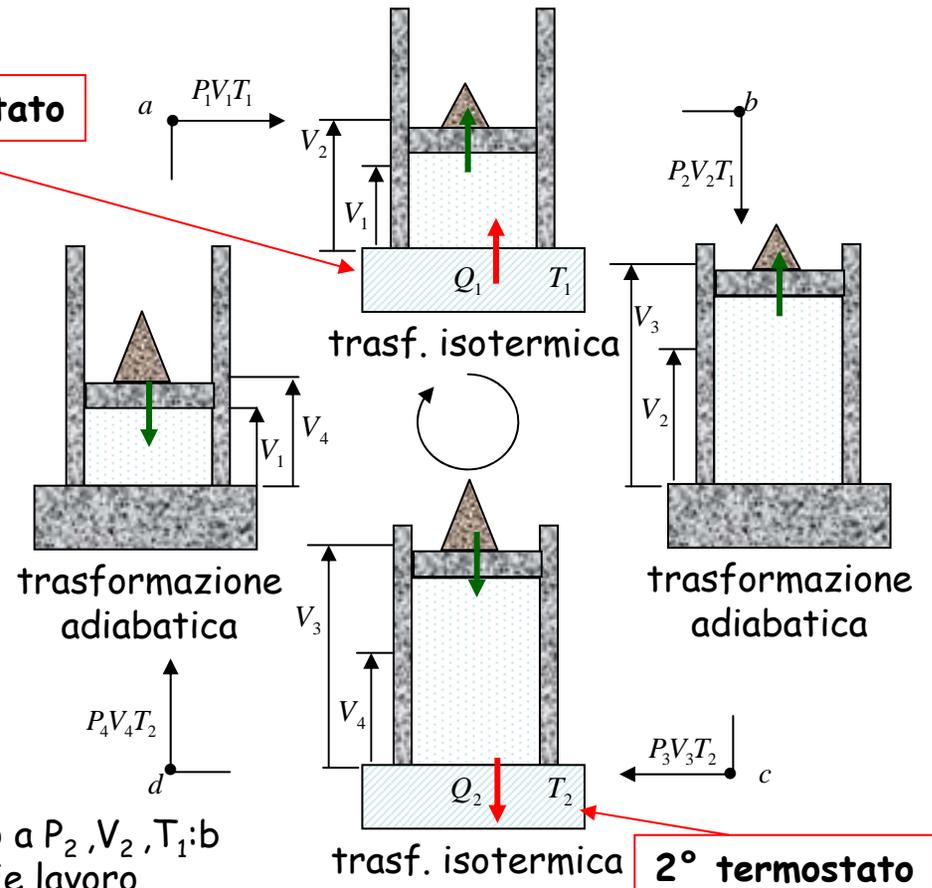
Il ciclo di Carnot (Carnot 1824) si riferisce ad un ciclo di 2 isoterme e di 2 adiabatiche su una sostanza omogenea (gas) e pone un limite sulla possibilità di convertire il calore in lavoro



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



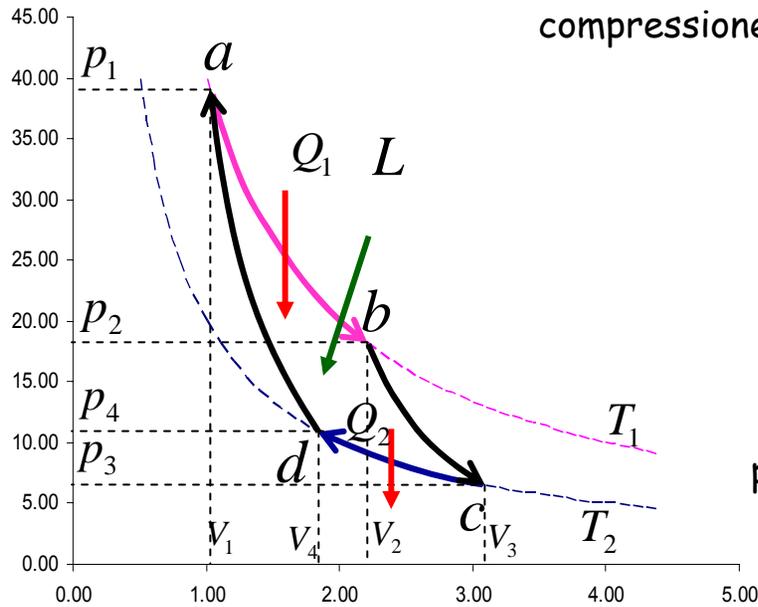
1° termostato



2° termostato

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;

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 adiabatiche:

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

moltiplicandole e dividendo per $P_1 P_2 P_3 P_4$

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

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

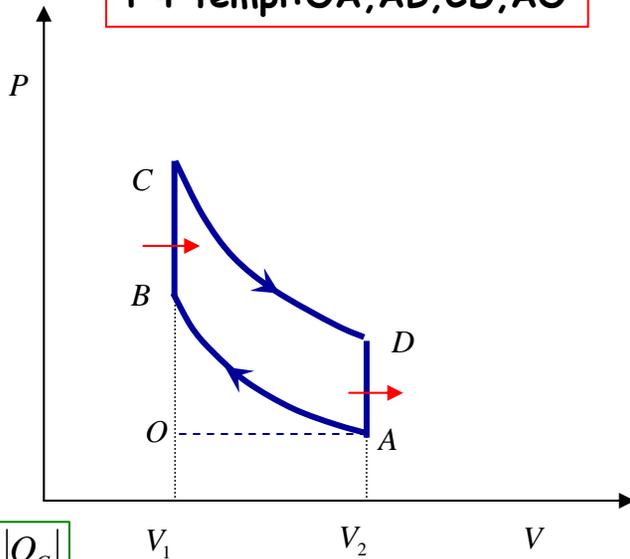
$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\rho = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

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

Il ciclo di Otto (motore a scoppio a 4 tempi) Il fluido termodinamico è la miscela aria-benzina (appross.ne: gas ideale bi-atomico: $\gamma=1.4$)

i 4 tempi: OA, AB, CD, AO



1. OA: aspirazione miscela aria-benzina ($P=P_0$)
2. AB: compressione adiabatica reversibile
3. BC: accensione isocora miscela. P aumenta e viene assorbito il calore:

$$Q_A = nc_V (T_C - T_B)$$

4. CD: espansione adiabatica reversibile
5. DA: isocora reversibile (apertura valvole). Viene ceduto calore all' ambiente:

$$Q_C = nc_V (T_A - T_D)$$

6. AO: espulsione dei gas combusti ($P=P_0$)

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

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

ma è più semplice misurare il rapporto di compressione

$$r = \frac{V_2}{V_1}$$

$$T_D V_2^{\gamma-1} = T_C V_1^{\gamma-1}$$

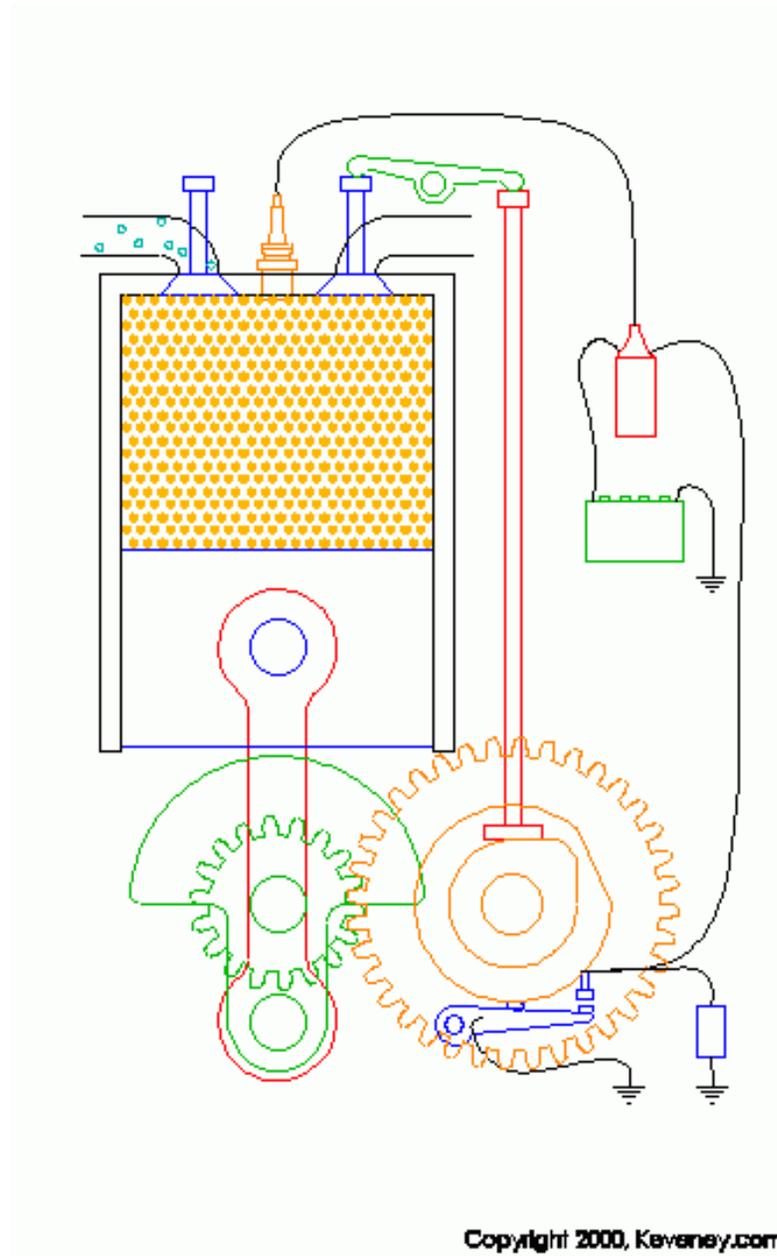
$$T_A V_2^{\gamma-1} = T_B V_1^{\gamma-1}$$

$$(T_D - T_A) V_2^{\gamma-1} = (T_C - T_B) V_1^{\gamma-1}$$

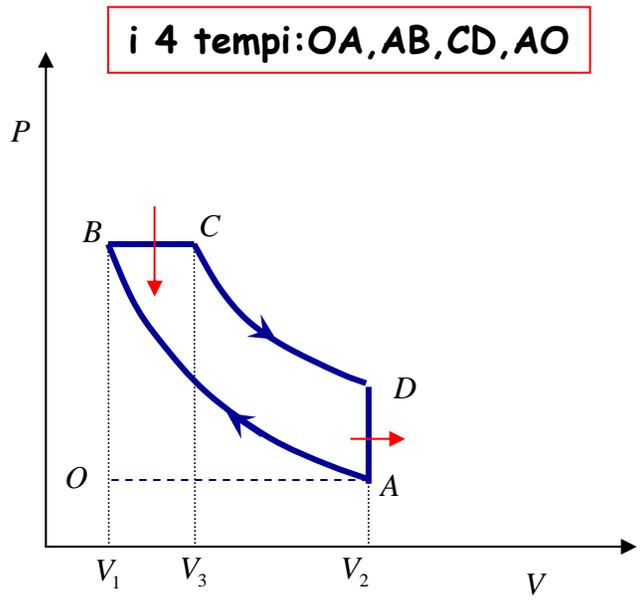
0.2 ÷ 0.3

in pratica

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 1 - \frac{1}{r^{0.4}} < 0.6$$



Il ciclo Diesel (autoaccensione della miscela) Il fluido termodinamico è la miscela aria-gasolio (appross.ne gas ideale bi-atomico: $\gamma=1.4$)



1. OA: aspirazione isobara (aria)
 2. AB: compressione adiabatica reversibile
 3. BC: iniezione e combustione isobara. Viene assorbito il calore:
- $$Q_A = nc_P (T_C - T_B)$$
4. CD: espansione adiabatica reversibile
 5. DA: isocora reversibile (apertura valvole). Viene ceduto calore all' ambiente:
- $$Q_C = nc_V (T_A - T_D)$$
6. AO: espulsione dei gas combusti

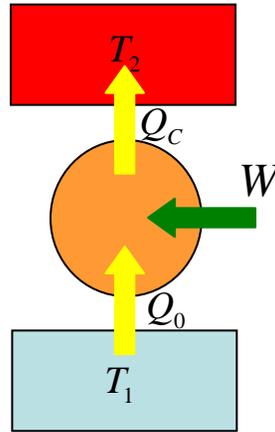
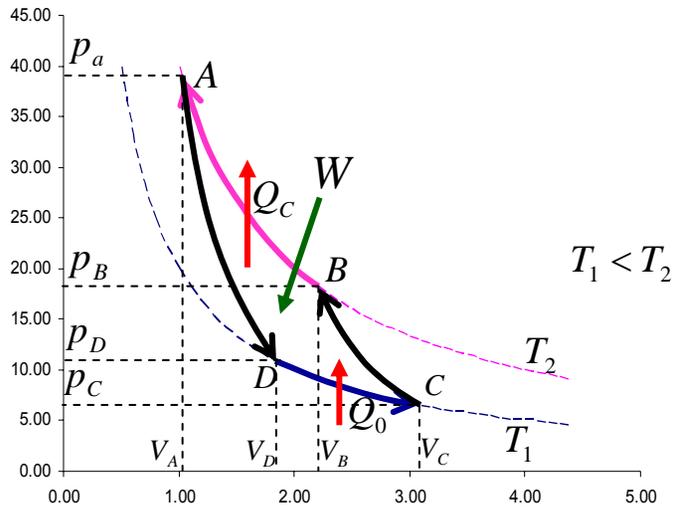
$$\eta = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_A} \quad \eta = 1 + \frac{Q_C}{Q_A} = 1 + \frac{nc_V (T_A - T_D)}{nc_P (T_C - T_B)} = 1 - \frac{T_D - T_A}{\gamma (T_C - T_B)} \quad \left[\frac{T_B}{T_C} = \frac{V_1}{V_3} \right] \rightarrow \text{BC} \rightarrow \text{isobara}$$

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

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

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

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 : $Q_0 = \mu RT_1 \ln \frac{V_C}{V_D}$

Calore ceduto alla sorgente alla temperatura T_2 : $Q_C = \mu RT_2 \ln \frac{V_A}{V_B}$

Lavoro assorbito: $|W| = |Q_C| - Q_0$

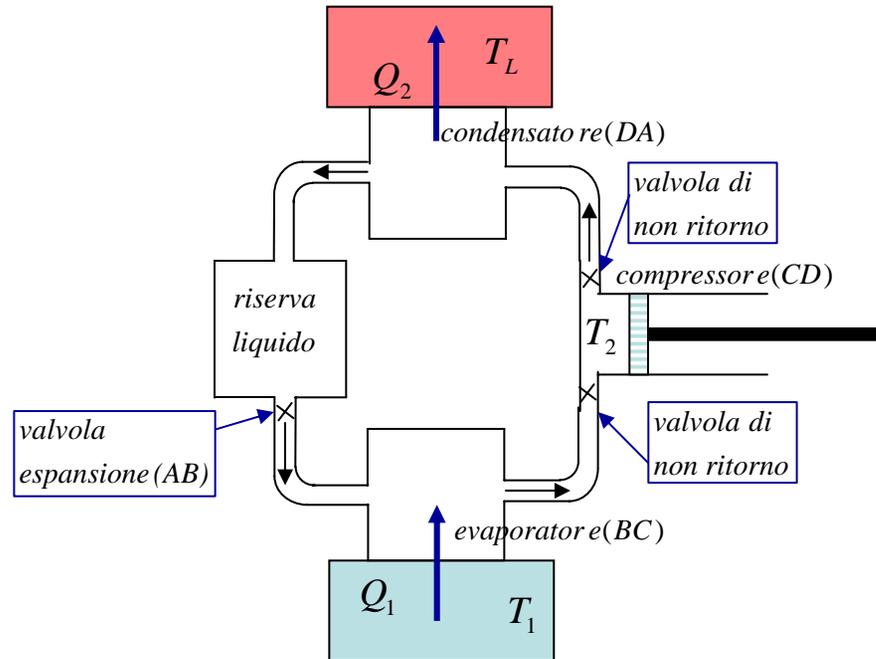
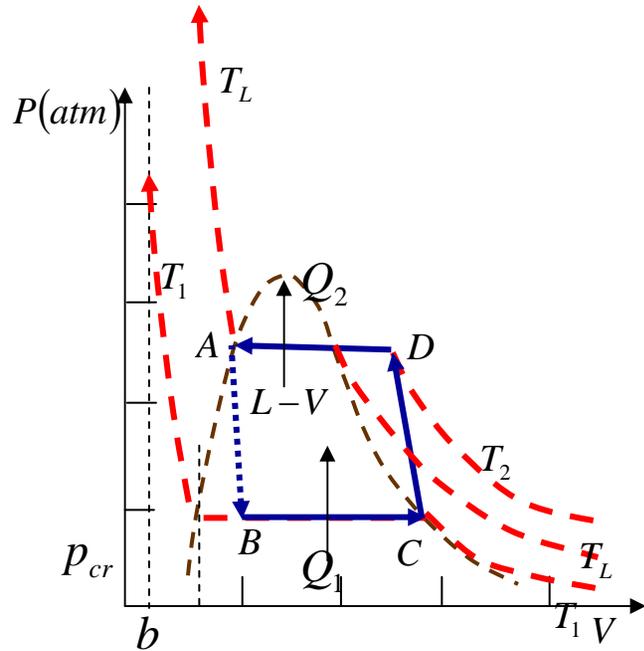
$$\begin{aligned} T_2 V_B^{\gamma-1} &= T_1 V_C^{\gamma-1} \\ T_2 V_A^{\gamma-1} &= T_1 V_D^{\gamma-1} \end{aligned}$$

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

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

$$\xi = \frac{Q_0}{Q_C + Q_0} = \frac{\mu RT_1 \ln \frac{V_C}{V_D}}{\mu RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} - \mu RT_1 \ln \frac{V_C}{V_D}} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

Il ciclo frigorifero reale (gas reale)



A: fluido in fase liquida a $T=T_L$

A→B: espansione libera (irreversibile) di J-T

B: fase liquida e vapore

B→C: espansione isoterma a pressione costante → evaporazione alla temperatura T_1 con assorbimento di Q_1 dalla sorgente fredda

C: fluido in fase di vapore

D: compressione adiabatica fino a D (stessa pressione di A ma a Temp maggiore T_2)

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

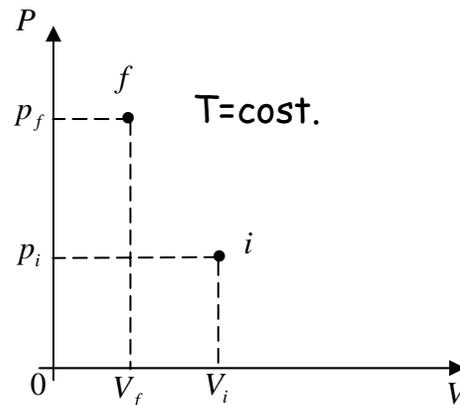
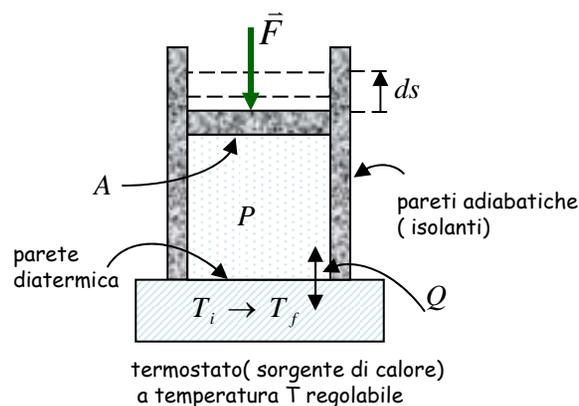
2° principio della termodinamica

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"

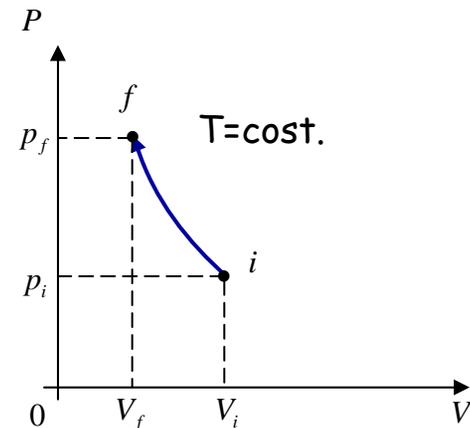
1. non succede che un corpo freddo in contatto con un secondo più caldo diventi più freddo mentre il secondo si riscalda;
2. uno stagno in estate non si raffredda cedendo calore all' aria circostante più calda;

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

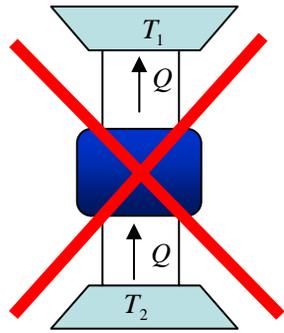


**trasformazione isoterma
e irreversibile**

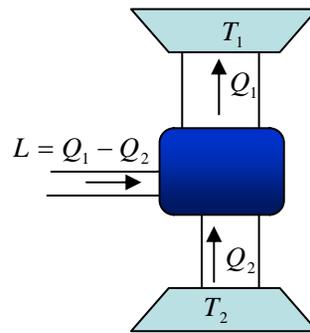


**trasformazione isoterma
e reversibile**

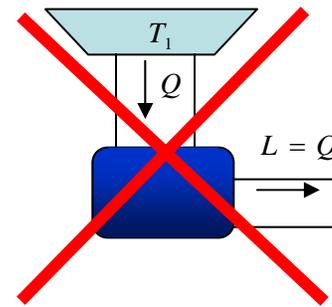
Il secondo principio della termodinamica



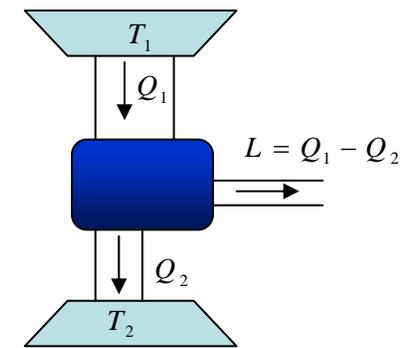
questa macchina non viola il 1° principio....



$$T_2 < T_1$$



e nemmeno questa ma.....



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:

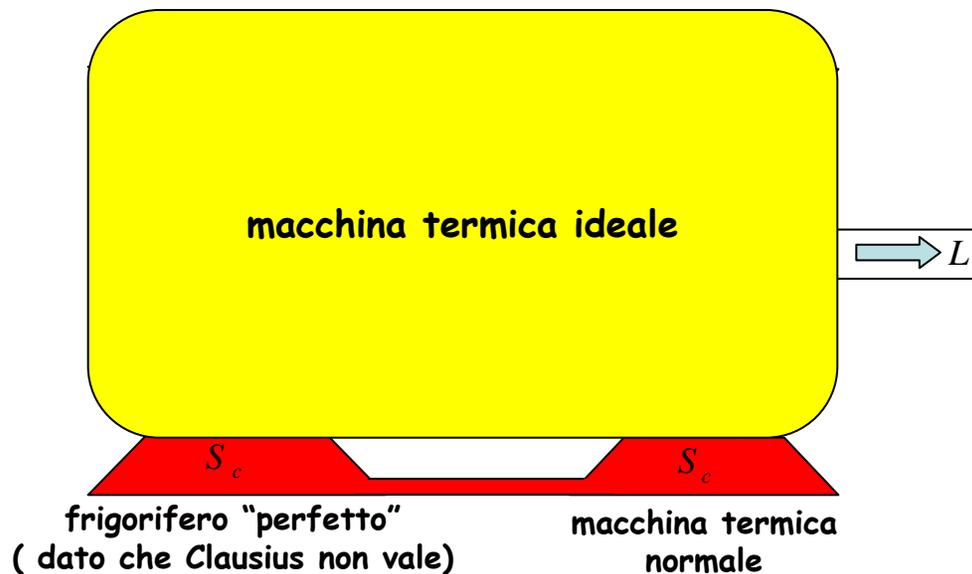
il più semplice motore termico realizzabile opera con almeno 2 sorgenti!!!

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

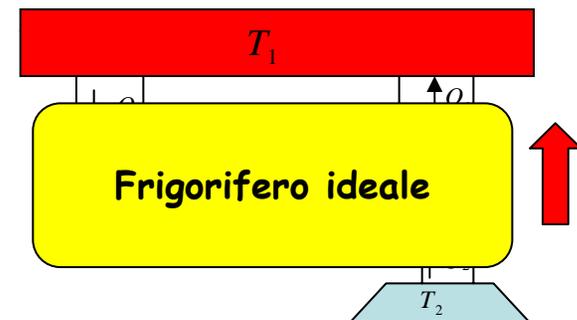
equivalenza degli enunciati di Clausius e Kelvin-Planck

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

Se non vale Clausius \rightarrow 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 \rightarrow macchina ciclica a una sorgente che trasforma tutto il calore in lavoro (contavviene Kelvin)



Se non vale Kelvin \rightarrow possiamo realizzare una macchina H che prende calore da una sorgente "calda" S_c ($T=T_1$) e lo trasforma completamente in lavoro. Potremmo collegare la macchina ad un normale frigorifero ed estrarre calore da un corpo "freddo" (S_f) e restituirlo tutto al corpo caldo insieme al lavoro convertito in calore dal frigorifero \rightarrow trasferimento di calore dal corpo freddo al corpo caldo senza spesa di lavoro (macchina ciclica che si riporta nelle condizioni iniziali) \rightarrow violazione di Clausius



Il secondo principio della termodinamica.....

formulazione "matematica" equivalente ai due enunciati

Per un gas perfetto, si può dimostrare che in una trasformazione reversibile infinitesima:

$$\frac{\delta Q}{T}$$

1. T = temperatura in K delle sorgenti con cui il sistema scambia calore

è un differenziale esatto!

Infatti in una trasformazione infinitesima reversibile di n moli di gas:

$$\delta Q = nc_V dT + pdV \quad \delta Q = nc_V dT + \left(nR \frac{T}{V} \right) dV \quad \frac{\delta Q}{T} = nc_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$\frac{\delta Q}{T} = nc_V \left(\frac{R}{c_V} \frac{dV}{V} + \frac{dT}{T} \right) \quad \frac{\delta Q}{T} = nc_V \left((\gamma - 1) \frac{dV}{V} + \frac{dT}{T} \right)$$

$$\frac{\delta Q}{T} = d \left[nc_V \ln(TV^{\gamma-1}) \right] \quad \Rightarrow \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \text{Per qualunque ciclo reversibile!!!}$$

Il secondo principio della termodinamica.....

formulazione "matematica" equivalente ai due enunciati

Vale la diseguaglianza di Clausius (per una trasformazione qualunque) :

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

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 diseguaglianza 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](#)

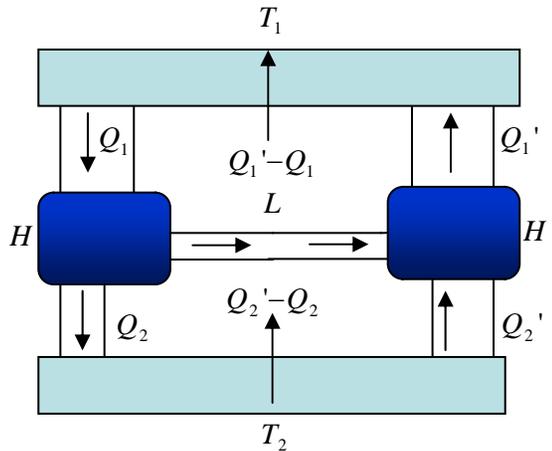
2. ciclo con due sorgenti a $T=T_1$ e $T=T_2$ con cui scambia $Q=Q_1=Q_2 \rightarrow Q_{\text{tot}}=0 \rightarrow L=0$
il passaggio di calore da una sorgente all' altra è l' unico risultato del lavoro della macchina

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

è possibile solo in questo caso e non per $T_1 > T_2$ come afferma [CLAUSIUS](#)

Teorema di Carnot:

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



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; H' in modo inverso
3. connettiamo le macchine come in figura e regoliamo le macchine (corsa del pistone) 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

In definitiva sui libri:

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} \geq \frac{T_2}{T_1} \quad \text{per un ciclo "motore"} \quad (Q_1 > 0; Q_2 < 0)$$

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} \geq \frac{T_2}{T_1} \quad \text{per un ciclo "frigorifero"} \quad (Q_1 < 0; Q_2 > 0)$$

valori "algebrici"

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

l'uguaglianza vale per le reversibili

$$\frac{|Q_2|}{T_2} - \frac{|Q_1|}{T_1} \leq 0$$

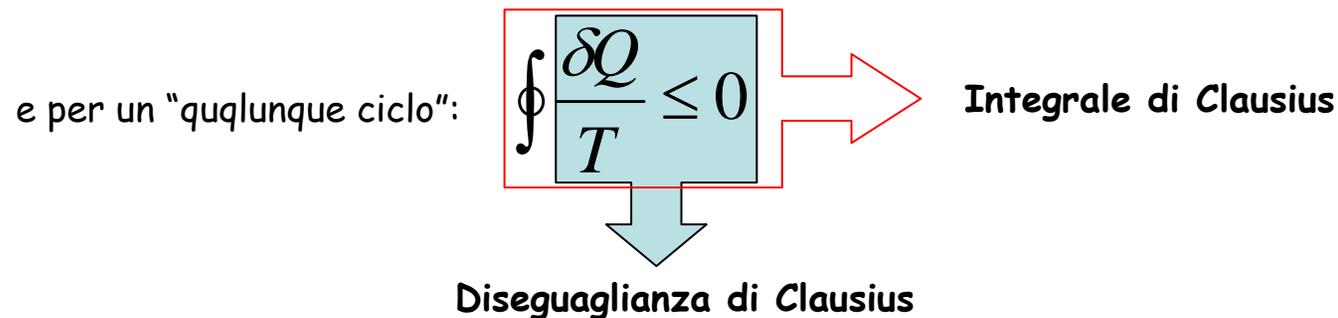
$$\rho_{irr} \leq \rho_{rev} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Il secondo principio individua quei processi che, pur rispettando la conservazione dell' energia, non possono avvenire nella realtà. La formalizzazione matematica degli enunciati di Clausius e Kelvin per macchine che operano tra due sorgenti:

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

in generale: $\sum_{i=1,n} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$ Q_i valori algebrici
 = transf. reversibili

reversibilità: $\Sigma(Q/T)=0$
 irreversibilità: $\Sigma(Q/T)<0$



esempio:

una macchina a vapore riceve calore da una caldaia a 200°C (P=15.5 10⁵ N/m²) e lo cede direttamente all' aria a 100°C (P=0.96 10⁵ N/m²) 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: 40%

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.

$$\rho = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad \begin{array}{|c|} \hline \text{dipende solo} \\ \text{dalle temperature} \\ \hline \end{array} \quad \Rightarrow \quad \text{definiamo:} \quad \frac{\mathcal{G}_2}{\mathcal{G}_1} = \frac{Q_2}{Q_1}$$

$\mathcal{G}_1, \mathcal{G}_2$: 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: $\frac{\mathcal{G}}{\mathcal{G}_{tr}} = \frac{Q}{Q_{tr}} \Rightarrow \mathcal{G} = 273,16 \frac{Q}{Q_{tr}}$

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: $\rho = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\mathcal{G}_1 - \mathcal{G}_2}{\mathcal{G}_1}$

Ma avevamo già visto che:

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

la temperatura assoluta e quella Kelvin (es. gas perfetto a V=cost.) sono le stesse ma non si possono avere, in pratica, gas a $T < 1\text{K}$. 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 isotermitici compresi tra due adiabatiche.

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

La Q trasferita in un processo isotermitico compreso tra due adiabatiche, decresce con T. Più basso è Q e più piccola è T. *A Q=0 T è 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 isotermitico coincidono

rendimento di una macchina di Carnot: $\rho = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ vale 100% solo se $T_2 = 0.0 \text{ K}$

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%

l' entropia e le trasformazioni reversibili

principio "zero" → temperatura

primo principio → energia interna

secondo principio → entropia → riformulazione del 2° principio

In un ciclo di Carnot:

abbiamo visto che $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$ dove: $Q_1, Q_2 > 0$ Se invece consideriamo: $Q > 0$ se entra

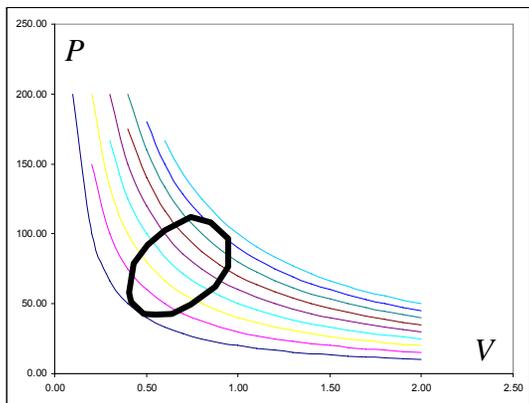
nel sistema e $Q > 0$ se esce dal sistema:

$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ In generale in un ciclo di Carnot vale che:

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

N.B.

tutte le trasformazioni cicliche sono "sovrapposizioni" di cicli di Carnot



l' intero ciclo o la sovrapposizione dei cicli sono equivalenti dal punto di vista del calore scambiato e lavoro: percorrere il ciclo è equivalente al percorso frastagliato se i cicli sono piccoli. Nel limite dei cicli di superficie tendente a zero:

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

quando l' integrale di una grandezza fisica su un percorso chiuso è zero si dice che la grandezza è una "variabile di stato"

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow \oint dS = 0 \quad S = \text{Entropia} \quad \begin{matrix} J \cdot K^{-1} \\ cal \cdot K^{-1} \end{matrix}$$

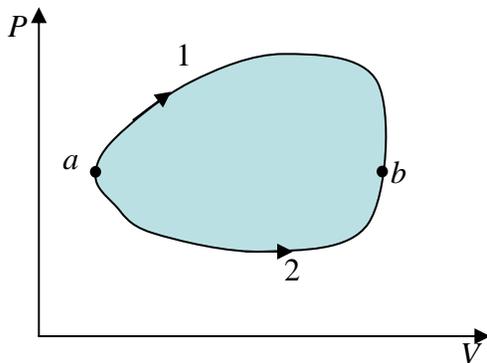
attenzione:

1. energ.pot. grav. U_p , enrgia interna U , temperatura, pressione sono variabili di stato
2. calore e lavoro NON sono variabili di stato.
3. se X è una variabile di stato e A e B due stati di equilibrio, l'integrale seguente è uguale per tutti i percorsi reversibili che uniscono A e B

$$\int_A^B dX$$

vediamolo per l'entropia:

siano a, b due punti qualunque del ciclo e 1 e 2 due percorsi reversibili:



$$\int_{a,1}^b dS + \int_{b,2}^a dS = 0 \quad \text{ma il ciclo è reversibile:} \quad \int_{a,1}^b dS - \int_{a,2}^b dS = 0$$

$$\int_{a,1}^b dS = \int_{a,2}^b dS \Rightarrow \Delta S = S_b - S_a = \int_a^b dS = \int_a^b \frac{\delta Q}{T}$$

per una:
trasformazione
reversibile!!!!

e per le trasformazioni cicliche irreversibili?

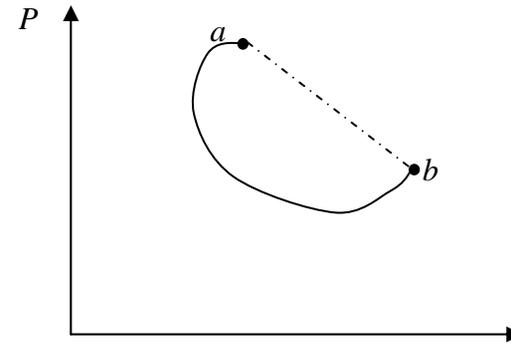
Per la diseguaglianza di Clausius:

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

$$\int_{(A,B)irrev.} \frac{\delta Q}{T} - \int_{(A,B)rev.} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

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

T : temperatura della sorgente
In contatto con il sistema



$$\Delta S = S_b - S_a = \int_a^b dS = \int_a^b \frac{\delta Q}{T}$$

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

$$S_b - S_a \geq \int_a^b \frac{\delta Q}{T}$$

•= per trasformazioni reversibili
•> per trasformazioni irreversibili

Per un sistema termicamente isolato:

$$\delta Q = 0 \Rightarrow S_b \geq S_a$$

Il sistema evolve verso uno stato di eq. → massimo di entropia:

a) espansione libera

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

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 $V_f (=2V_i)$.

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

b) conduzione del calore



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

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



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

Una trasformazione **irreversibile** che inizia e termina in stati di equilibrio termodinamico avviene sempre secondo una direzione tale da causare un aumento di entropia del sistema più ambiente (entropia dell'universo)

Per una trasformazione **reversibile** l'entropia del sistema più ambiente (Universo) rimane costante

Fine lezioni

09 Giugno 2008