

TERMODINAMICA

Giovanni Buccolieri

Università del Salento, Dipartimento Matematica e Fisica

e-mail: giovanni.buccolieri@unisalento.it

Come sfruttare il calore per produrre lavoro meccanico?

**Il che corrisponde
a chiedersi**



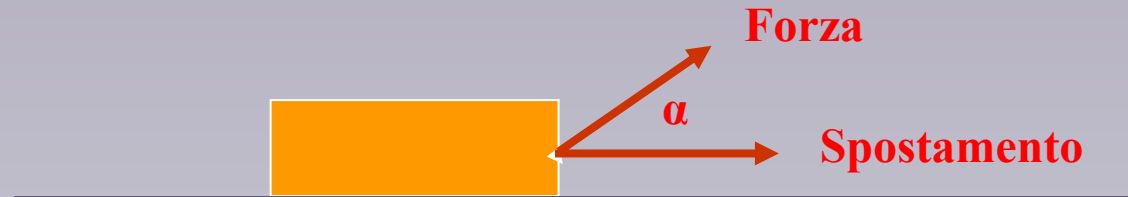
Come fanno le macchine a produrre lavoro fruttando il calore?

La Termodinamica la scienza che si occupa di come il calore, una particolare forma di energia, possa trasformarsi in lavoro (altra forma di energia).

Consideriamo alcune grandezze fisiche quali:

LAVORO

(forma di energia)



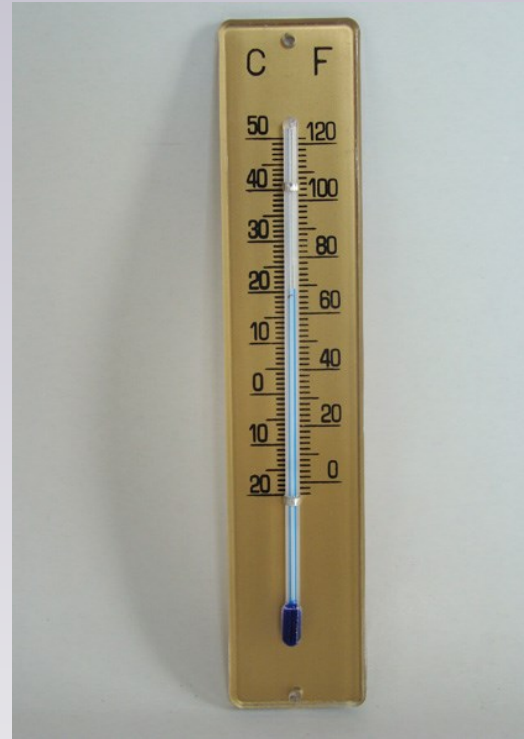
CALORE

(forma di energia)



TEMPERATURA

(espressione oggettiva della sensazione fisiologica di caldo e freddo)



Lavoro come modalità di trasferimento dell'energia

Conosciamo già una modalità di trasferimento di energia, il lavoro. Per esempio, applicando una forza \mathbf{F} ad un corpo per un determinato spazio \mathbf{s} , si modifica l'energia cinetica del corpo. Il corpo accelera, passando dalla velocità \mathbf{v}_1 alla velocità \mathbf{v}_2 .

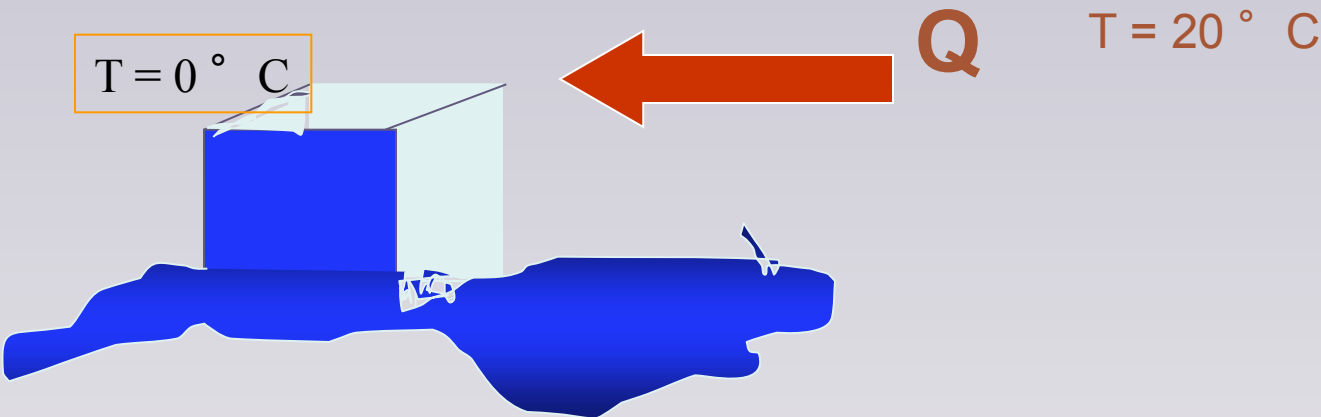
La sua energia cinetica passa dal valore $E_1 = \frac{1}{2} m v_1^2$ al valore $E_2 = \frac{1}{2} m v_2^2$

$$\mathbf{L} = \vec{\mathbf{F}} \cdot \vec{\mathbf{s}} = \mathbf{F} s \cos\alpha = \frac{1}{2} m v_{\text{finale}}^2 - \frac{1}{2} m v_{\text{iniziale}}^2$$

Il teorema dell'energia cinetica ci assicura che tramite il lavoro si trasferisce energia al corpo cosicché la sua energia cinetica varia da E_1 a E_2 .

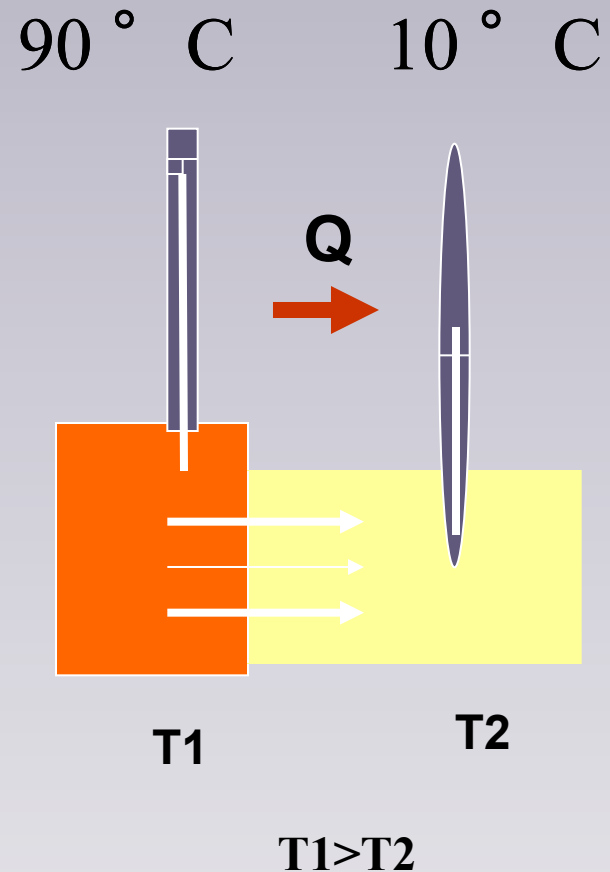
Esempi di trasferimento di calore

A) Quando un cubetto di ghiaccio si scioglie diciamo che passa **calore** dall'ambiente, più caldo, al cubetto di ghiaccio, più freddo



Esempi di trasferimento di calore

B) Quando mettiamo a contatto un corpo caldo e uno freddo, diciamo che il calore scorre da quello più caldo a quello più freddo



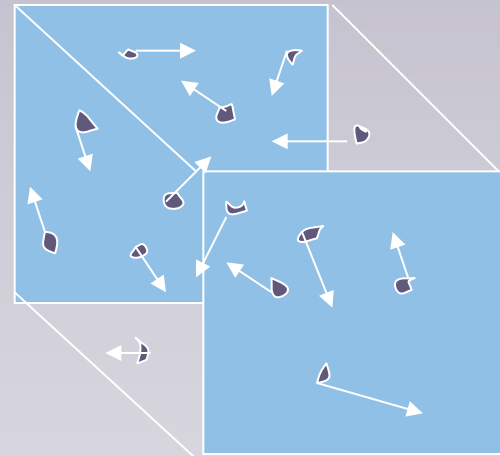
Esempi di trasferimento di calore

ma anche in altri fenomeni è in gioco il trasferimento di **calore**,
per esempio:

- **nei passaggi di stato** (solido - liquido - gas)
- **nelle reazioni chimiche**
- **nelle reazioni nucleari**

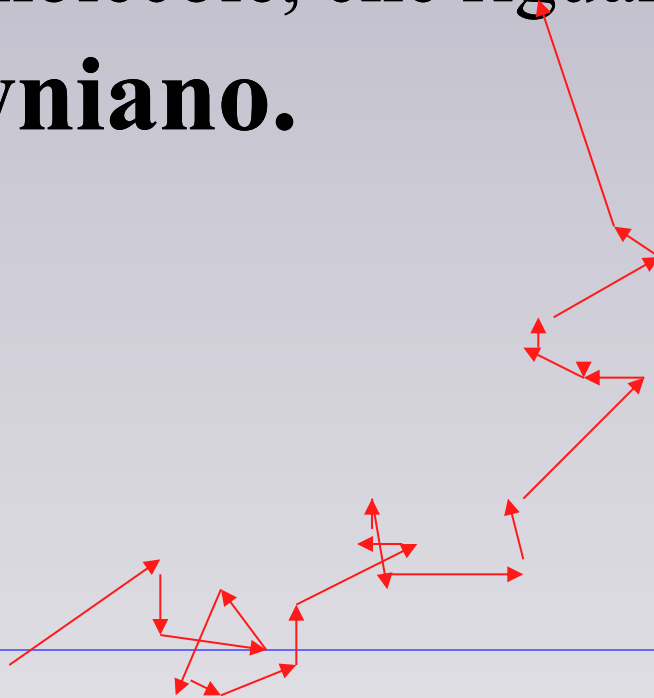
Cosa significa trasferire calore?

Per capire cosa significhi **trasferire calore**, o energia termica, ad un corpo, bisogna riuscire a descrivere i fenomeni coinvolti da un punto di vista microscopico, ricordando che la materia, sia allo stato solido che liquido che gassoso è composta da atomi e molecole in continuo movimento.



Come facciamo a saperlo?

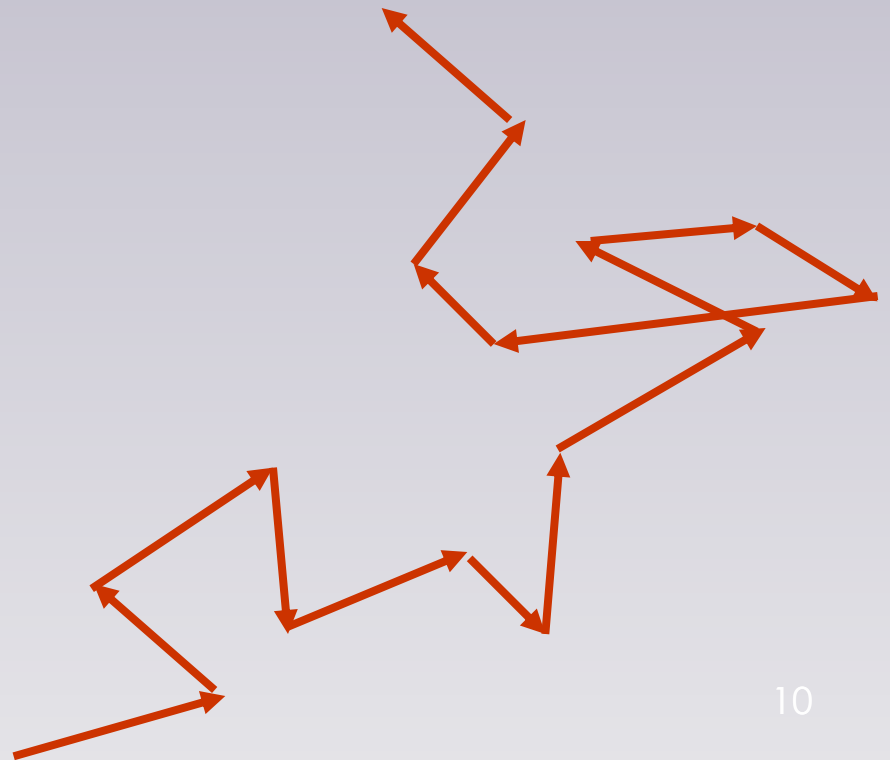
Ricordiamo almeno una prova del movimento delle molecole, che riguarda i fluidi: **il moto browniano.**



Il moto browniano

Se all'interno di un liquido si introducono particelle solide di dimensioni molto piccole, dell'ordine di 1 micron (10^{-6})m e si osserva al microscopio una goccia di liquido si può vedere che le particelle solide si muovono in modo molto irregolare. Questo fenomeno viene chiamato moto Browniano perché descritto per la prima volta nel 1828 dal botanico Robert Brown che aveva osservato al microscopio il movimento di granuli di polline di licopodio in acqua.

Nel 1905 Einstein interpretò il moto dei granuli come dovuto alle fluttuazioni del numero di urti delle molecole di liquido su ogni granulo di polline.



L'energia interna

Se è vero che le molecole si muovono incessantemente, esse possiedono **energia cinetica** E_c (dovuta al movimento) ed **energia potenziale** E_p (dovuta alla interazione tra le molecole).

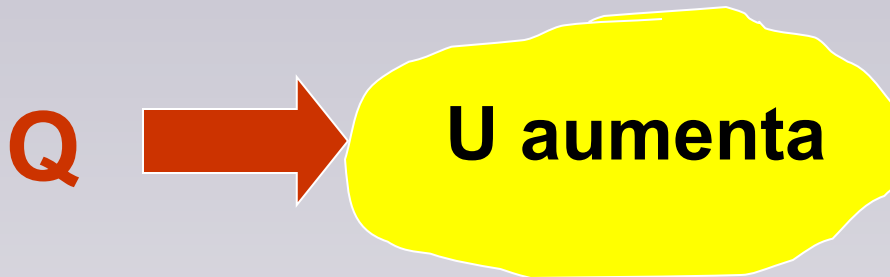
La somma di tutte le energie cinetiche e potenziali si chiama **energia interna** U .

Nel modello che adotteremo per studiare il comportamento delle molecole, in particolare nei gas (**modello del gas perfetto**), l'energia potenziale è molto piccola rispetto a quella cinetica. In esso l'energia interna è uguale alla somma delle energie cinetiche delle varie molecole:

$$U = \text{somma } E_c$$

Il calore e l'energia interna

Il calore trasferito ad un sistema, attraverso la superficie di contorno che separa il sistema dall'ambiente, si trasforma in energia interna U accumulata.

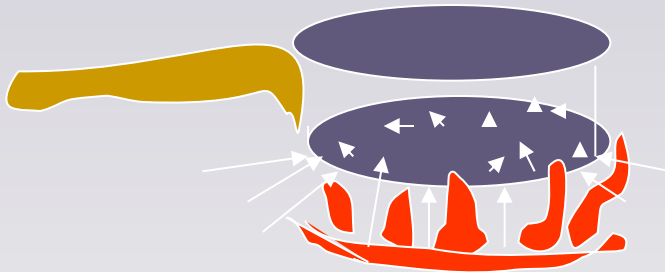


Ma tramite quale meccanismo microscopico il calore si trasferisce?

Ipotesi di trasferimento del calore a livello molecolare

Supponiamo di porre una pentola sul fuoco:

- Le molecole contenute nella fiamma vanno a colpire le molecole del metallo che costituisce la pentola;
- nelle molecole del metallo aumenta l'energia cinetica, cioè aumentano l'ampiezza e la velocità di vibrazione; questi aumenti si comunicano all'acqua contenuta nell'interno;
- anche le molecole dell'acqua aumentano la loro velocità.



Sorgenti di calore

- Per trasferire calore è necessario avere a disposizione una sorgente di calore, a temperatura T_2 maggiore della temperatura T_1 del corpo a cui tale calore si deve trasferire;
- Si dice **TERMOSTATO** una sorgente che può trasferire calore ad un corpo senza diminuire sensibilmente la propria temperatura.

Il concetto di termostato

Termostato o riserva di calore

Dalla calorimetria è noto che più grande è la capacità termica di un sistema e minore è la sua variazione di temperatura per un dato flusso di calore.

Si chiama riserva di calore (o sorgente ideale di calore o termostato) un sistema a capacità termica infinitamente alta: si può ritenere che la temperatura di una riserva di calore non cambi per quanto grande possa essere il flusso di calore in uscita o in entrata. Il concetto di riserva di calore è un'astrazione utilissima dal punto di vista teorico. Esempi di sistemi che possono ritenersi con buona approssimazione delle riserve di calore: l'atmosfera, un lago, l'oceano, ecc.

La propagazione del calore (1)

La propagazione del calore può avvenire in tre modi:

Conduzione

Convezione

Irraggiamento

CONDUZIONE

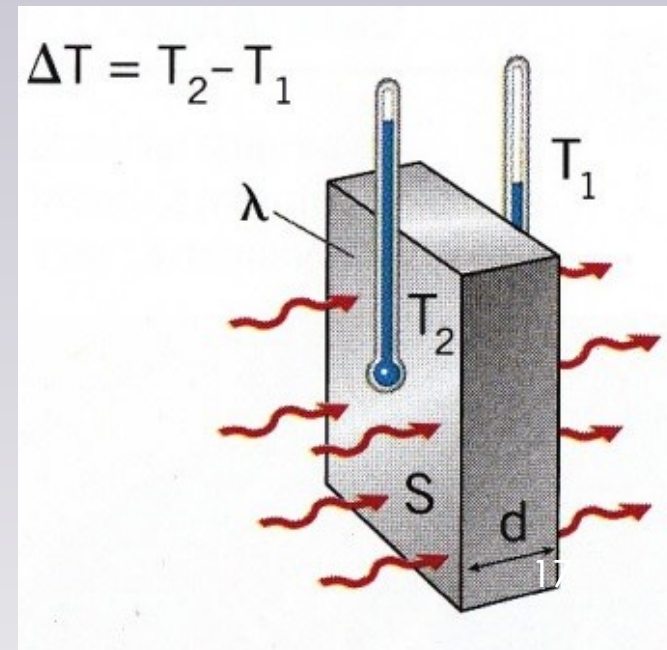
Scambio di energia cinetica tra le molecole del sistema, in cui le particelle meno energetiche guadagnano energia dagli urti con quelle più energetiche. La conduzione di calore avviene solamente se c'è una differenza di temperatura tra due parti del mezzo conduttore.

Conduzione

La quantità di calore Q che viene trasferita nell'intervallo di tempo Δt , attraverso le superfici S poste a distanza d , dalla parte più calda (T_2) alla parte più fredda (T_1) è data:

$$\frac{Q}{\Delta t} = \lambda \frac{S(T_2 - T_1)}{d}$$

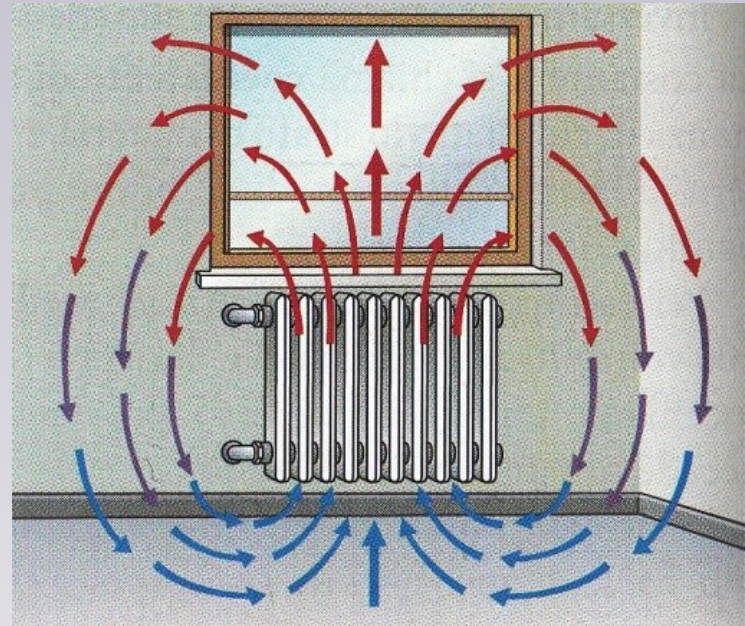
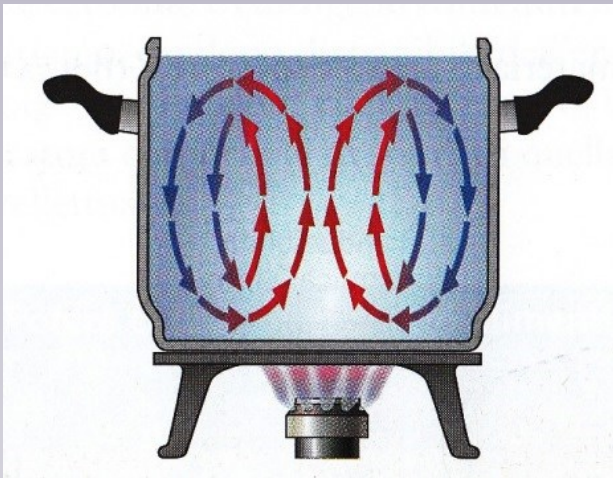
Coefficients di conducibilità termica	
Sostanza	$\lambda \left(\frac{W}{m \cdot K} \right)$
Argento	430
Rame	390
Alluminio	240
Ferro	80
Vetro	0,93
Acqua	0,68
Legno	0,20
Aria secca	0,02



Convezione

Convezione:

Il calore viene trasmesso mediante trasporto di materia



Brezza di mare e brezza di terra

POMERIGGIO

Nuvole sottili



NOTTE

Nuvole



Irraggiamento

- irraggiamento



L'energia viene trasmessa attraverso **onde elettromagnetiche**, senza trasporto di materia. La trasmissione avviene anche nel vuoto. Ad esempio, la radiazione solare che raggiunge la superficie terrestre trasporta in un secondo una quantità di energia pari a circa **1350 J** su una superficie di **1 m²** (circa il 45 % di questa giunge a terra).

In che direzione va il calore?

Proseguiamo nelle nostre osservazioni sulla natura del calore e sulle sue proprietà.

Abbiamo visto che il calore è un trasferimento di energia meccanica a livello molecolare.

Osserviamo che quando si trasferisce calore ad un corpo, questo aumenta la sua temperatura. Cos'è la temperatura?

La nostra esperienza ci dice che il calore passa sempre da un corpo più caldo ad uno più freddo: una pentola di acqua fredda posta sul fuoco si scalda, cioè il calore si trasferisce dalla fiamma (ad alta temperatura) all'acqua (a bassa temperatura) e non succede il contrario, cioè che la pentola si raffreddi e la fiamma si scaldi ulteriormente. Perché?

Due modi per descrivere la termodinamica

Per rispondere a queste (e ad altre ulteriori domande) abbiamo a questo punto due scelte:

- Affrontare il problema da un punto di vista macroscopico (**Termodinamica classica**);
- Affrontarlo da un punto di vista microscopico (**Termodinamica statistica**).

Termodinamica classica

La termodinamica classica si limita ad osservare i fenomeni termici a livello macroscopico e a determinare le leggi che collegano tra loro le cosiddette variabili di stato termodinamiche, per esempio la **temperatura T**, la **pressione P**, il **volume V**. Risulta più semplice da un punto di vista matematico, almeno nei suoi primi sviluppi, ma meno intuitiva.

Termodinamica al microscopio

Esiste un altro modo di studiare questi fenomeni, quello di cercare di capire che succede a livello microscopico, il che fornisce un maggiore supporto intuitivo.

E' il metodo che segue la meccanica statistica. Noi seguiremo in parallelo i due metodi, cercando di mettere in evidenza soprattutto il significato microscopico intuitivo delle grandezze macroscopiche che si usano nella termodinamica.

Il Principio zero

Cominceremo il nostro studio dalla Termodinamica classica. Introduciamo dei concetti che poi giustificheremo con la meccanica statistica.

Cominceremo con lo stabilire un principio sperimentale: il **principio zero della termodinamica**

Principio zero della termodinamica

E' un principio sperimentale che deriva dalla osservazione che:

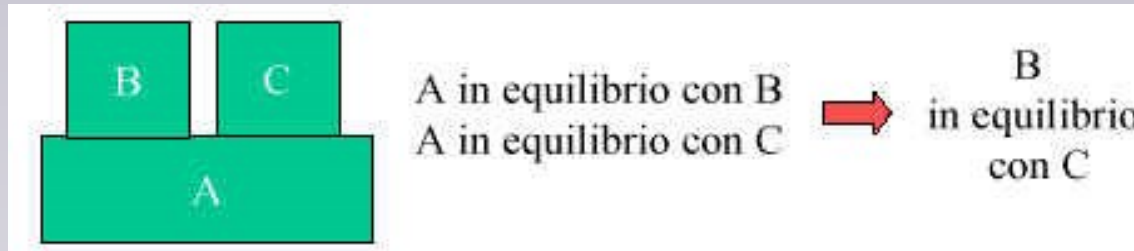
Il calore fluisce spontaneamente da un corpo a temperatura maggiore ad un corpo a temperatura minore.

Principio zero della termodinamica

Più precisamente, il principio zero della termodinamica ha la seguente formulazione:

Se il corpo **A** è in equilibrio termico con il corpo **B** e il corpo **A** è in equilibrio termico con il corpo **C**

Allora: **B** è in equilibrio termico con **C**



Nota: un corpo è in equilibrio termico con un altro corpo se non fluisce calore dall'uno all'altro, cioè se i due corpi hanno la stessa temperatura.

Il legame tra calore e temperatura: il calore specifico

Calore specifico a temperatura ambiente ($T = 293 \text{ K}$) e a pressione atmosferica

Sostanza	Calore specifico $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
----------	--

Acqua	4186
-------	------

Alluminio	880
-----------	-----

Anidride carbonica (273 K)	820
----------------------------	-----

Argento	240
---------	-----

Aria (273 K)	1005
--------------	------

Carbonio	850
----------	-----

Elio (273 K)	5100
--------------	------

Ferro	460
-------	-----

Ghiaccio (273 K)	2093
------------------	------

Idrogeno (273 K)	14300
------------------	-------

Mercurio	140
----------	-----

Oro	129
-----	-----

Ossigeno (273 K)	921
------------------	-----

Ottone	380
--------	-----

Rame	387
------	-----

Vapore d'acqua (273 K)	2000
------------------------	------

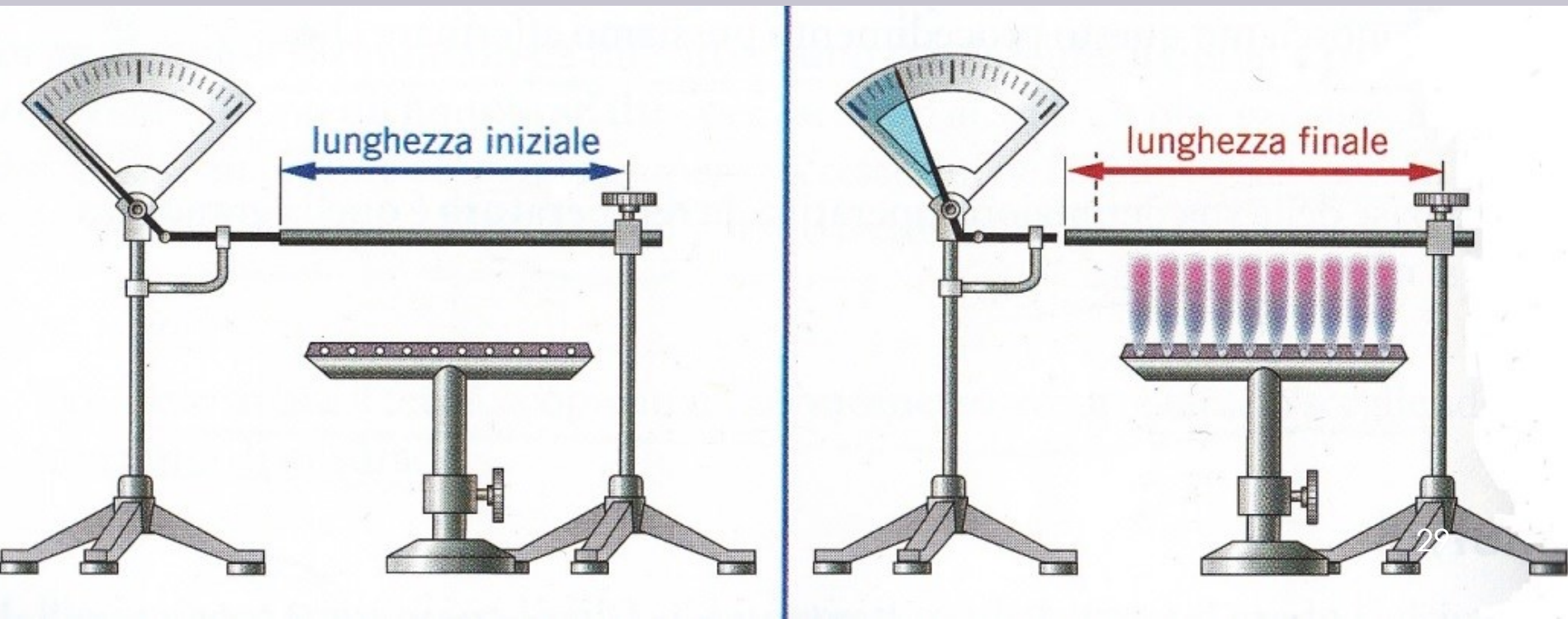
Vetro (in media)	800
------------------	-----

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

Dove Q rappresenta il calore (J), m la massa (kg), c il calore specifico ($\text{J}/\text{kg K}$) e $(T_2 - T_1)$ il salto termico.

L'effetto del calore (1): dilatazione

I corpi solidi come i liquidi tendono a dilatarsi quando sono riscaldati e a contrarsi se raffreddati. L'aumento di temperatura produce aumento di agitazione termica delle molecole con conseguente aumento dello spazio occupato dal corpo.



L'effetto del calore (1): dilatazione

Dilatazione lineare dei solidi:

$$\Delta l = l - l_0 = l_0 \lambda (t - t_0) \quad \rightarrow \quad l = l_0 [1 + \lambda (t - t_0)]$$

Dove l ed l_0 sono rispettivamente le lunghezze a temperatura t e t_0 e λ è il coefficiente di dilatazione lineare (specifico per il materiale)

Dilatazione volumica dei solidi:

$$V = V_0 (1 + 3\lambda \Delta t)$$

Dove V ed V_0 sono rispettivamente i volumi a temperatura t e t_0 .

Coefficienti di dilatazione lineare	
Sostanza	$\lambda(K^{-1})$
Zinco	30×10^{-6}
Piombo	29×10^{-6}
Alluminio	23×10^{-6}
Rame	17×10^{-6}
Cemento armato	14×10^{-6}
Ferro	12×10^{-6}
Vetro (normale)	9×10^{-6}
Diamante	$1,3 \times 10^{-6}$

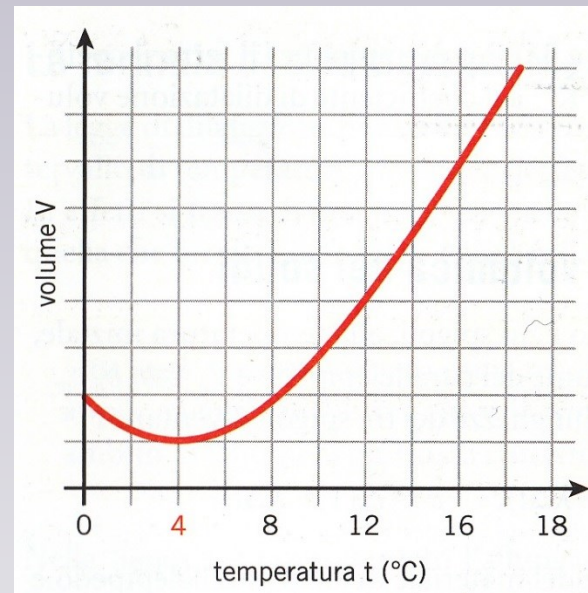
L'effetto del calore (1): dilatazione

Dilatazione volumica dei liquidi

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

Dove V ed V_0 sono rispettivamente i volumi a temperatura t e t_0 e α è il coefficiente di dilatazione volumica (specifico per il materiale)

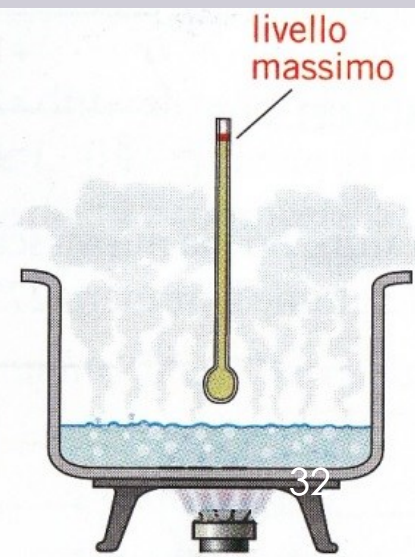
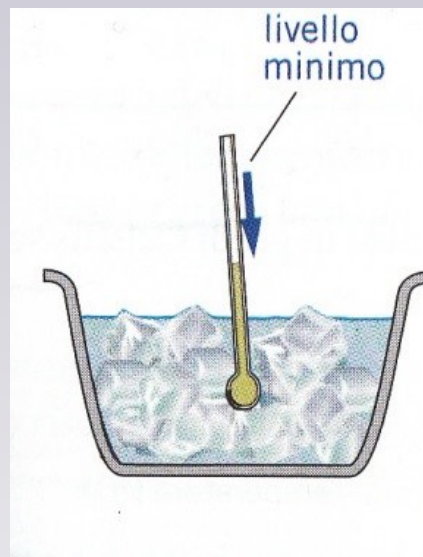
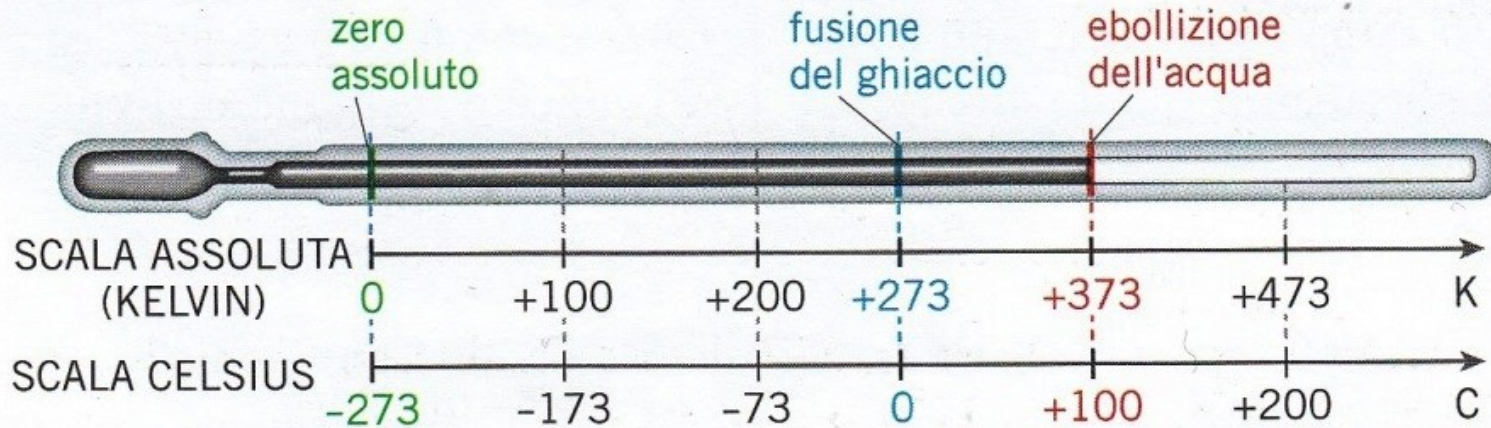
Coefficienti di dilatazione volumica	
Sostanza	$\alpha(K^{-1})$
Benzina	$1,0 \times 10^{-3}$
Etanolo	$1,12 \times 10^{-3}$
Glicerina	$0,53 \times 10^{-3}$
Mercurio	$0,18 \times 10^{-3}$
Olio d'oliva	$0,72 \times 10^{-3}$



Comportamento anomalo dell'acqua

L'effetto del calore (1): dilatazione

Il termometro a mercurio (o ad alcool)

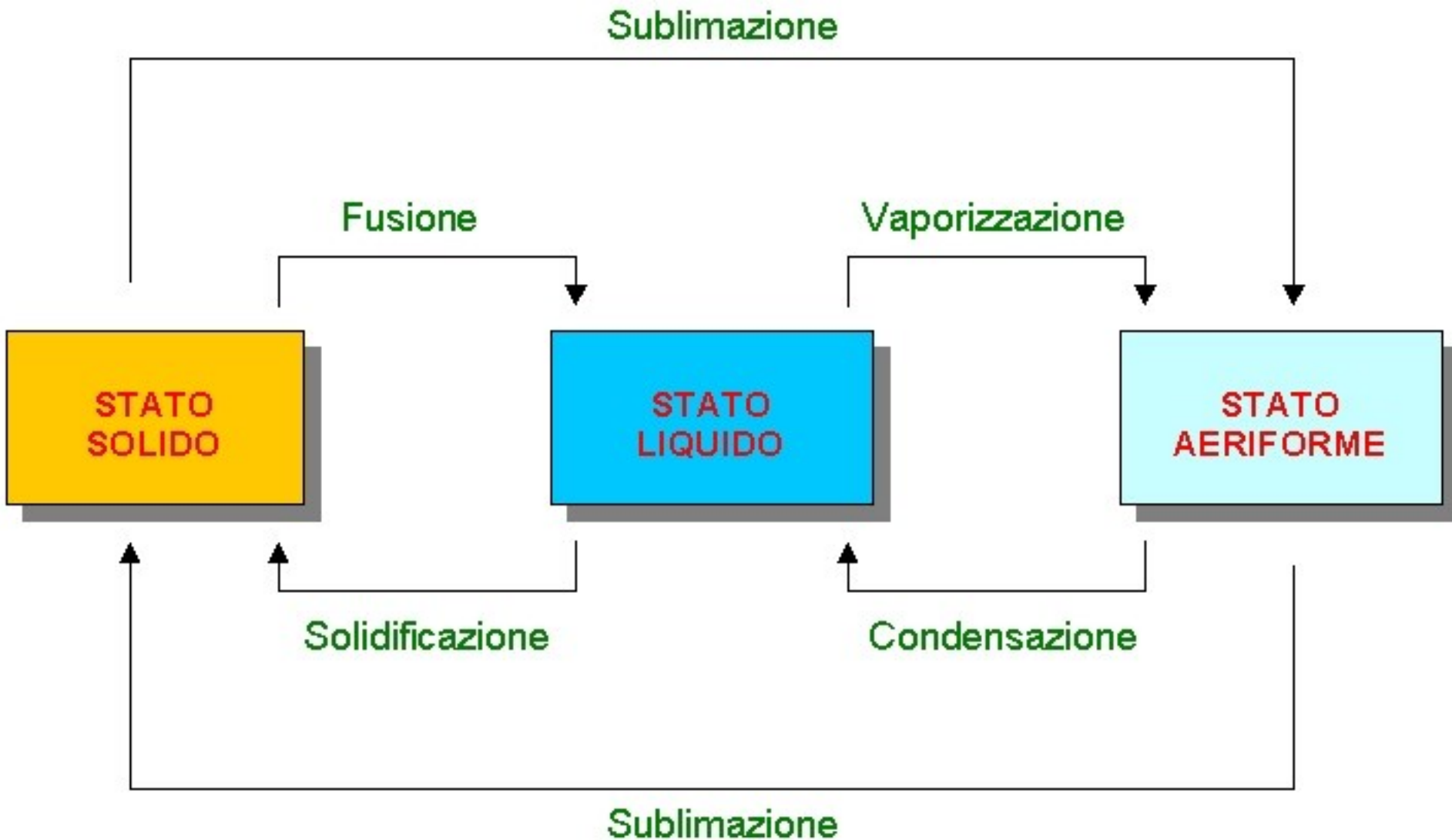


L'effetto del calore (2): Cambiamenti di stato 1

Il cambiamento di stato avviene ad una definita temperatura che dipende dalla sostanza e dalla pressione esterna.

Il cambiamento di stato avviene isotermicamente ed è accompagnato da uno scambio di calore, legato alle variazioni dell'energia chimica di legame.

L'effetto del calore (2): Cambiamenti di stato 1



Cambiamenti di stato 2

Si definisce calore latente L (J/kg) la quantità di calore necessaria per far compiere **isotermicamente** all'unità di massa della sostanza un passaggio di stato.

$$Q = L m$$

Calore (J) necessario per il passaggio di stato di una massa m (kg) di quella sostanza.

Cambiamenti di stato 2

Temperatura di fusione e calore latente di fusione (a pressione normale)

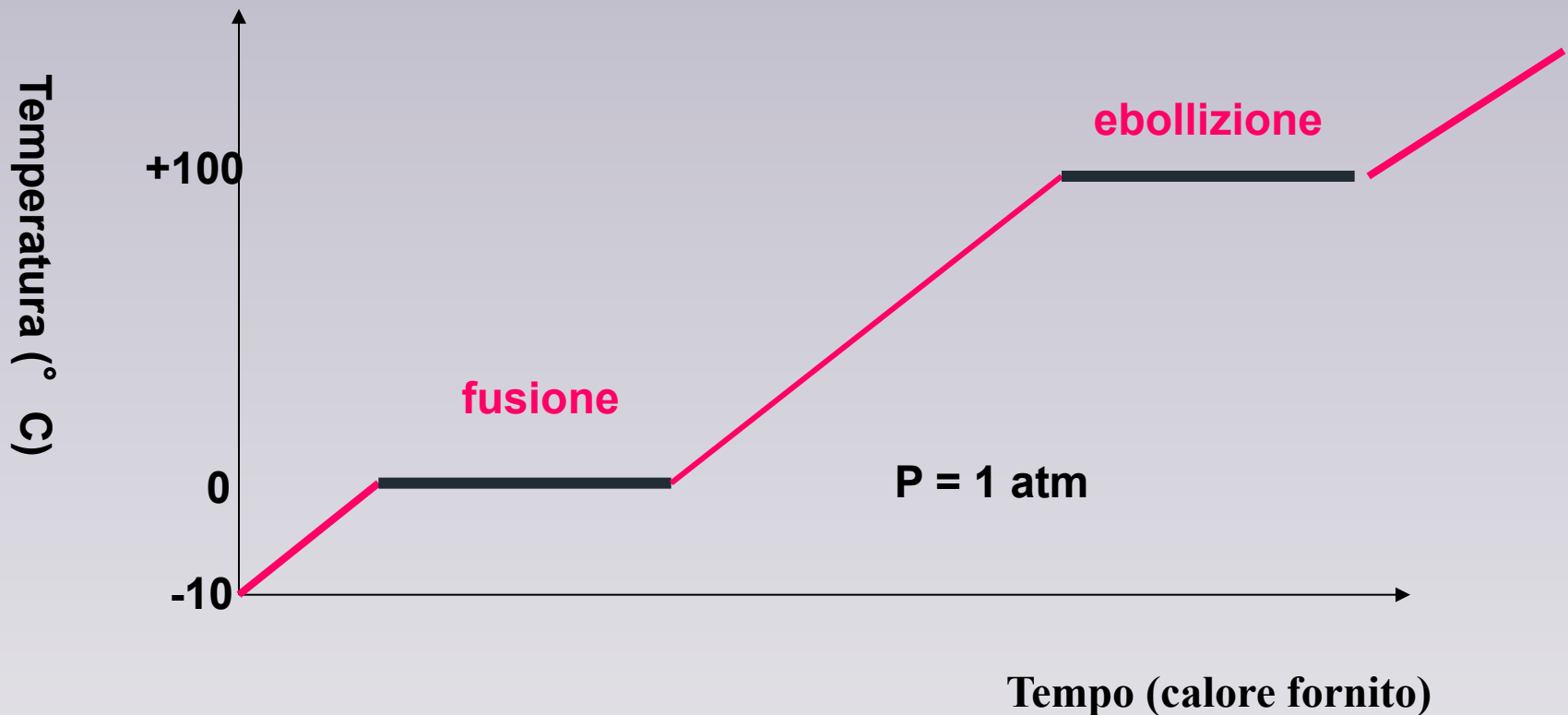
Sostanza	Temperatura di fusione		Calore di fusione ($\times 10^3$ J/kg)	Sostanza	Temperatura di fusione		Calore di fusione ($\times 10^3$ J/kg)
	$^{\circ}\text{C}$	K			$^{\circ}\text{C}$	K	
Idrogeno	-259	14	58,6	Zolfo	119	392	38
Azoto	-210	63	25,5	Piombo	328	601	23
Ossigeno	-219	54	13,8	NaCl	808	1081	500
Alcol etilico	-114	159	104	Argento	961	1234	109
Mercurio	-39	234	11,8	Quarzo	1607	1880	200
Acqua	0	273	334				

Temperatura di ebollizione e calore latente di vaporizzazione (a pressione normale)

Sostanza	Temperatura di ebollizione		Calore di vaporizzazione ($\times 10^3$ J/kg)	Sostanza	Temperatura di ebollizione		Calore di vaporizzazione ($\times 10^3$ J/kg)
	$^{\circ}\text{C}$	K			$^{\circ}\text{C}$	K	
Elio	-269	4	21	Acqua	100	373	2253
Idrogeno	-253	20	452	Glicerina	290	563	830
Azoto	-196	77	201	Mercurio	357	630	295
Ossigeno	-183	90	213	Zolfo	445	718	327
Etere etilico	35	308	377	Piombo	1750	2023	3371
Alcol etilico	78	351	854	Argento	2193	2466	2336

Cambiamenti di stato 3

Temperatura di un campione di acqua in funzione del tempo quando viene somministrato un flusso costante di calore a pressione costante (1 atm).



Lo stato gassoso

Tra tutti i possibili stati della materia, lo stato gassoso è lo stato più importante per la termodinamica. Infatti le macchine termiche, per esempio le macchine a vapore, utilizzano le proprietà dello stato gassoso per trasformare calore in lavoro.

Ma come sono fatti i gas?

Quali leggi regolano il loro comportamento?

Gas perfetti

Il caso più semplice di gas è quello con molecole monoatomiche: in questo modo è possibile costruire il modello semplificato del **gas perfetto**, che si rivela un ottimo modello, molto vicino alla realtà.

Nel modello del gas perfetto:

- la massa gassosa è costituita da un numero enorme di particelle indistinguibili e, per una stessa specie chimica, identiche;
- le particelle del gas sono immaginate come sferette rigide indeformabili e di dimensioni trascurabili (particelle puntiformi);
- le particelle si trovano in continuo e disordinato movimento (caos molecolare) e quindi tutte le direzioni sono equiprobabili.

Gas perfetti

Il volume proprio delle molecole del gas è trascurabile rispetto al volume che lo contiene.

Le molecole del gas non interagiscono tra loro ma solo con il contenitore mediante urti elastici.

Il gas è lontano dalle condizioni di liquefazione.

Il gas è rarefatto.

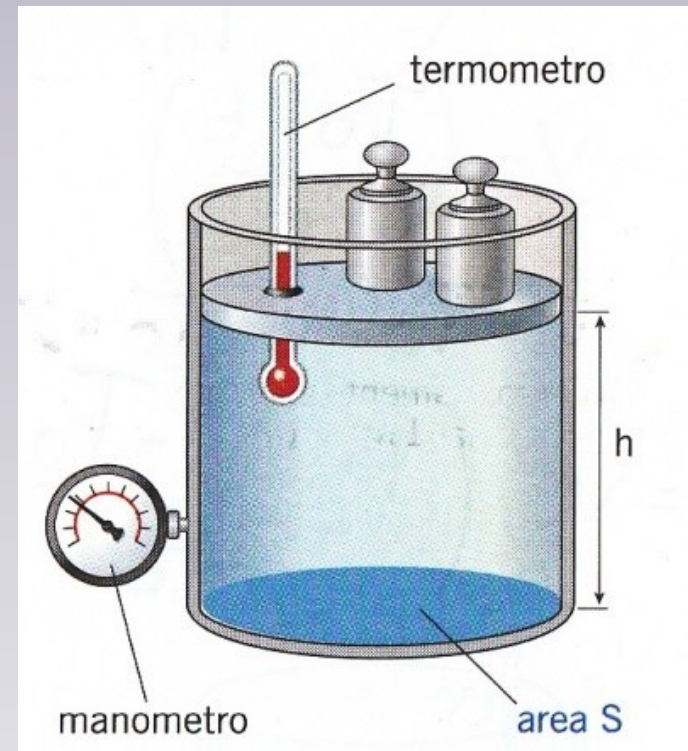
Le leggi dei gas perfetti (1)

Immaginiamo un recipiente chiuso sulla sommità da un pistone che si può muovere liberamente su e giù. Dentro questo cilindro c'è un gas, che per semplicità consideriamo perfetto. Possiamo descrivere lo stato del sistema utilizzando tre grandezze caratteristiche dei gas:

pressione (P);

volume (V);

temperatura (T);



Trasformazioni termodinamiche

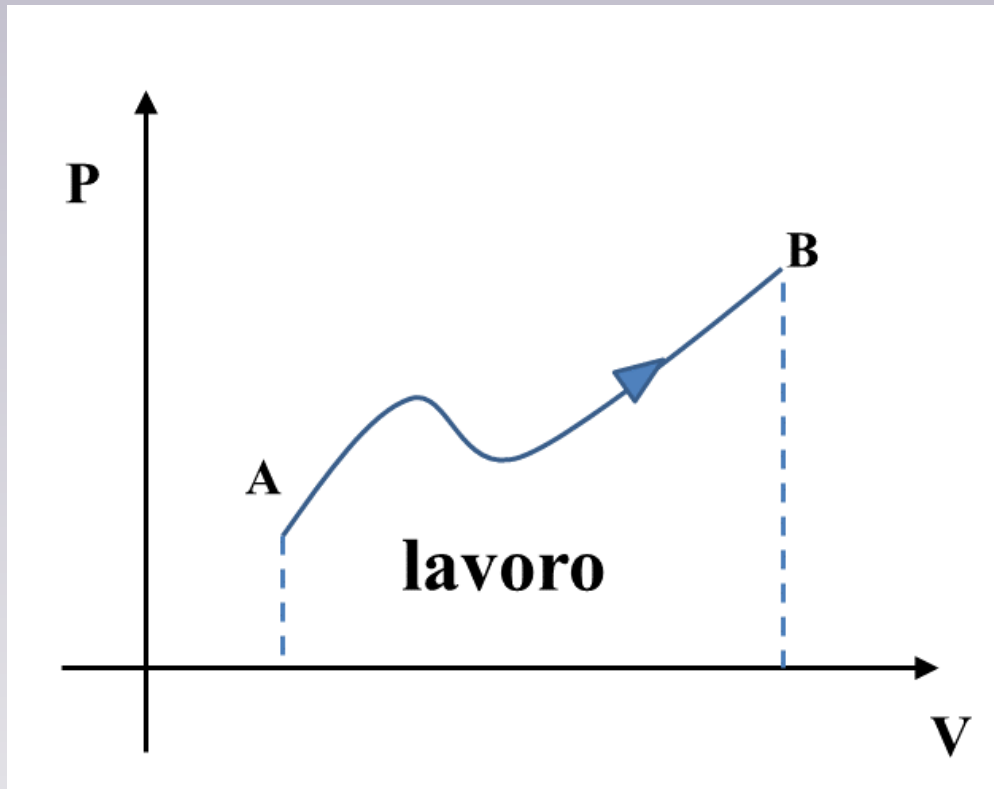
A questo punto possiamo riscaldare il gas, oppure comprimerlo o espanderlo muovendo il pistone, e così lo stato complessivo del sistema varia. Abbiamo operato una trasformazione termodinamica.

Si può notare però che non è possibile modificare a piacimento lo stato del gas, in quanto vi sono delle relazioni tra le varie grandezze: ad esempio non possiamo riscaldare il gas facendo restare costante sia la sua pressione che il suo volume.

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

I diagrammi P-V (di Clapeyron)

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

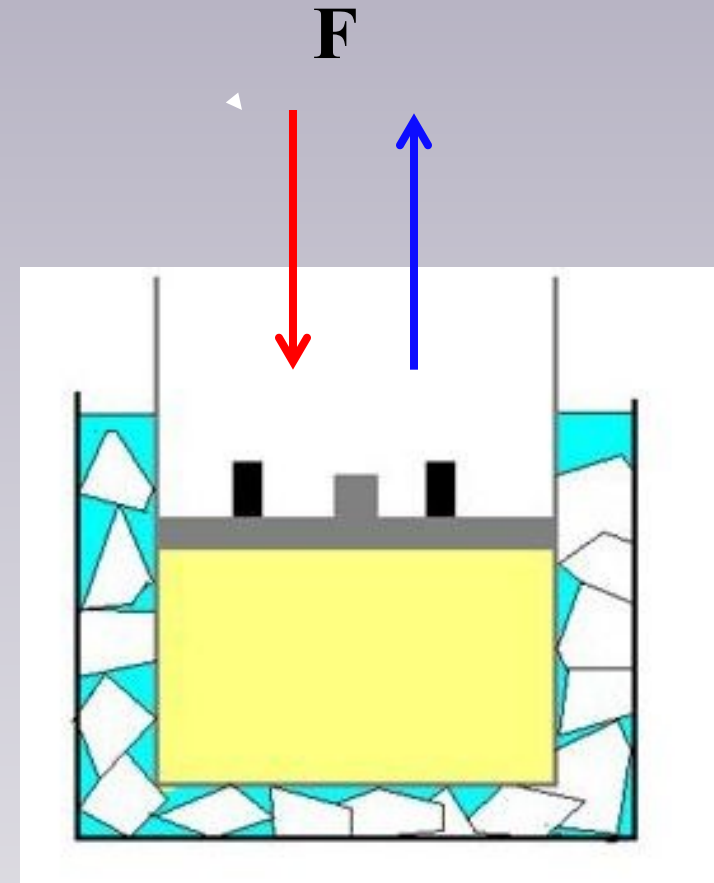


A e **B** stati termodinamici iniziale e finale rispettivamente.

L'area sottesa dalla curva indica il lavoro.

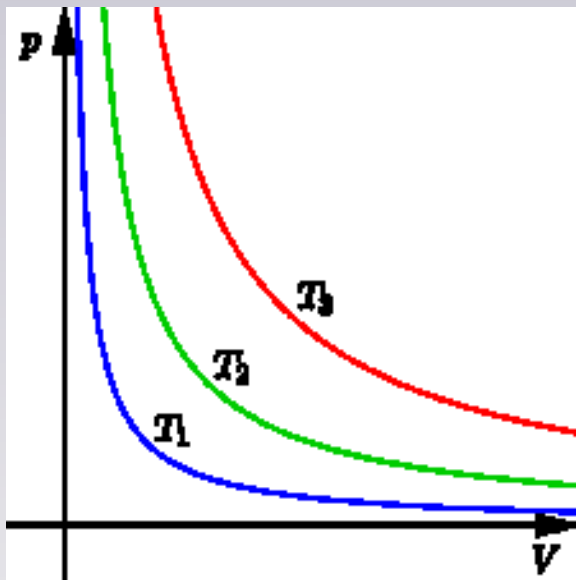
Trasformazione isoterma ($T = \text{cost}$)

Immaginiamo di immergere il cilindro in un bagno di acqua a temperatura costante (per esempio acqua e ghiaccio quindi a 273K), che così mantiene anche il gas in equilibrio a quella temperatura. Possiamo quindi comprimere oppure far espandere il gas muovendo il pistone.



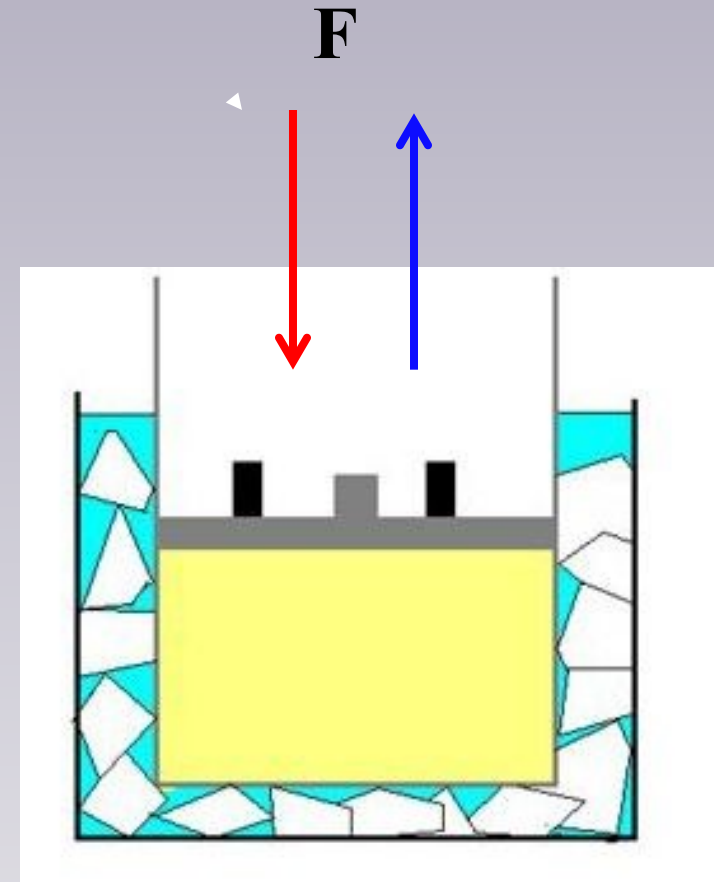
Trasformazione isoterma ($T = \text{cost}$)

Si osserva che a temperatura costante (in condizioni di equilibrio termodinamico) aumentando la pressione, si riduce il volume e si osserva che il prodotto pressione per volume è costante.



$$PV = \text{costante}$$

$$T_1 < T_2 < T_3$$



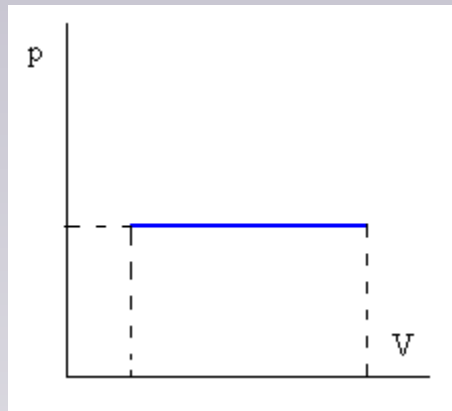
Legge di Boyle

Sperimentalmente si osserva che **pressione P** e **volume V** sono inversamente proporzionali (quando la temperatura resta costante) secondo una costante che dipende dalla quantità di gas contenuta nel cilindro e dalla temperatura:

$$PV = \text{costante}$$

Trasformazione isobara ($P = \text{cost}$)

Trasformazione isobara. Se manteniamo costante la pressione del gas lasciando libero il pistone di muoversi, vediamo che fornendo o assorbendo calore dal gas la sua temperatura varia e proporzionalmente anche il volume secondo la relazione:

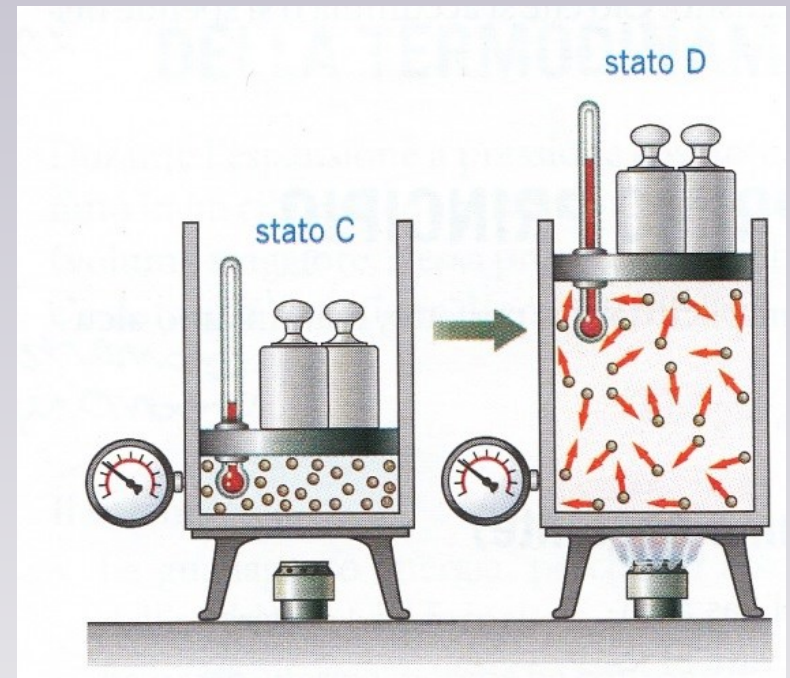


$$V = kT$$

$$V = \frac{V_0}{T_0} T$$

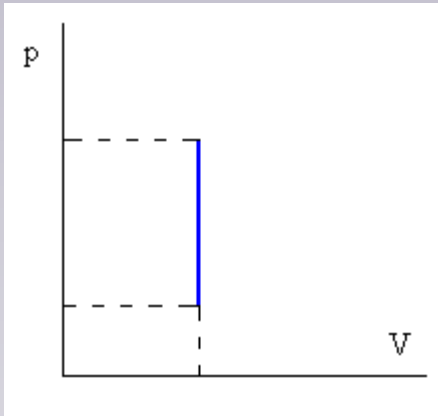
Prima legge di Gay-Lussac

$$Q = n c_p (T_f - T_i)$$



Trasformazione isocora ($V=\text{cost}$)

Trasformazione isocora. Se blocchiamo il pistone in modo che questo non si possa muovere, e quindi riscaldiamo o raffreddiamo il gas fornendo o assorbendo calore, vediamo che la pressione all'interno del recipiente varia al variare della temperatura:

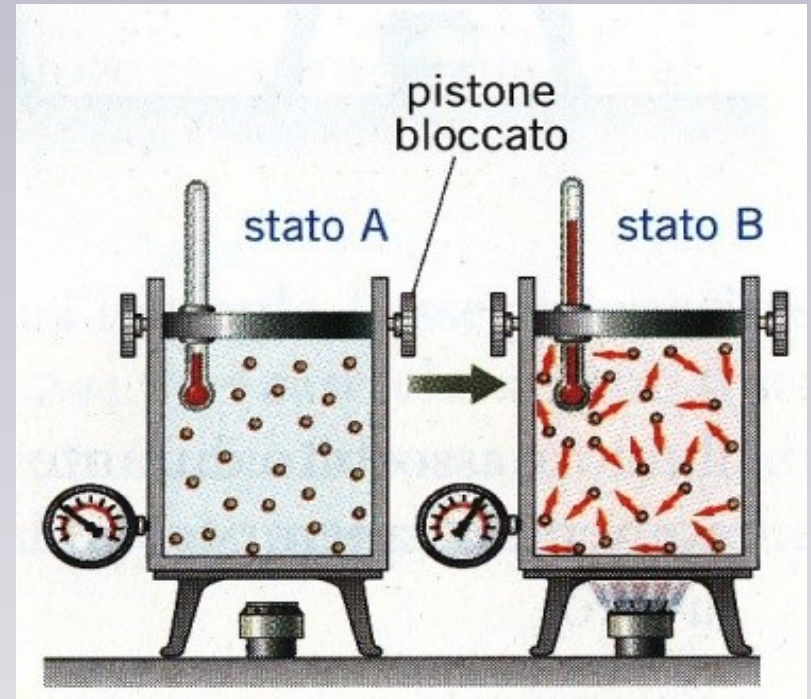


$$P = kT$$

$$P = \frac{P_0}{T_0} T$$

Seconda legge di Gay-Lussac

$$Q = nc_v(T_f - T_i)$$



Legge di stato dei gas perfetti

Da queste tre relazioni si può ricavare un'espressione più generale, che tenga anche conto della quantità di gas contenuta nel cilindro. La **legge di stato dei gas perfetti** è quindi:

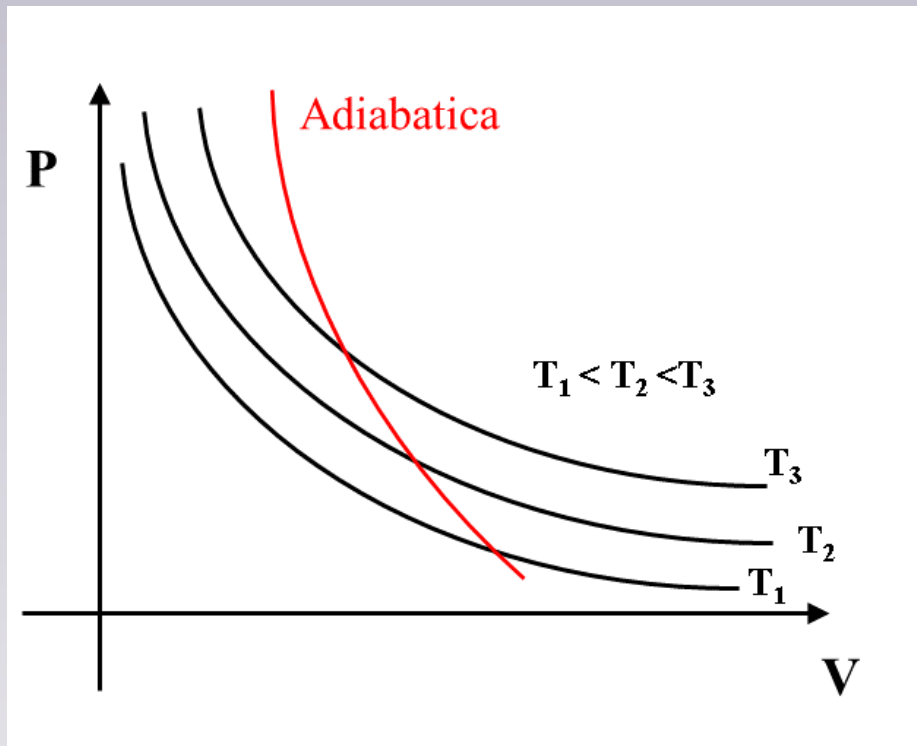
$$PV = nRT$$

dove **n** è il numero di moli di gas e **R** è una costante caratteristica che vale:

$$R = 8,31 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$$

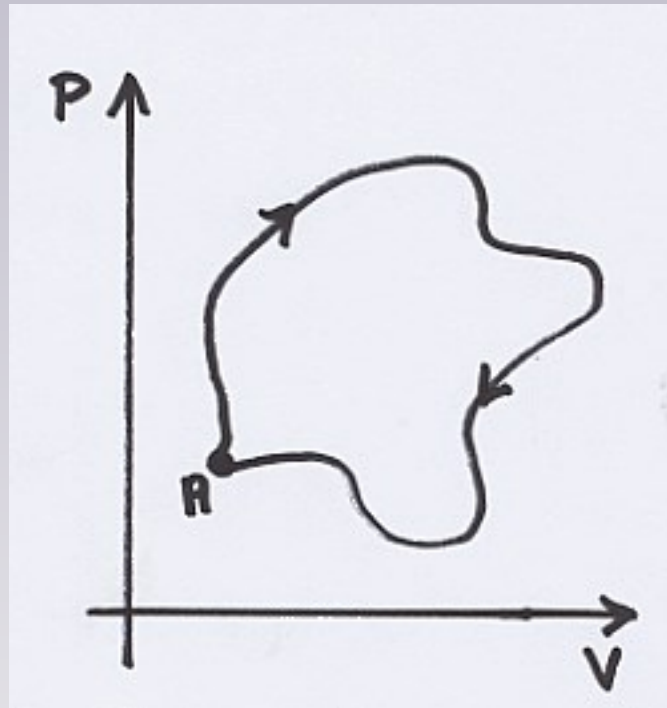
Trasformazione adiabatica

Quando non c'è scambio di calore con l'esterno la trasformazione si dice adiabatica.



Trasformazione ciclica

Una trasformazione ciclica è un qualsiasi percorso chiuso.



Trasformazioni possibili

Ovviamente queste non sono le sole trasformazioni possibili, perché è possibile qualsiasi percorso nel piano P-V, purché rispetti la legge di stato dei gas.

In ogni caso quelle presentate sono le trasformazioni più semplici da descrivere e anche le più utilizzate.

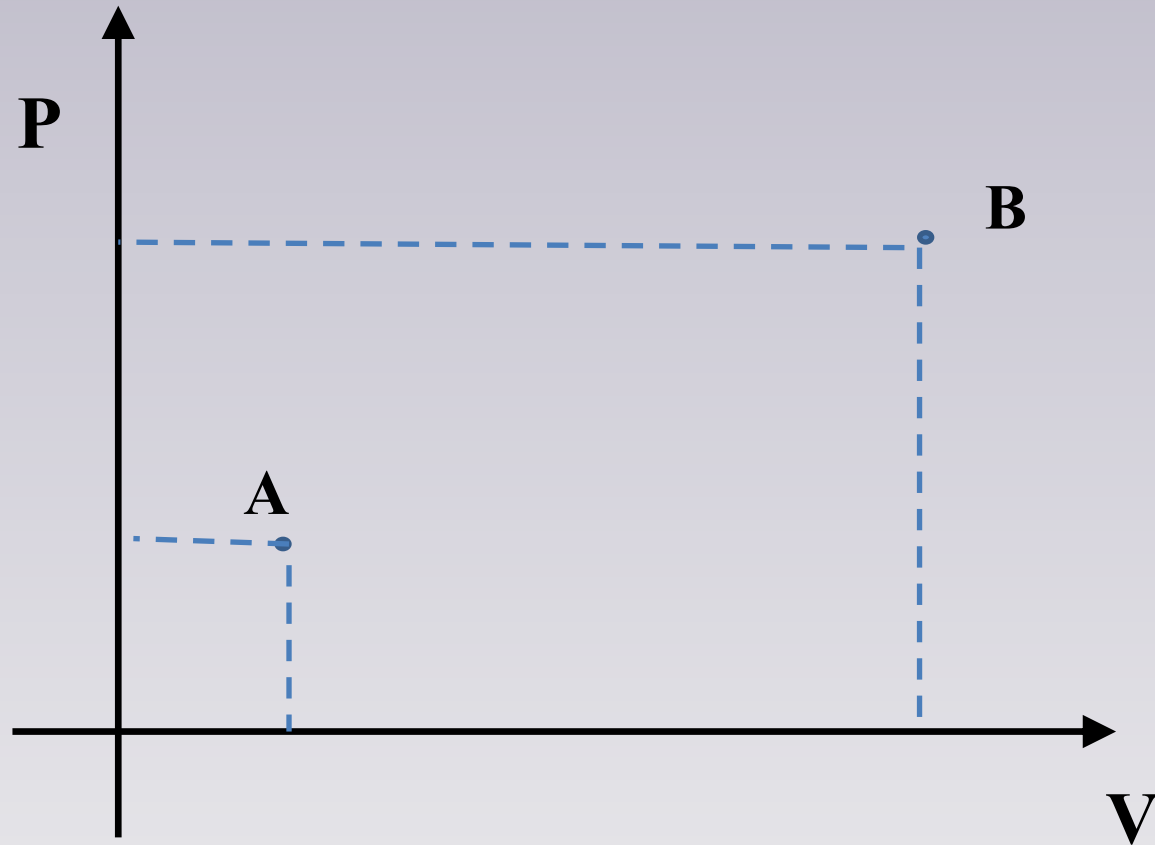
Quali trasformazioni si possono rappresentare?

Se un gas ha volume V , per poter rappresentare sul grafico la sua pressione bisogna che ogni punto del gas abbia quella pressione. Lo stesso vale per la temperatura.

Se si varia rapidamente il volume di un gas le condizioni precedenti non si realizzano: si formano onde di compressione e decompressione e la temperatura non è omogenea. Perciò, per un dato V , non c'è una sola P corrispondente. Il grafico non è rappresentabile da una linea. Si dice che **la trasformazione è irreversibile.**

Trasformazione irreversibile

Solo gli estremi **A** e **B** sono definiti, mentre il percorso non è rappresentabile da una linea perché i parametri **P**, **V** e **T** non sono univoci.



Trasformazione reversibile

Se invece si effettua la trasformazione molto lentamente, pressione e temperatura possono essere mantenute uniformi per tutto il volume.

Al limite, se la trasformazione è infinitamente lenta, il che è una situazione ideale, ad ogni valore di una delle variabili corrisponde un valore perfettamente determinato delle altre e si può rappresentare il grafico della trasformazione: si dice che **la trasformazione è reversibile.**

Reversibile/irreversibile

Se è possibile compiere una trasformazione che passa per valori determinati:

$$(V_1, P_1, T_1) \rightarrow (V_2, P_2, T_2) \rightarrow (V_3, P_3, T_3), \dots$$

è possibile anche ripercorrere all'inverso gli stessi valori:

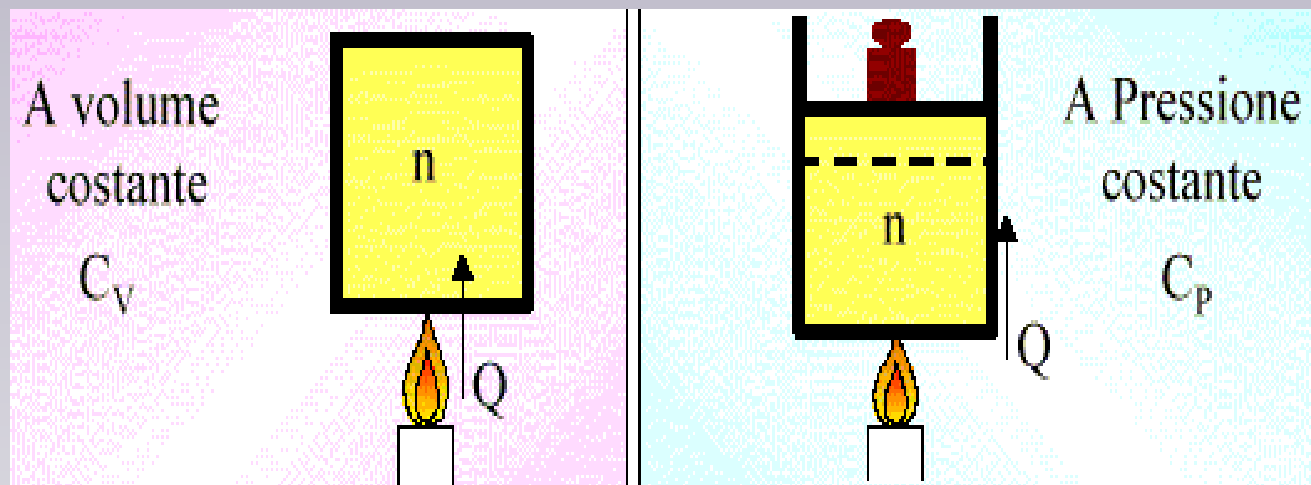
$$(V_1, P_1, T_1) \leftarrow (V_2, P_2, T_2) \leftarrow (V_3, P_3, T_3), \dots$$

cioè che **la trasformazione è reversibile.**

Se ciò non è possibile, non possiamo dire per quali punti passa la trasformazione, e perciò non ha senso neanche invertirla:

la trasformazione è irreversibile.

Calori specifici dei gas perfetti 1



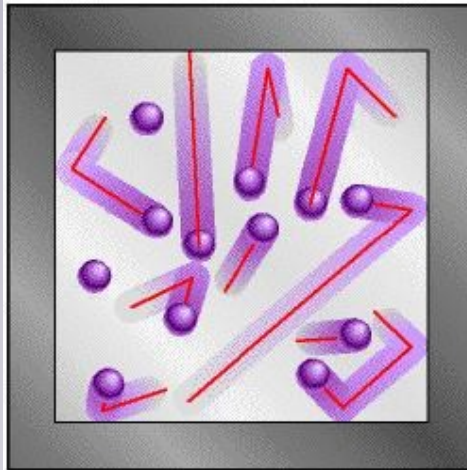
Calori specifici dei gas perfetti 2

Come già ricordato, il calore specifico di un corpo è la quantità di calore necessaria per aumentare di 1° la temperatura di 1 kg di quella sostanza. Questa definizione risulta incompleta per i gas dal momento che questi possono assorbire calore in due condizioni: **a volume costante** e **a pressione costante**. Nel secondo caso una parte del calore fornito serve per compiere del lavoro meccanico, sollevando il pistone, e quindi non contribuisce ad aumentare la temperatura (e l'energia interna) del gas.

Perciò risulta che calore specifico a pressione costante (c_p) è maggiore del calore specifico a volume costante (c_v):

$$c_p > c_v, \quad c_p - c_v = R, \quad \frac{c_p}{c_v} = \gamma$$

Teoria cinetica dei gas



Teoria cinetica dei gas (1)

Affrontiamo ora lo studio del comportamento di un gas dal punto di vista microscopico, prendendo in considerazione il moto collettivo delle molecole che compongono il gas per ricavare il significato microscopico delle grandezze termodinamiche.

Ricorreremo, come in precedenza, al modello semplificato del gas perfetto o ideale.

Il gas perfetto nella teoria cinetica dei gas (2)

Come detto in precedenza, in termodinamica, così come negli altri campi della fisica, vi sono molti modelli, ma quello più importante e fondamentale per la comprensione della materia è il **gas perfetto** o **ideale**. Le sue caratteristiche sono:

- 1) Le forze di interazione fra le molecole si considerano nulle, quindi fra un urto ed il successivo il moto è rettilineo ed uniforme;
- 2) Durante il loro moto, in uno spazio in gran parte vuoto, gli urti fra le particelle e le pareti del recipiente e fra le particelle stesse sono perfettamente elastici, per cui l'energia cinetica si conserva.

Teoria cinetica: gas perfetto

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

Ad esempio i cosiddetti **gas nobili** sono formati da elementi che non si combinano tra di loro nè con altri elementi, quindi sono formati da particelle piccolissime che non reagiscono tra loro. Se il gas è sufficientemente rarefatto allora le distanze tra le particelle sono così grandi che le forze di attrazione e repulsione tra le molecole sono pressoché inesistenti.

Gas reali rarefatti

I gas reali, se molto compressi, possono però diventare liquidi, mentre per un gas perfetto non succede. Esiste però una temperatura, detta **temperatura critica** del gas, al di sopra della quale questo non può liquefare mai, nemmeno se compresso moltissimo.

Quindi, sebbene i gas reali non seguano perfettamente le leggi del gas ideale, queste, per opportune condizioni di temperatura e pressione, sono delle buone approssimazioni anche per le situazioni reali.

Teoria cinetica dei gas (3)

Studiando dal punto di vista meccanico il modello di gas perfetto monoatomico è possibile trovare le relazioni tra i parametri macroscopici (P , V e T) e quelli microscopici del gas.

In particolare si trova che esiste una relazione tra la pressione del gas, il numero di molecole per unità di volume e l'energia cinetica media delle sue molecole. Utilizzando poi la legge dei gas perfetti che lega tra loro pressione, numero di molecole per unità di volume e temperatura si ricava una relazione di proporzionalità tra temperatura assoluta e energia cinetica media.

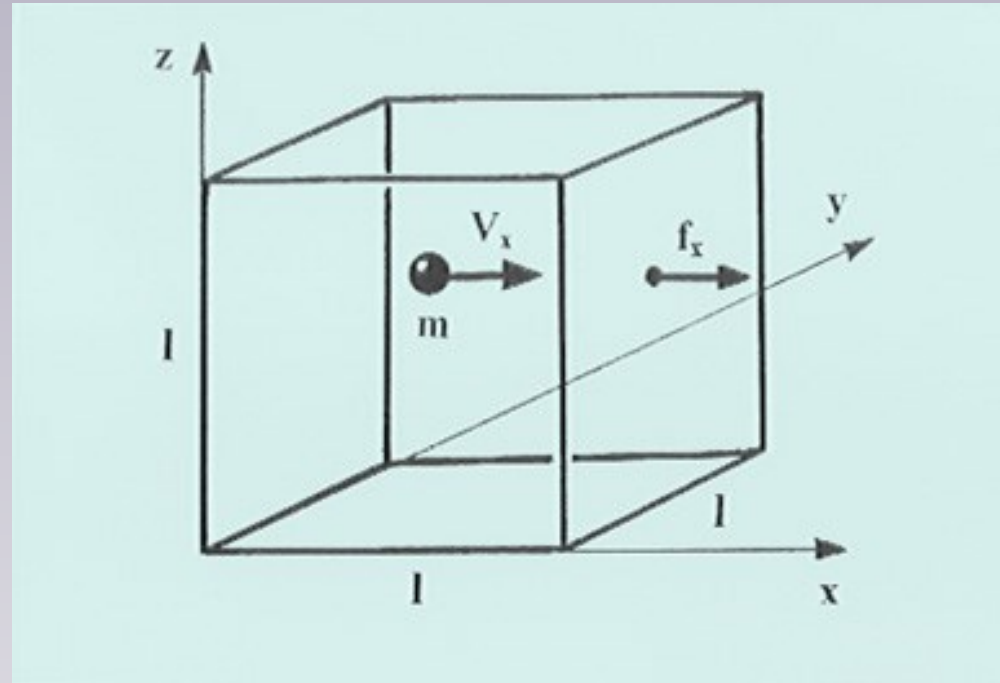
Consideriamo dunque una molecola che rimbalzi elasticamente su una parete e calcoliamone l'impulso, che dovrà essere uguale alla variazione della quantità di moto.

Teoria cinetica dei gas (4)

Se, ad esempio, la parete è verticale tale impulso è uguale alla variazione della quantità di moto della pallina in direzione orizzontale. Possiamo dunque scrivere:

$$F\Delta t = 2mV_x$$

dove F è il valore della forza esercitata sulla parete verticale, m la massa della pallina, V_x la componente orizzontale della velocità.



Teoria cinetica dei gas (5)

La forza sulla parete è dunque diversa da zero solo per l'intervallo Δt che è molto piccolo rispetto all'intervallo tra un urto e l'altro.

Considerando l'intervallo di tempo Δt tra due urti successivi sulla stessa parete, il valore medio della forza sulla parete (cioè il valore della forza che agendo costantemente nell'intervallo Δt darebbe luogo allo stesso impulso prodotto nell'urto) è dato da:

$$\mathbf{f}_x = 2m \frac{V_x}{\Delta t}$$

Questo valore non ha un reale significato fisico se si considera una sola pallina; si presta però ad essere utilizzato in un modello di gas costituito da un grande numero di palline in moto in una scatola.

Teoria cinetica dei gas (6)

Se l è la distanza tra due pareti parallele, risulta: $\Delta t = \frac{2l}{v_x}$

e il valore della forza media è dunque: $f_x = m \frac{v_x^2}{l}$

Da notare che il valore della velocità ha due effetti "in cascata": influisce sul valore della quantità di moto trasferita e sulla frequenza del trasferimento (da qui la seconda potenza).

Lo stesso ragionamento può essere fatto per le altre due coppie di pareti e si ottiene allora:

$$f_y = m \frac{v_y^2}{l} \quad f_z = m \frac{v_z^2}{l}$$

Si hanno quindi tre diversi valori della pressione sulle tre coppie di pareti, ottenibili dividendo il valore delle forze per l'area l^2 di ogni parete pari rispettivamente a:

$$P_x = m \frac{v_x^2}{l^3}, \quad P_y = m \frac{v_y^2}{l^3} \quad \text{e} \quad P_z = m \frac{v_z^2}{l^3}$$

Teoria cinetica dei gas (7)

Per un sistema costituito da tante palline, si può immaginare che la parete sia sottoposta a una fitta sequenza di urti e quindi a forze che agiscono in una successione così rapida da realizzare una spinta davvero quasi costante per tutto l'intervallo Δt .

Per un numero n di palline la pressione risulta:

$$P_x = \frac{f_x}{l^2} = nm \frac{V_x^2}{l^3}$$

Dove V_x^2 è la media dei quadrati delle componenti x delle velocità di ciascuna pallina.

Teoria cinetica dei gas (7)

La presenza di tante palline dà luogo anche ad un altro importante effetto: esse si urtano tra loro e quindi possono scambiarsi parte della loro energia cinetica. Gli urti inoltre, nella maggior parte dei casi, sono obliqui e quindi l'energia cinetica associata ad una direzione del moto può passare ad un'altra direzione. Se le particelle che si urtano sono molto numerose, per effetto degli urti si stabilisce una situazione nella quale ad ogni direzione x , y e z è associato in media lo stesso valore di energia cinetica (Equipartizione dell'energia). Ciò comporta che i valori medi di V_x^2 , V_y^2 e V_z^2 siano uguali e quindi che siano uguali anche i valori delle pressioni sulle tre coppie di pareti, cioè:

$$P_1 = \frac{nm\overline{V_x^2}}{l^3}, \quad P_2 = \frac{nm\overline{V_y^2}}{l^3} \quad \text{e} \quad P_3 = \frac{nm\overline{V_z^2}}{l^3}$$

Teoria cinetica dei gas (8)

Indicando con P il valore della pressione sulle pareti, possiamo scrivere:

$$P = \frac{nm\overline{V_x^2}}{l^3}, \quad P = \frac{nm\overline{V_y^2}}{l^3} \quad \text{e} \quad P = \frac{nm\overline{V_z^2}}{l^3}$$

Sommando membro a membro:

$$3P = \frac{nm(\overline{V_x^2} + \overline{V_y^2} + \overline{V_z^2})}{l^3} \quad \rightarrow \quad P = \frac{nm(\overline{V_x^2} + \overline{V_y^2} + \overline{V_z^2})}{3l^3}$$

Il contenuto della parentesi è il valore medio del quadrato del modulo della velocità e quindi risulta:

$$P = \frac{nm\overline{V^2}}{3l^3} = \frac{2nE_C}{3l^3}$$

dove E_C è l'energia cinetica media di ogni particella e quindi è:

$$PV = \frac{2nE_C}{3}$$

Teoria cinetica dei gas (9)

Il modello utilizzato porta dunque, per un dato volume, ad esprimere una relazione di proporzionalità tra la pressione del sistema di palline (gas) e l'energia cinetica media dei componenti.

Per stabilire una relazione tra la temperatura e l'energia cinetica media è necessario utilizzare l'equazione di stato dei gas perfetti:

$$PV = nRT$$

Il confronto con l'espressione ricavata dal modello microscopico porta alla relazione (1 mole = N_A particelle, $N_A = 6 \cdot 10^{23}$):

$$\frac{2}{3} N_A E_C = RT \rightarrow E_C = \frac{3 RT}{2 N_A} = \frac{3}{2} k_B T$$

dove $k_B = R/N_A$ è la costante di Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K

Teoria cinetica (10)

Abbiamo così dimostrato che:

- 1) La pressione P è dovuta agli urti delle molecole del gas sulle pareti;
- 2) La temperatura assoluta T è una misura dell'energia cinetica media delle molecole;
- 3) Il calore è un modo di trasferimento di energia cinetica alle molecole: fa variare così l'energia interna del gas.

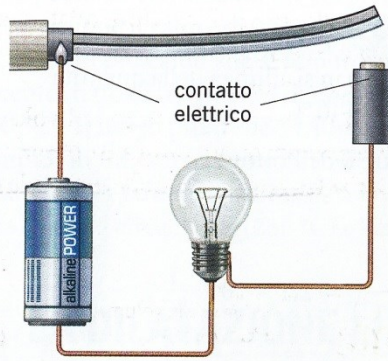
Gas reali

Il comportamento dei gas reali spesso si discosta anche sensibilmente da quanto previsto dall'equazione dei gas perfetti. Per fornire una buona descrizione dei gas reali sono state quindi proposte alcune modifiche alla legge dei gas ideali. Particolarmente utile e molto nota è la legge di Van der Waals:

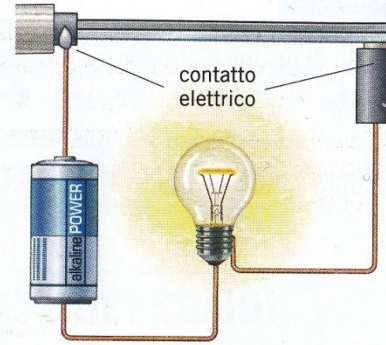
$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = nRT$$

dove **a** e **b** non sono costanti universali, bensì due parametri ai quali devono essere assegnati valori opportuni, ricavabili per via sperimentale. Anche la legge di Van der Waals può essere interpretata a livello microscopico: le molecole interagiscono tra loro per mezzo di forze a corto raggio che sono fortemente repulsive a piccola distanza, diventano debolmente attrattive a distanza media e si annullano a grande distanza. La mutua repulsione tra molecole proibisce alle particelle di occupare posizioni particolarmente ravvicinate e di conseguenza una parte dell'intero volume non è disponibile al moto casuale: nell'equazione di stato questo volume "proibito" (**b**), detto **covolume**, deve essere sottratto al volume del recipiente (**V**), ottenendo nella formula la quantità (**V - b**).

► Ciò è sfruttato in molti *termostati* di apparecchi elettrici: quando la temperatura si alza troppo, la lamina si piega e stacca il collegamento elettrico.



► Una volta raffreddata, la lamina bimetallica torna a fare contatto e l'apparecchio elettrico riprende a funzionare in tutta sicurezza.



A

B

$$l = l_0(1 + \lambda\Delta T),$$

$$\lambda_{\text{Fe}} = 12 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}}, \lambda_{\text{Cu}} = 17 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}},$$

$$l_{\text{Fe}} = 23.063 \text{ cm}, l_{\text{Cu}} = 23.089 \text{ cm}$$

$$S = R\theta$$

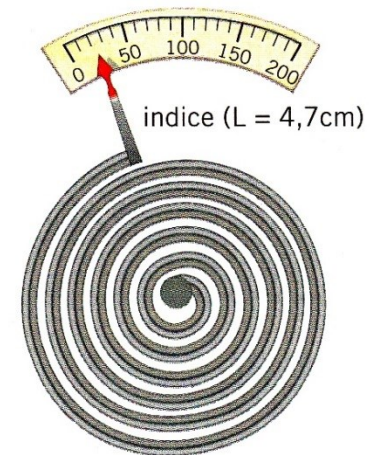
10

★★★

Un termometro da forno è costituito da una lamina bimetallica Fe-Cu avvolta a spirale. Al suo estremo libero, perpendicolarmente alla lamina, è applicato un indice, lungo 4,7 cm, come mostra il disegno. L'indice, che si può spostare lungo un quadrante fisso su cui è disegnata una scala circolare che fornisce il valore della temperatura, percorre un arco di 5,5 cm. A forno spento, alla temperatura di 23,0 °C, le due lamine hanno una uguale lunghezza di 23,0 cm. La temperatura massima raggiunta dal forno è 250 °C. La spirale è avvolta in senso orario e si vuole che l'indice ruoti in senso orario al crescere della temperatura.

- Qual è la differenza di allungamento massimo dei due metalli?
- Occorre porre all'esterno della spirale il ferro o il rame?
- Di quanti gradi ruoterà al massimo l'indice?

[2,6 × 10⁻² cm; Cu; 67°]



8 Sul libretto di manutenzione di un'autovettura è prescritto un valore di 3,1 bar per la pressione degli pneumatici a freddo. Viene poi indicato di aumentarne il valore di 0,30 bar, nel caso se ne controlli la pressione «a caldo», cioè dopo un viaggio. Il diametro interno del cerchione è di 39 cm, quello esterno di 58 cm e la larghezza di 17 cm.

► Calcola il volume e il numero di moli d'aria contenuti in uno pneumatico a freddo.

► Calcola di quanto il costruttore stima che aumenti la temperatura dello pneumatico dopo un viaggio.

[$2,5 \times 10^{-2} \text{ m}^3$; 3,2 mol; 28 K]

$$V = \pi r_2^2 h - \pi r_1^2 h = \pi h (r_2^2 - r_1^2) = 0.0246 \text{ m}^3$$

$$PV = nRT, \quad \text{suppongo } T = 293 \text{ K}, \quad n = 3.13$$

$$PV = nRT \rightarrow P = \frac{nR}{V} T \rightarrow P = \alpha T$$

$$\Delta P = \alpha \Delta T, \rightarrow \Delta T = 28.4 \text{ K}$$

13 In un cilindro, dotato di pistone scorrevole, si trova una certa quantità di gas perfetto. Il gas occupa inizialmente un volume di 36 dm^3 , una pressione di $1,8 \text{ bar}$ e si trova alla temperatura di 300 K (stato A). Bloccando il pistone si scalda il gas fino a una temperatura di 650 K (stato B). In seguito si lascia espandere il gas mantenendo la temperatura costante fino a che raggiunge un determinato volume (stato C). Si blocca nuovamente il pistone e si raffredda il gas raggiungendo la pressione iniziale (stato D). Si lascia infine libero il pistone e mantenendo costante la pressione lo si riporta allo stato iniziale. Poiché lo stato finale coincide con lo stato iniziale, questa trasformazione si chiama ciclo.

★★★

► Completa la tabella.

	Stato A	Stato B	Stato C	Stato D
p (bar)	1,8			
T (K)	300	650		500
V (dm^3)	36			

► Disegna il grafico p - V del ciclo.

► Disegna il grafico p - T del ciclo.

Il nuovo principio di conservazione dell'energia

In meccanica esiste un principio di conservazione dell'energia, in cui non è contemplata l'energia termica (calore).

Come si deve modificare il principio di conservazione dell'energia, ora che alla energia meccanica si aggiunge il calore?

La risposta: **PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA**

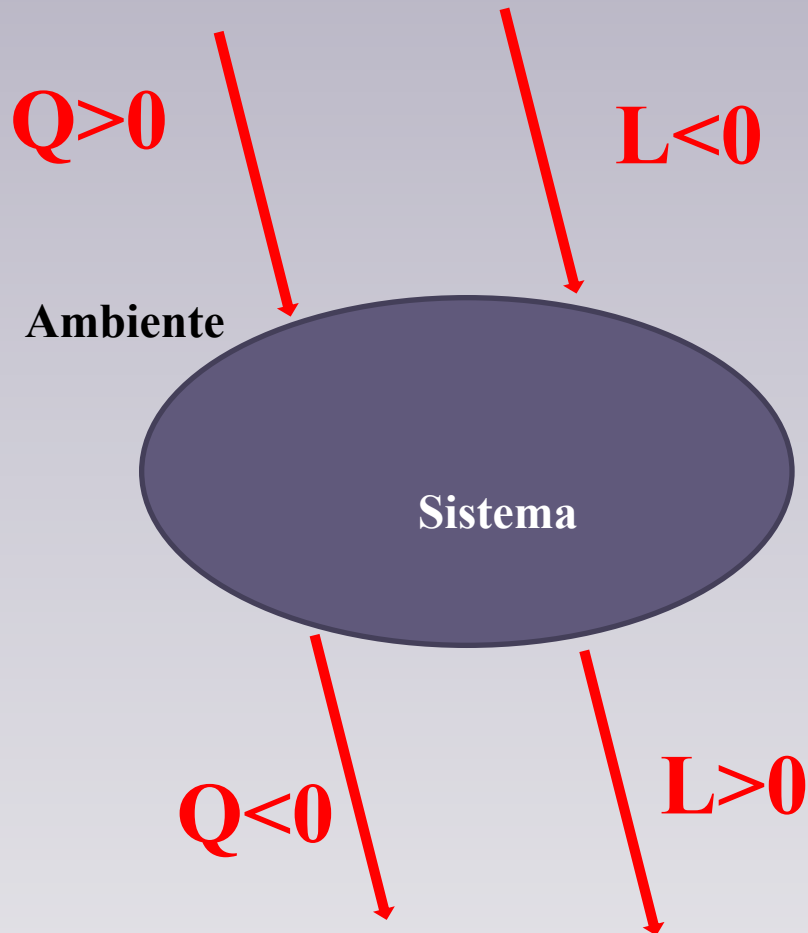
Primo principio della Termodinamica

Il Primo principio della Termodinamica fornisce una precisa definizione del calore identificandolo come una forma di energia che può essere convertita in lavoro meccanico ed essere immagazzinata sotto forma di energia interna.

Il primo principio è dunque un principio di conservazione dell'energia. Esso afferma che, poiché l'energia non può essere né creata né distrutta, la somma della quantità di calore ceduta a un sistema e del lavoro compiuto sul medesimo deve essere uguale all'aumento dell'energia interna del sistema stesso.

Calore e lavoro sono i mezzi attraverso i quali i sistemi si scambiano energia.

Primo principio della termodinamica (2)



$$\Delta U = Q - L$$

Primo principio (3)

Il contenuto del primo principio della termodinamica è il seguente: per far variare l'energia interna di un corpo si può fare lavoro su di esso o, in maniera **perfettamente equivalente**, fornirgli una adeguata quantità di calore. Cioè dal punto di vista **quantitativo** calore e lavoro sono equivalenti. In formule:

$$\Delta U = Q - L$$

dove ΔU rappresenta la variazione di energia del corpo, Q il calore assorbito (in senso algebrico) L il lavoro fatto.

Ricordiamo che Q è positivo se assorbito dal sistema, negativo se ceduto, L è positivo se fatto dal sistema, negativo se subito.

La formula rende evidente il significato dei concetti fisici di calore e di lavoro:

si tratta di metodi per trasferire di energia da un corpo ad un altro.

Le Trasformazioni Termodinamiche

Lo stato termodinamico di un gas (perfetto) è determinato dalle sue variabili di stato:

*P*ressione, *V*olume, *T*emperatura, *n* moli

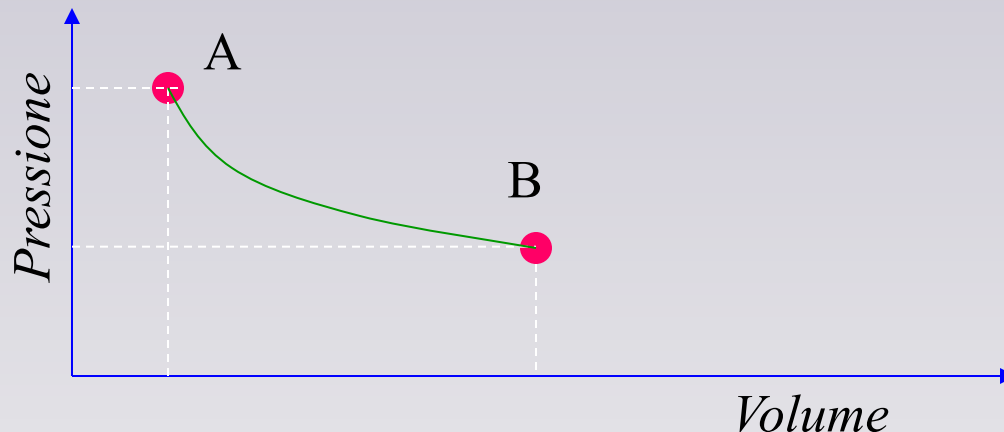
Affinché esse siano determinate è necessario che il gas sia in equilibrio termico, non ci devono essere moti turbolenti e ogni grandezza deve essere costante almeno per un determinato intervallo di tempo.

Le variabili di stato soddisfano l'equazione:

$$P V = n R T$$

Le Trasformazioni Termodinamiche

Quando un sistema passa da uno stato termodinamico **A** ad uno stato termodinamico **B** si ha una trasformazione termodinamica. Gli stati termodinamici e le trasformazioni possono essere rappresentate in un diagramma **Pressione-Volume** (piano di Clapeyron). Gli stati termodinamici sono rappresentati da **PUNTI** le trasformazioni da **LINEE**.



Le Trasformazioni Termodinamiche

La trasformazione deve avvenire in modo estremamente lento (trasformazione quasi statica) di modo che in ogni stadio intermedio le variabili termodinamiche siano sempre perfettamente determinate. In tal caso è possibile ripercorrere la trasformazione al contrario: trasformazione **REVERSIBILE**.

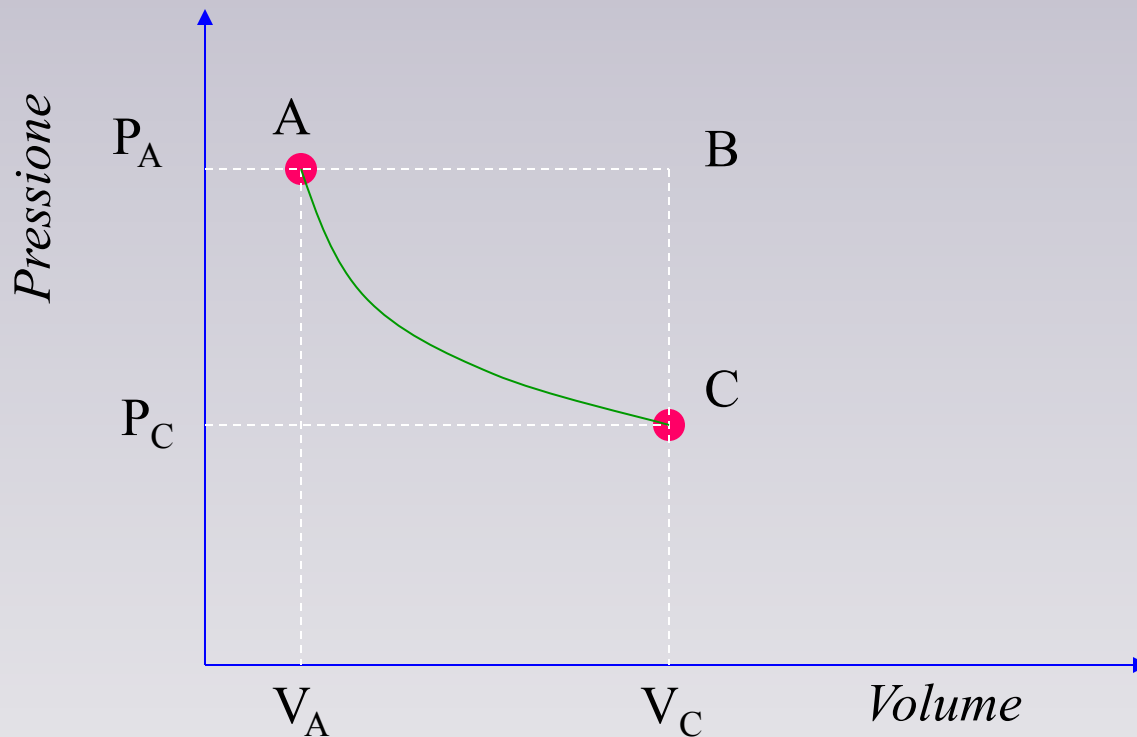
La presenza di attriti, o le trasformazioni repentine, non permettono di conoscere gli stati intermedi: compaiono moti turbolenti e la trasformazione si dice **IRREVERSIBILE**.

Le trasformazioni termodinamiche da A a B sono infinite perché infiniti sono i percorsi che collegano A e B nel piano P-V.

Tra tutte le trasformazioni reversibili ve ne sono alcune particolarmente importanti: **Trasf. ISOTERMA, Trasf. ISOBARA, Trasf. ISOCORA, Trasf. ADIABATICA**.

Osservazioni sul Diagramma P-V

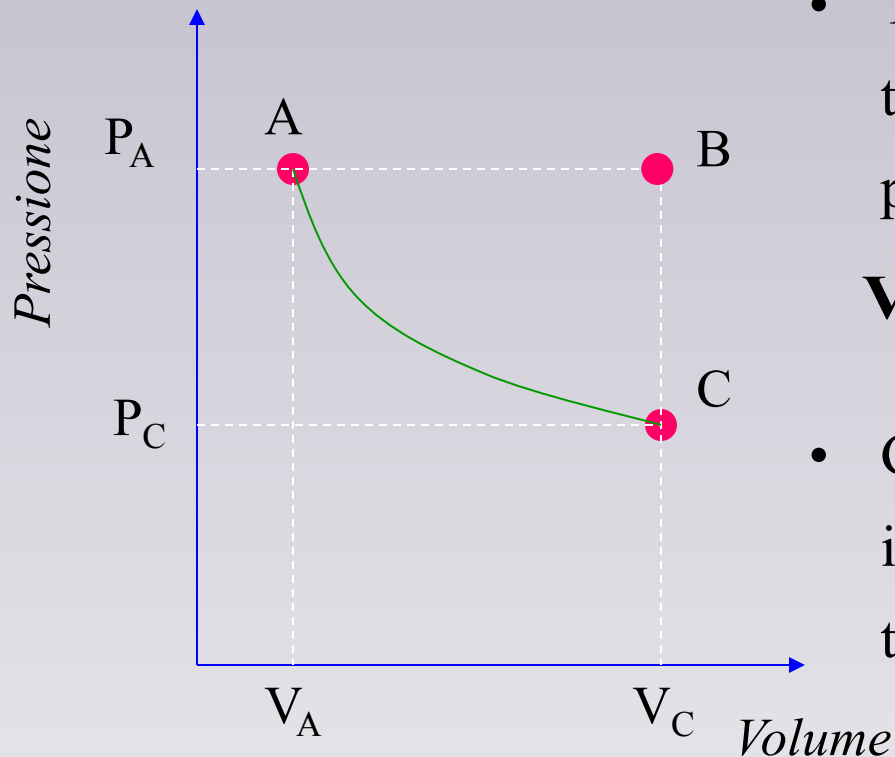
Nel diagramma **P-V** non è rappresentata la temperatura del sistema, essa si calcola facilmente conoscendo **P**, **V**, **n** moli dall'equazione di stato dei gas perfetti **PV = nRT**.



Osservazioni sul Diagramma P-V

Tra due stati alla stessa pressione ha temperatura maggiore quello con volume maggiore.

$$P_A = P_B \text{ e } V_A < V_B \rightarrow T_A < T_B$$



- Tra due stati allo stesso volume ha temperatura maggiore quello con pressione maggiore:

$$V_C = V_B \text{ e } P_C < P_B \rightarrow T_C < T_B$$

- Gli stati appartenenti alla stessa isoterma hanno tutti la stessa temperatura.

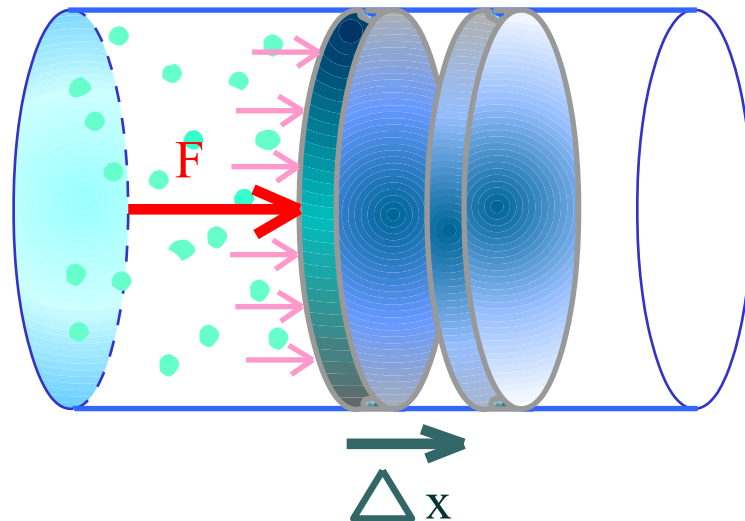
Lavoro di una trasformazione termodinamica

Scopo: calcolare il lavoro fatto da un gas durante una fase di espansione.

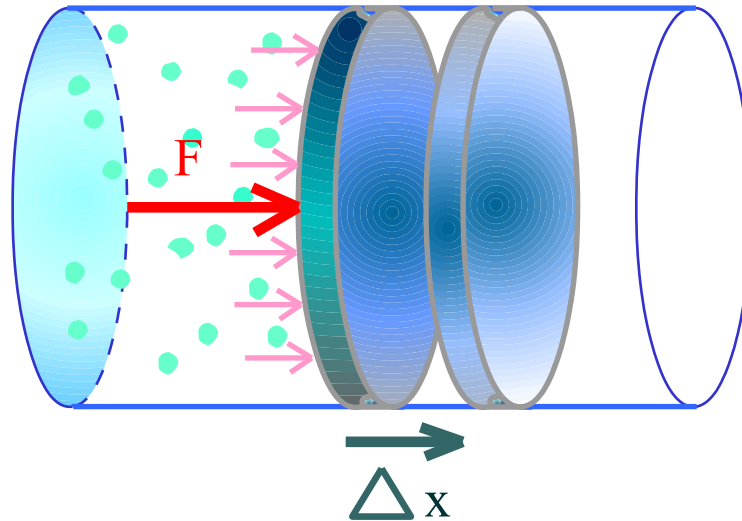
(viceversa il lavoro che l'ambiente compie sul gas in fase di compressione)

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

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



Lavoro di una trasformazione termodinamica



- Il gas esercita una pressione P su tutte le pareti del recipiente determinando sul pistone una forza $F = P \cdot A$.
- Considerando un'espansione elementare Δx del pistone il gas compie il lavoro elementare:

$$\Delta W = \mathbf{F} \cdot \Delta \mathbf{x} = F \Delta x \cos 0 = F \Delta x = P A \Delta x = P \Delta V$$

Lavoro di una trasformazione termodinamica

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

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

- Se il gas si espande:

$$\Delta V = V_f - V_i > 0 \quad \rightarrow \quad \Delta W = P \cdot \Delta V > 0$$

il gas compie lavoro sull'ambiente.

- Se il gas viene compresso:

$$\Delta V = V_f - V_i < 0 \quad \rightarrow \quad \Delta W = P \cdot \Delta V < 0$$

l'ambiente compie lavoro sul gas.

Trasformazione Isobara

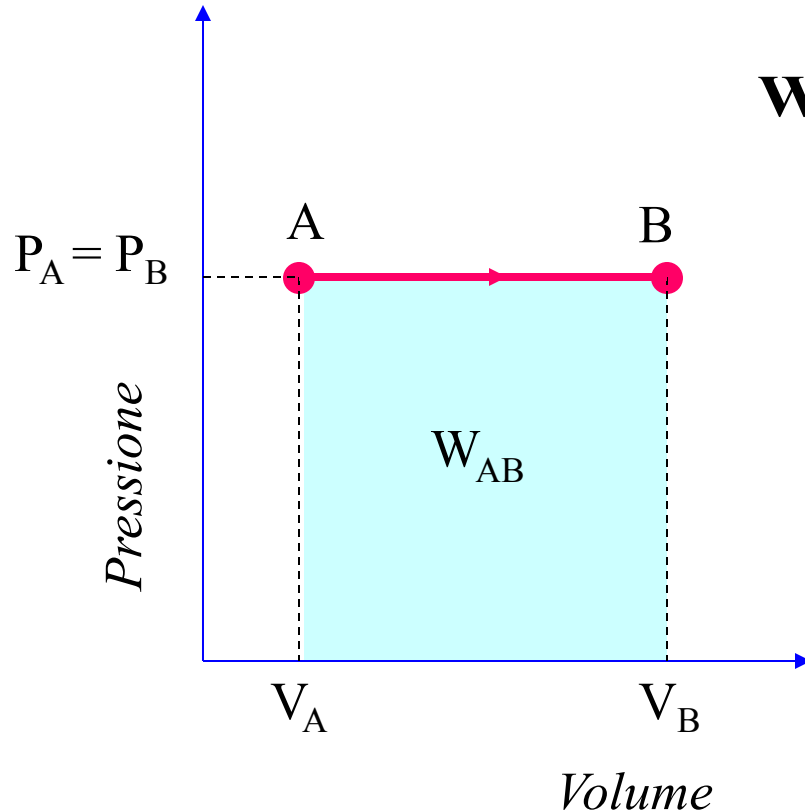
E' una trasformazione termodinamica che avviene a pressione costante.

Il lavoro della trasformazione è:

$$W_{AB} = \sum P \Delta V = P \sum \Delta V = P(V_B - V_A)$$

E per l'equazione di stato anche:

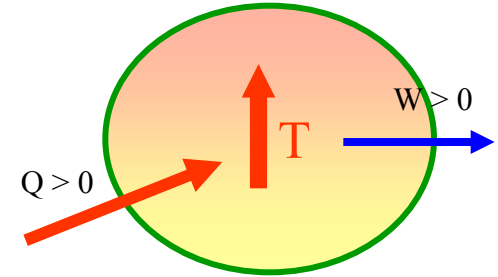
$$W_{AB} = nR(T_B - T_A)$$



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

Trasformazione Isobara

Applicando il 1° principio della termodinamica



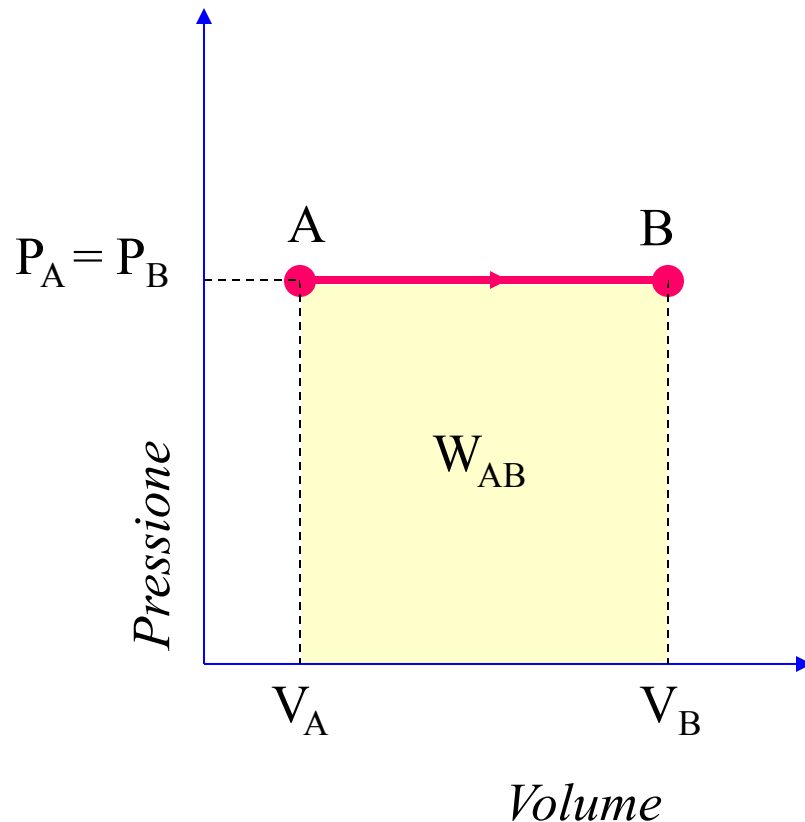
Espansione Isobara

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

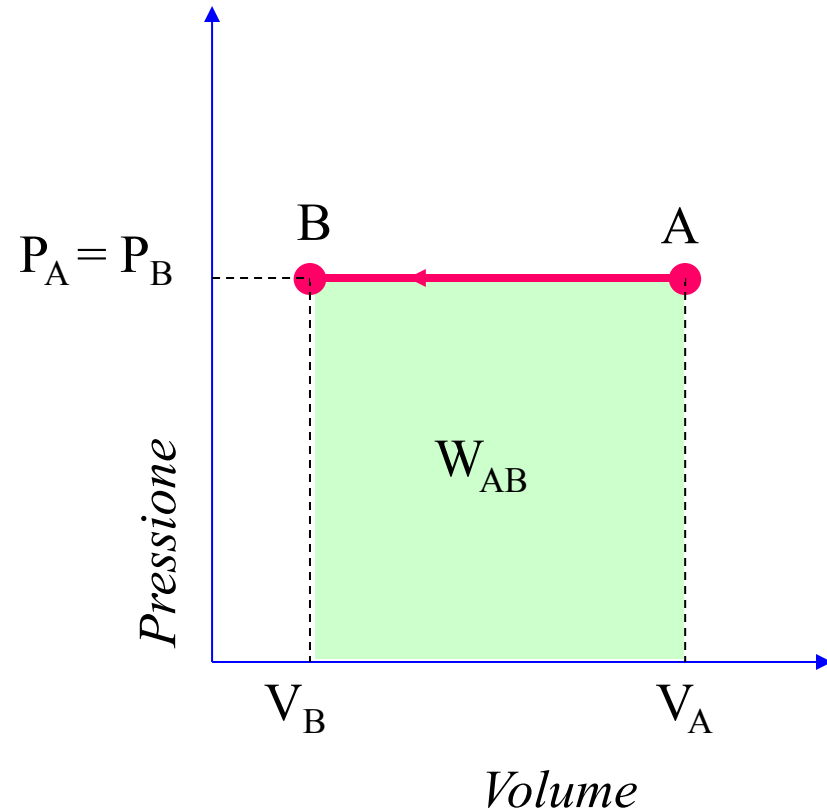
$W > 0$ espansione, $\Delta U > 0$ la temperatura di B è maggiore di A

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

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



Trasformazione Isobara



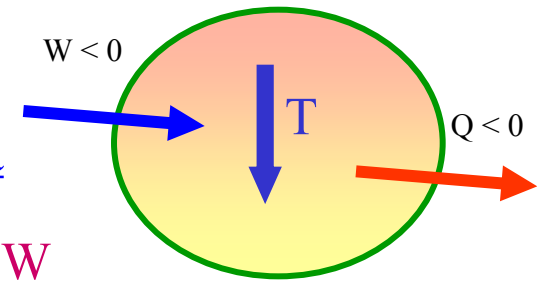
Compressione Isobara

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

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

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

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



Trasformazione Isoterma

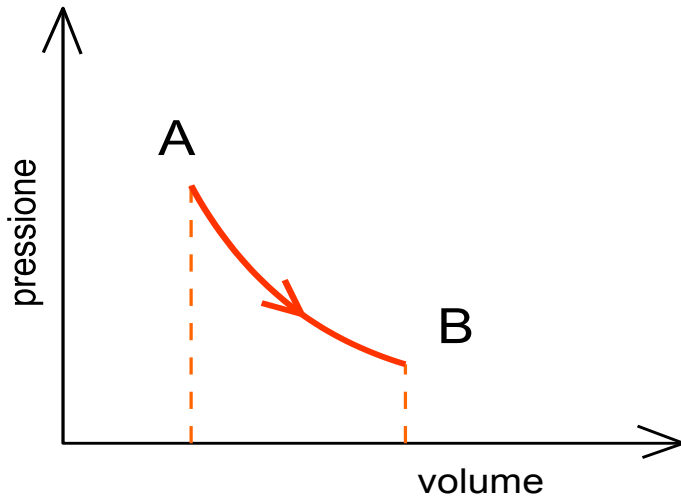
E' una trasformazione termodinamica che avviene a temperatura costante.

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

Il diagramma PV è un ramo di iperbole equilatera.

Il lavoro della trasformazione è:

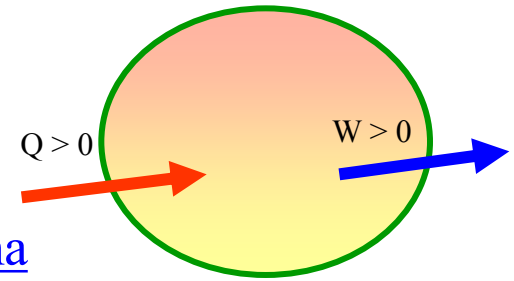
$$W_{AB} = nRT \ln \frac{V_B}{V_A} = nRT \ln \frac{P_A}{P_B}$$



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

Trasformazione Isoterma

Applicando il 1° principio della termodinamica



Espansione Isoterma

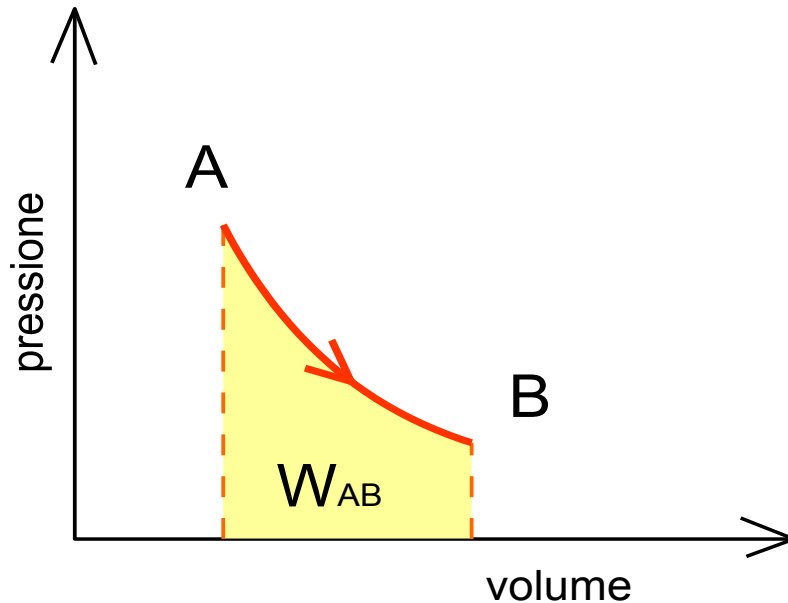
$$\Delta U = U_B - U_A = Q - W = 0 \rightarrow Q = W$$

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

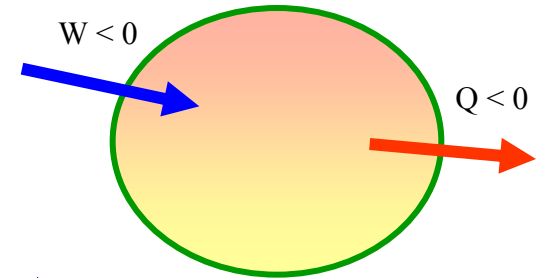
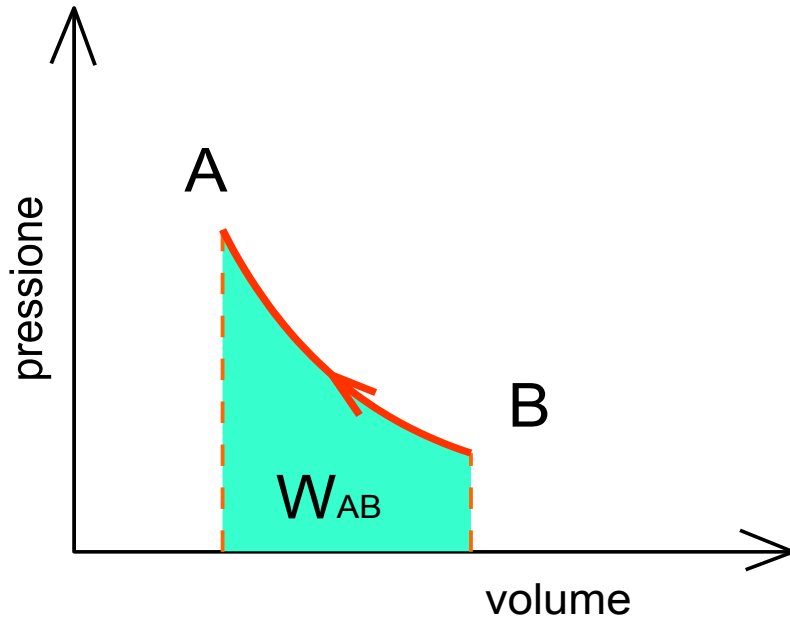
$W > 0$ espansione

$$Q = W > 0$$

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



Trasformazione Isoterma



Compressione Isoterma

$$\Delta U = U_B - U_A = 0 \rightarrow Q = W$$

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

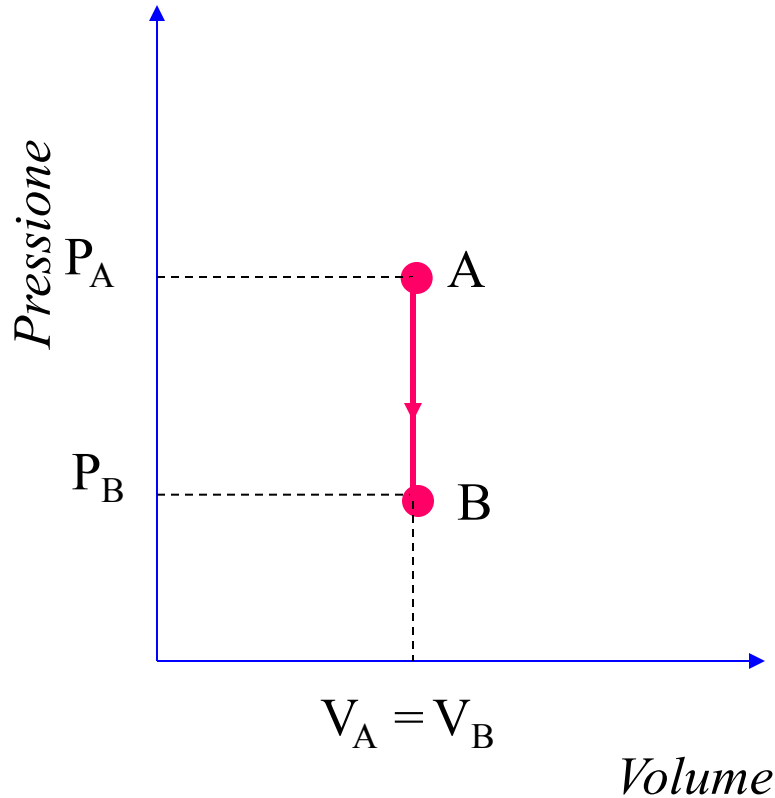
$W < 0$ compressione

$$Q = W < 0$$

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

Trasformazione Isocora

E' una trasformazione termodinamica che avviene a Volume costante

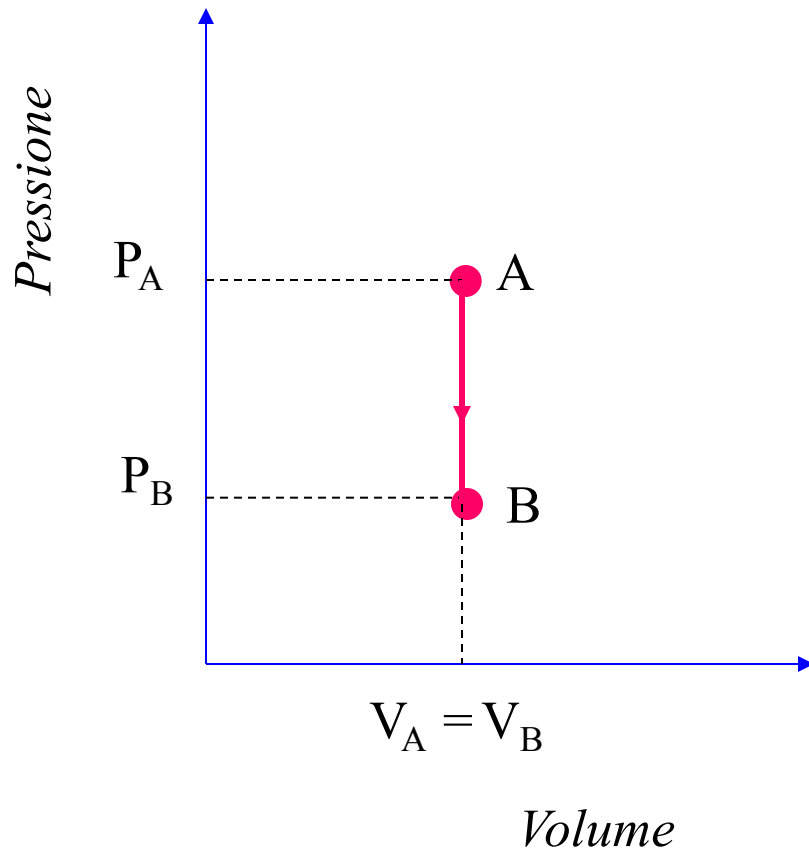
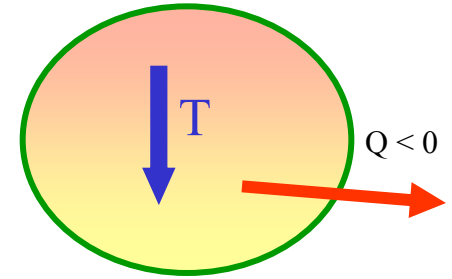


Il lavoro della trasformazione è sempre ZERO

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

Trasformazione Isocora

Applicando il 1° principio della termodinamica



Diminuzione della Pressione

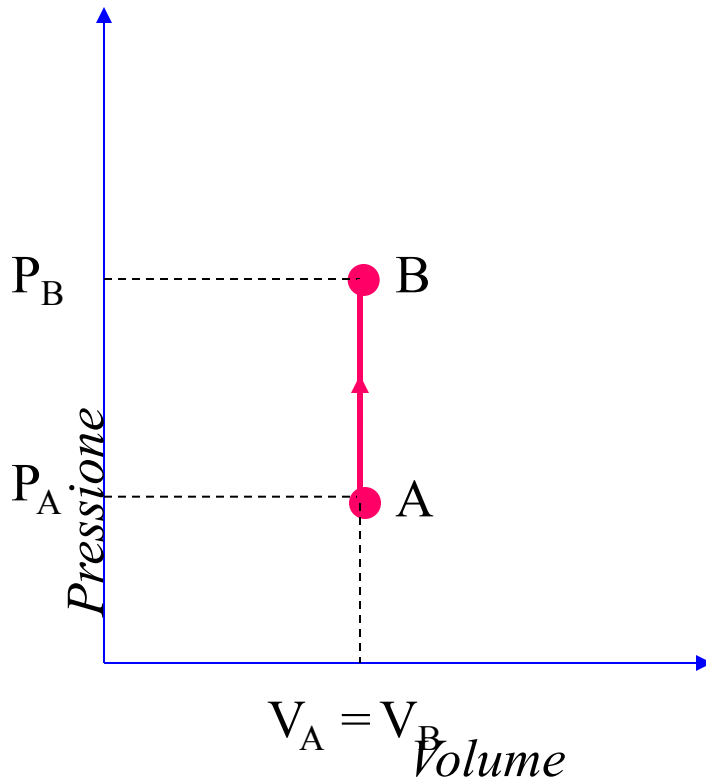
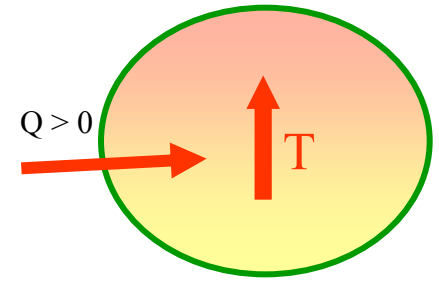
$$\Delta U = U_B - U_A = Q - W$$

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

$$Q = \Delta U < 0$$

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

Trasformazione Isocora



Aumento della Pressione

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

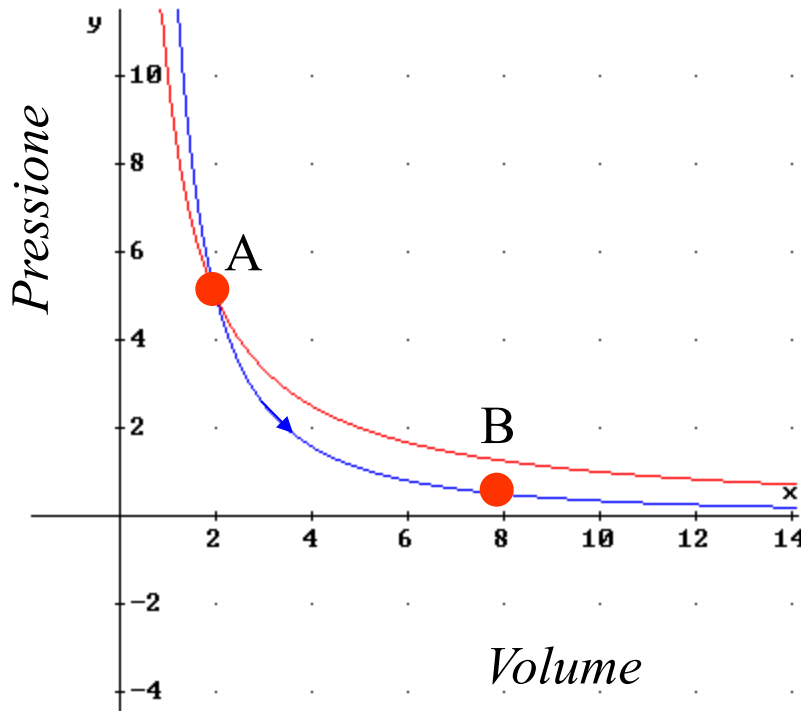
$W = 0$ nessuna variazione di volume,
 $\Delta U > 0$ la temperatura di B è
maggiore di quella di A, quindi:

$$Q = \Delta U > 0$$

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

Trasformazione Adiabatica

E' una trasformazione termodinamica che avviene senza che vi sia scambio di calore con l'esterno.



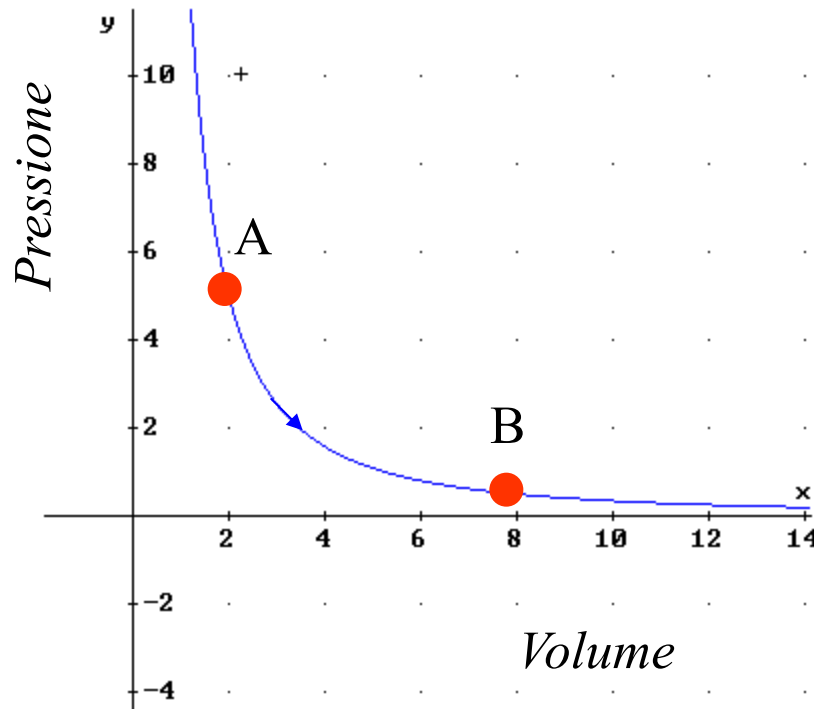
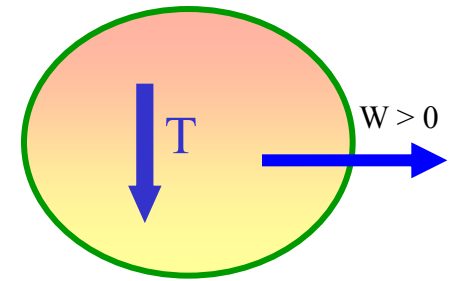
Ciò si ottiene isolando termicamente il gas dall'esterno:
termos, contenitore polistirolo vaschetta gelato.

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

Motori diesel

Trasformazione Adiabatica

Applicando il 1° principio della termodinamica



Espansione Adiabatica

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

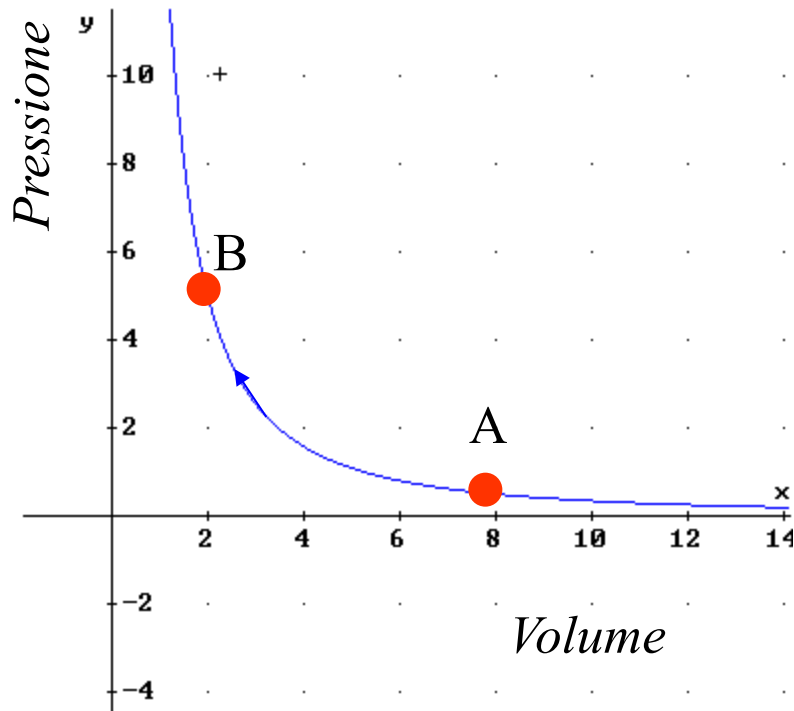
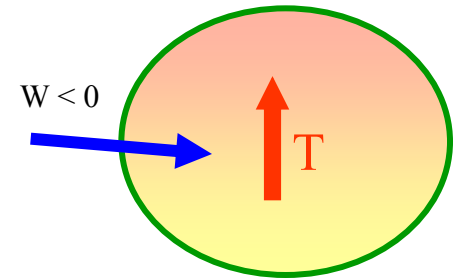
$Q = 0$ non c'è scambio di calore

$W > 0$ espansione

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

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

Trasformazione Adiabatica



Compressione Adiabatica

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

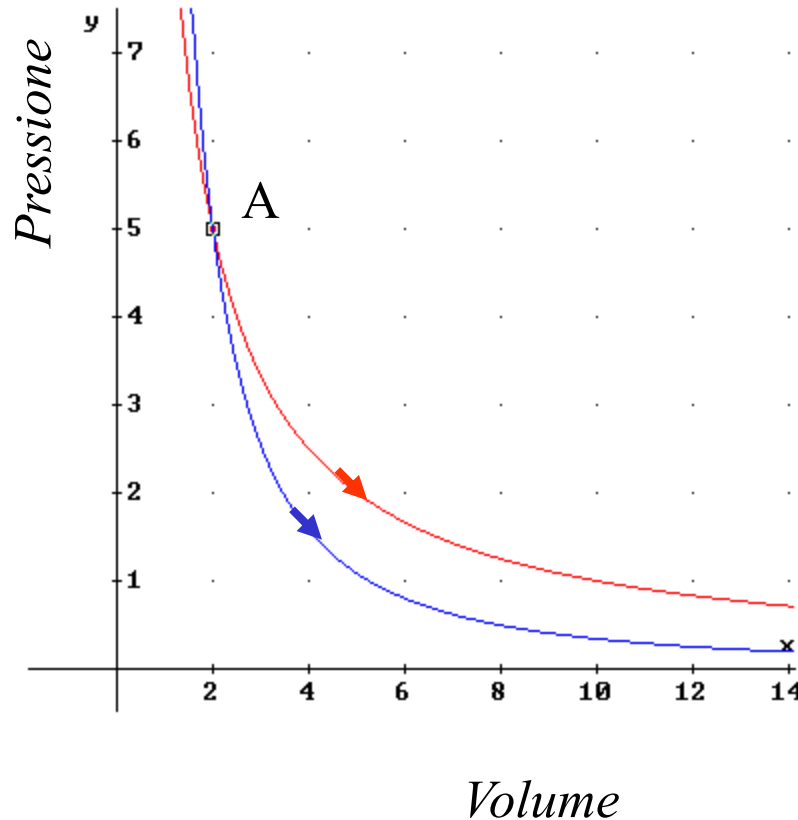
$$Q = 0 \quad W < 0 \quad \text{compressione}$$

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

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

Motore Diesel

Trasformazione Adiabatica



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

L'equazione dell'adiabatica è dovuta a Poisson :

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

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

Gas monoatomici $\gamma = 5/3$

Gas biatomici $\gamma = 7/5$

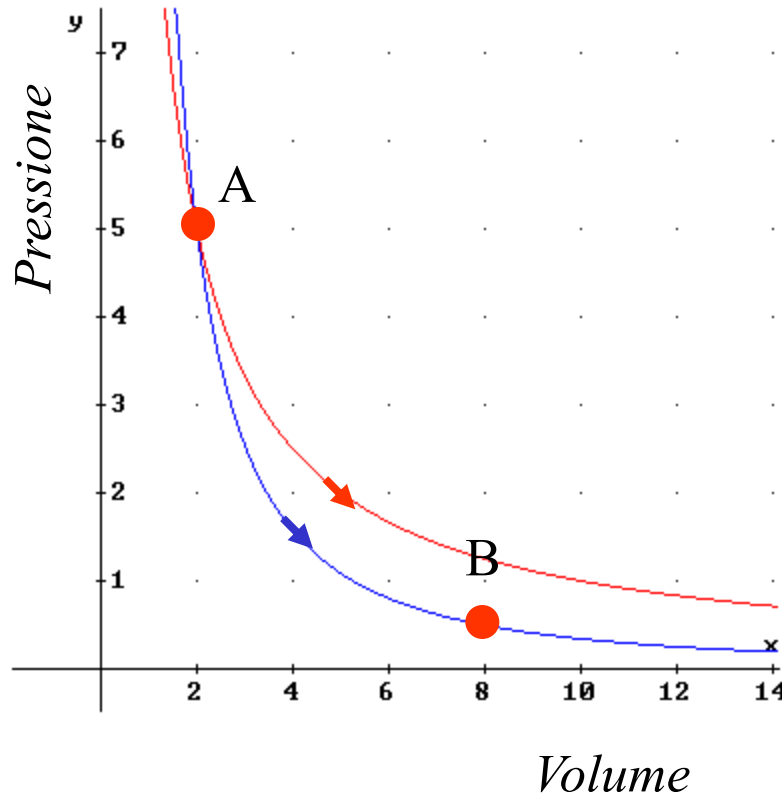
Trasformazione Adiabatica

Il lavoro della trasformazione è dato da:

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

Altre espressioni dell'equazione dell'adiabatica:

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

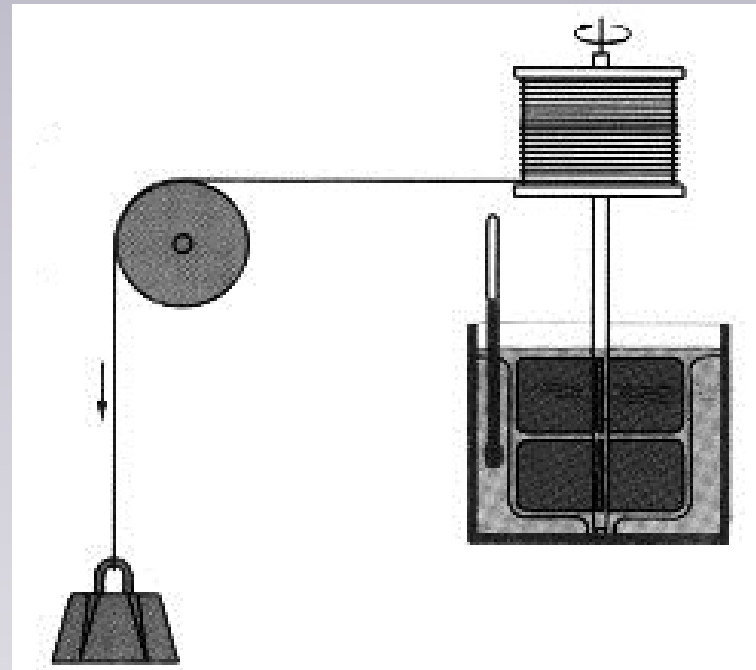


Sostanza	c_v	c_p
<i>gas monoatomici</i>		
elio	12,47	20,08
argo	12,47	20,82
<i>gas biatomici</i>		
idrogeno	20,42	28,75
ossigeno	20,76	29,09
azoto	20,36	28,50
monossido d'azoto	20,88	29,23
<i>gas poliatomici</i>		
anidride carbonica	28,46	39,96
ammoniaca	27,84	36,81

Valori sperimentali dei Calori specifici di alcuni gas espressi in $J/(mol \cdot K)$

Equivalente meccanico del calore

Il peso scendendo fa girare le palette immerse in un recipiente pieno di acqua. La temperatura dell'acqua aumenta a causa dell'attrito. Paragonando il lavoro eseguito dalla discesa del peso con l'aumento di temperatura dell'acqua, Joule ricavò il valore dell'equivalente meccanico del calore.

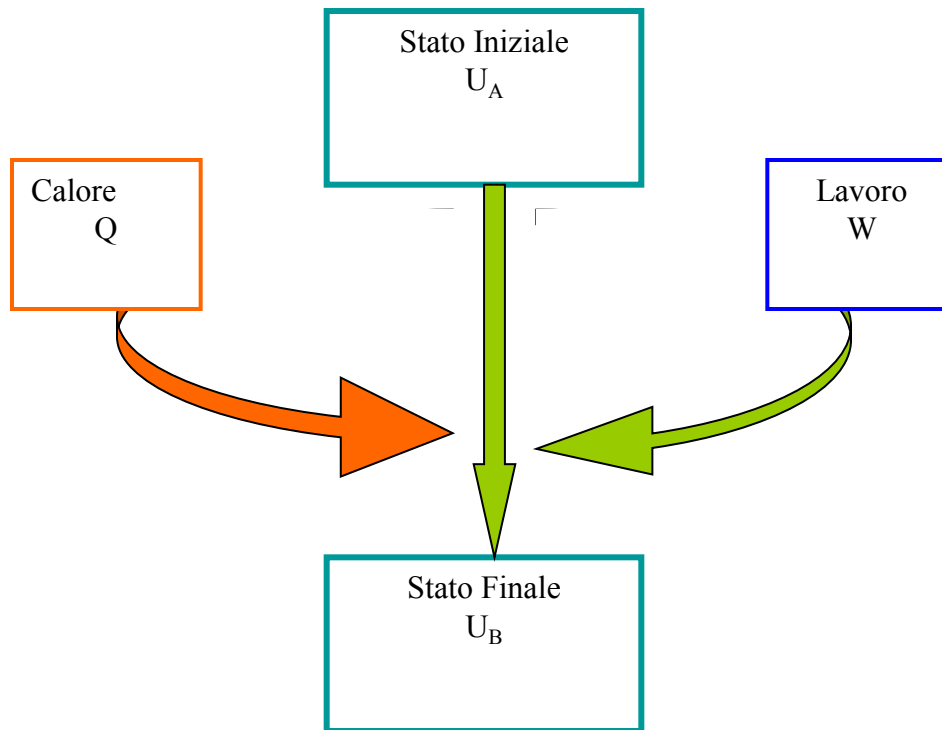


Il Principio della termodinamica

Il primo principio della termodinamica esprime ciò che si conserva:

- ogni forma di energia può trasformarsi in un'altra forma di energia, ma l'energia totale rimane costante.

$$U_B = U_A + Q + (-W)$$



$$U_B = U_A + Q + (-W)$$

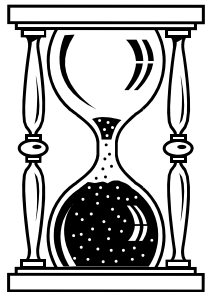
Il primo principio non dice nulla sul verso secondo cui una trasformazione avviene.

La natura fissa un verso alle trasformazioni:

- un gelato, fuori dal frigo, si scioglie



- il caffè bollente si raffredda,
- Mettendo a contatto due corpi, uno caldo e l'altro freddo, il calore fluisce sempre dal corpo caldo al freddo.



- Il tempo scorre sempre in avanti

L'energia meccanica e il lavoro si possono trasformare completamente in energia termica;

- la trasformazione inversa di energia termica in lavoro può essere ottenuta soltanto mediante una macchina



Questa limitazione sembra essere una legge della natura ed è espressa in diversi modi dal secondo principio della termodinamica.

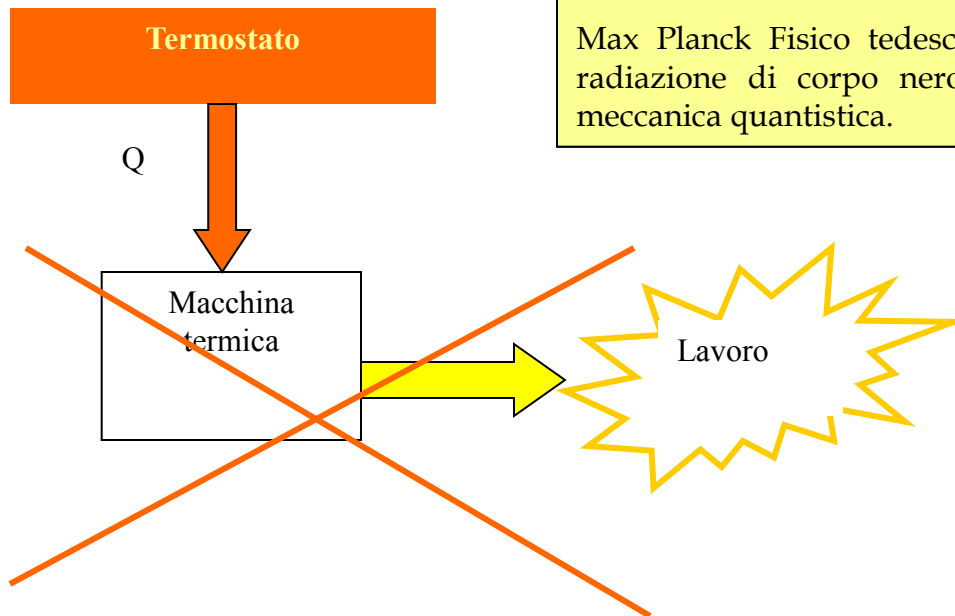
Il principio della termodinamica

(enunciato di Kelvin Planck).

E' impossibile che una macchina operante in ciclo produca come solo effetto quello di sottrarre calore a un termostato e produrre una quantità equivalente di lavoro .

Lord Kelvin - Thomson William fisico inglese 1824 - 1907. A 10 anni fu ammesso all'università di Glasgow. Si occupò principalmente di termodinamica e di elettromagnetismo

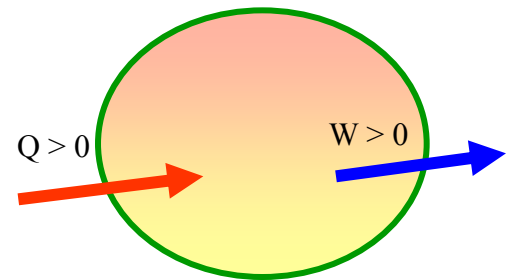
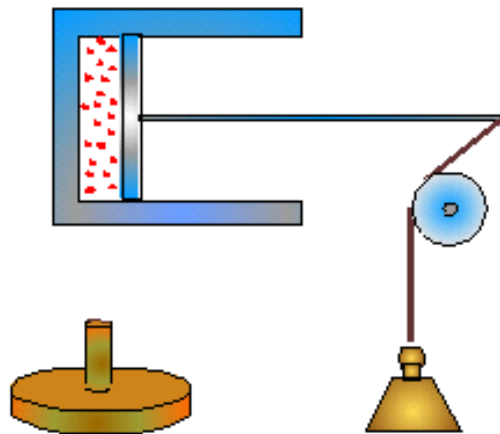
Max Planck Fisico tedesco 1858 - 1947. I suoi studi sulla radiazione di corpo nero sono all'origine della moderna meccanica quantistica.



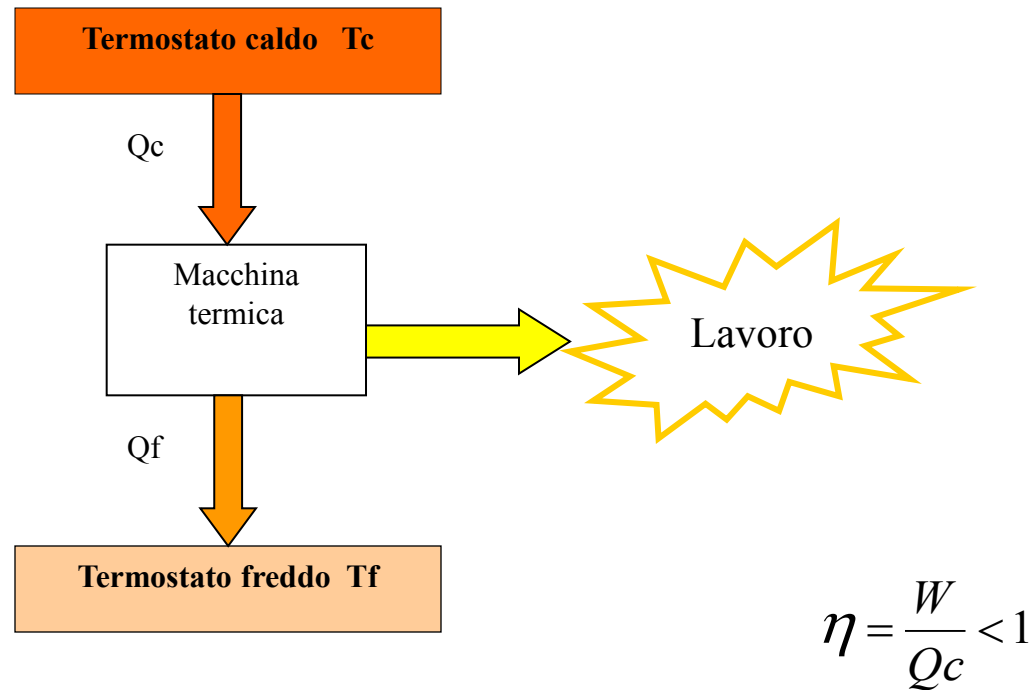
Attenzione: il secondo principio non dice che è impossibile trasformare completamente il calore in lavoro, *infatti questa trasformazione avviene in ogni espansione isoterma come nel dispositivo in figura,*

ma che è impossibile trasformare completamente il calore in lavoro in modo continuo (ciclico)

Clicca sull'immagine



Il modo in cui funziona una macchina termica è indicato nello schema seguente:

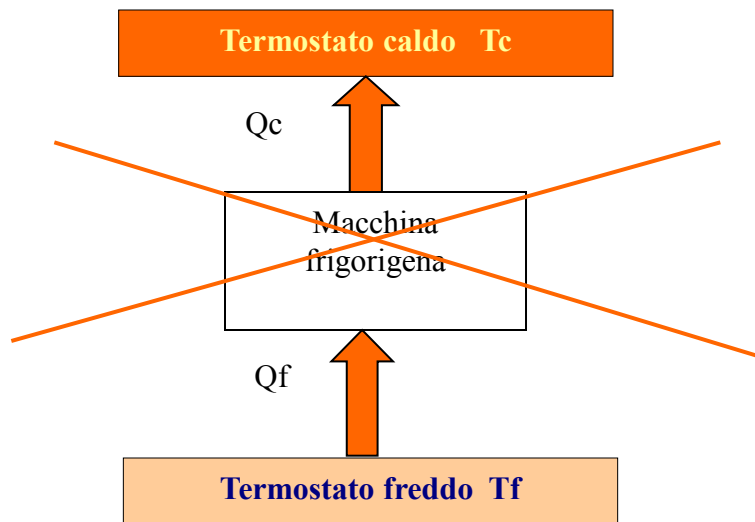


Quindi, il rendimento di una macchina termica non può mai essere = 1

Il principio della termodinamica

(Enunciato di Clausius)

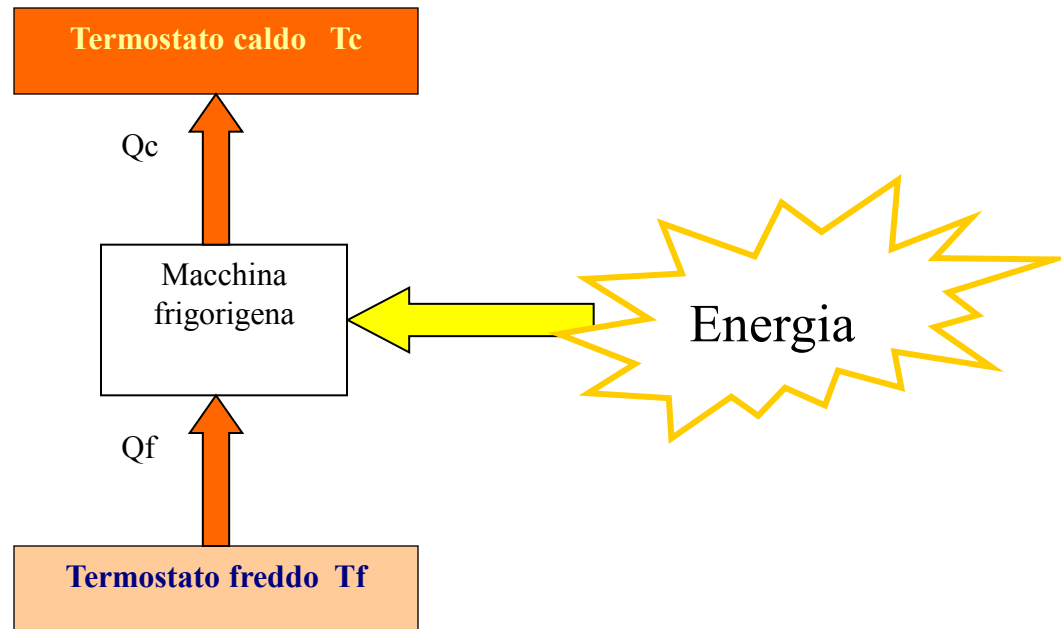
E' impossibile che una macchina frigorigena operante in un ciclo produca come solo effetto quello di trasferire in modo continuo calore da un corpo più freddo a un corpo più caldo.



Clausius Rudolph Julius. Fisico tedesco Koslin
1822 – Bonn 1888

Si occupò principalmente di termodinamica,
formulò il II principio della termodinamica e
introdusse il concetto di entropia.

La macchina frigorigena è una macchina che toglie calore a un corpo freddo e lo cede a un corpo più caldo utilizzando energia.



Coefficiente di effetto frigorigeno
generalmente $\varepsilon = 5$ o 6

$$\varepsilon = \frac{Q_f}{W} \leq -\frac{T_f}{T_c - T_f}$$

Ciclo di Carnot

Sadi Carnot Parigi 1796 – 1832. Figlio di Lazare Carnot (teorema di trigonometria)

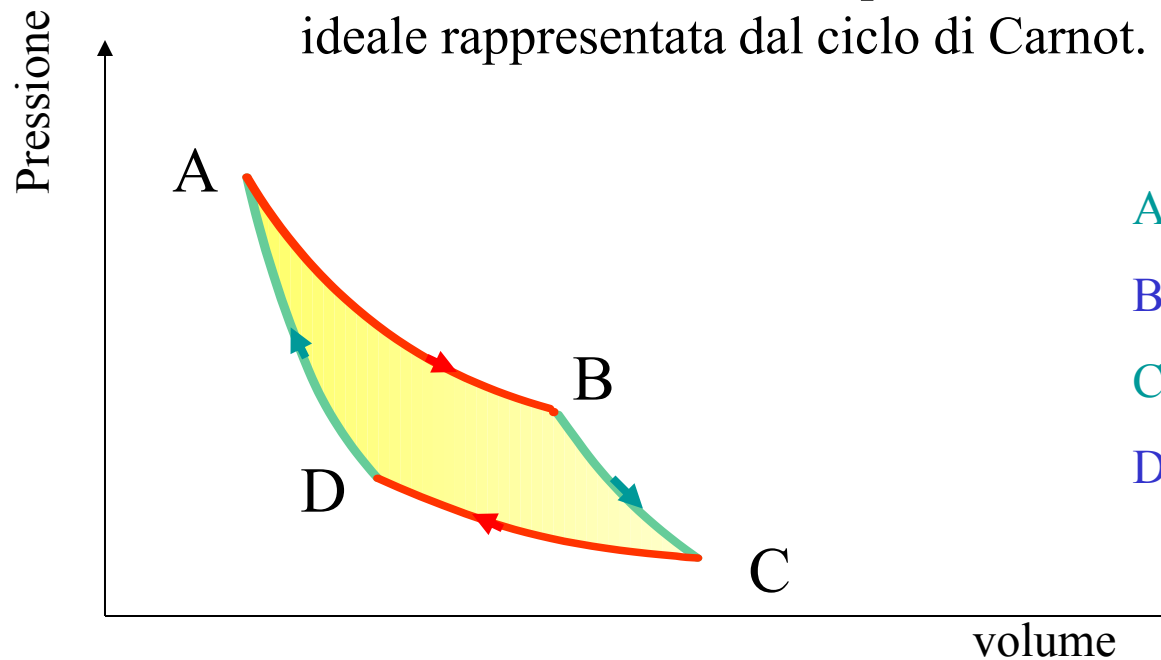
Ingegnere interessato al miglioramento delle macchine a vapore, ne studiò il rendimento massimo descrivendo un ciclo ideale per le macchine termiche.

Sembra dunque che il fatto che una macchina non sia dovuta solo a limitazioni tecniche della macchina,

la limitazione principale sembra essere dovuta proprio alla natura.

$$\eta = \frac{W}{Q_c} < 1$$

Per capire il limite teorico del rendimento di una macchina studiamo il comportamento di una macchina ideale rappresentata dal ciclo di Carnot.

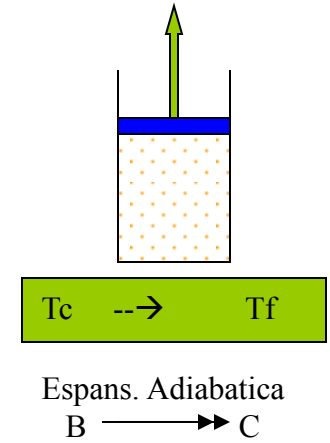
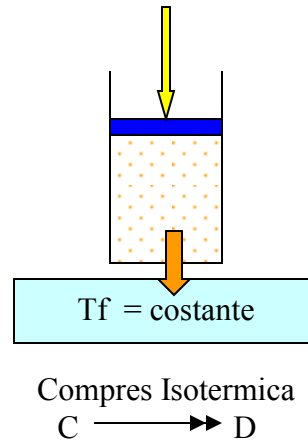
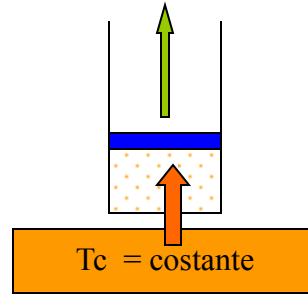
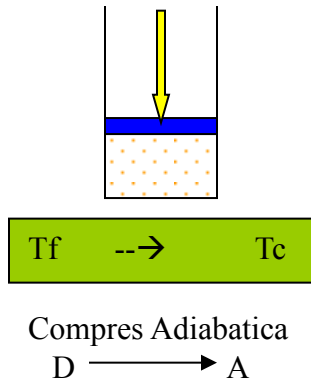
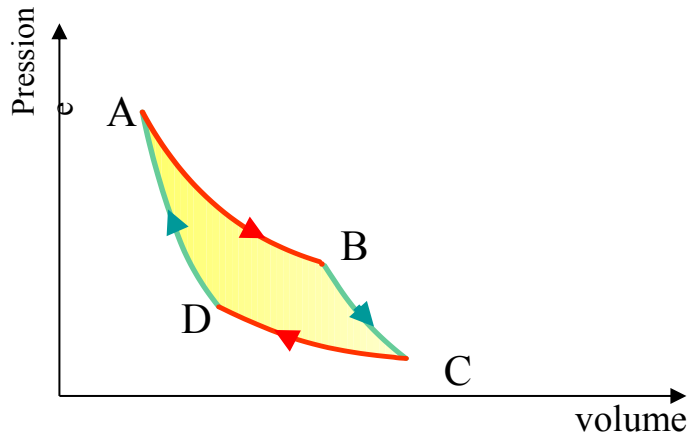


A – B isoterma

B – C adiabatica

C – D isoterma

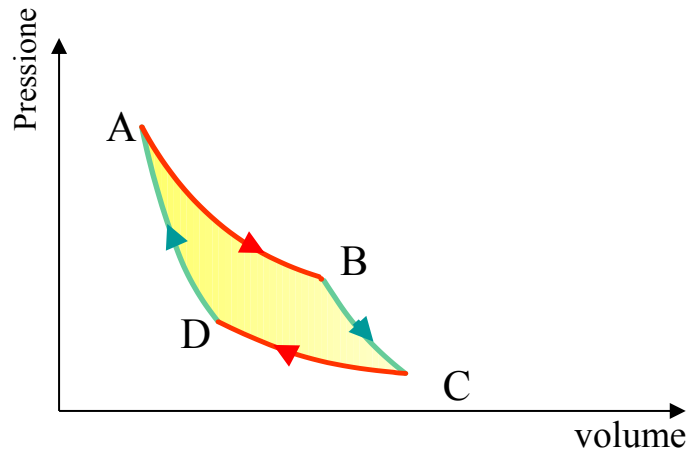
D – A adiabatica



Il ciclo di Carnot



Ciclo di Carnot - Calcolo del Lavoro



Trasformazione A \rightarrow B Espansione Isotermica

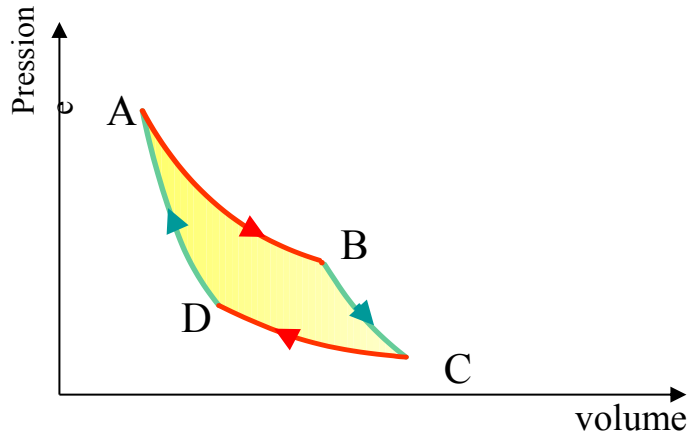
$$T_A = T_B \Rightarrow U_A = U_B \Rightarrow \Delta U = U_B - U_A = 0$$

allora

$$\Delta U = Q_c - W_{AB} \Rightarrow \boxed{Q_c = W_{AB}} \quad \text{con } W_{AB} > 0, Q_c > 0$$

nel tratto A \rightarrow B Tutto il calore si trasforma in lavoro

Ciclo di Carnot - Calcolo del Lavoro



Trasformazione B → C Espansione Adiabatica

$Q = 0 \Rightarrow$ allora

$$\Delta U = Q_c - W_{BC} \Rightarrow \Delta U = -W_{BC} \Rightarrow U_c - U_B + W_{BC} = 0$$

$$\Rightarrow W_{BC} = U_B - U_c > 0$$

Osserviamo che $U_B - U_c > 0 \Rightarrow U_B > U_c \Rightarrow T_B > T_c$

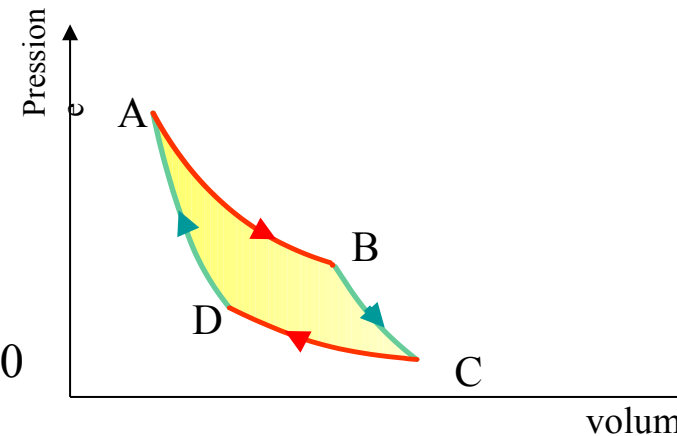
nel tratto $B \rightarrow C$ Il gas compie lavoro a spese dell'energia interna e si raffredda

Trasformazione C → D Compressione Isotermica

$$T_C = T_D \Rightarrow U_C = U_D \Rightarrow \Delta U = U_D - U_C = 0$$

$$\text{allora } \Delta U = Q'_f - W_{CD} \Rightarrow Q'_f = W_{CD}$$

$$\text{con } W_{CD} < 0, Q'_f < 0 \quad \text{ponendo } Q_f = -Q'_f > 0$$



avremo che

$$W_{CD} = -Q_f$$

nel tratto C → D

Il lavoro che il gas riceve dall'ambiente si trasforma in calore che viene ceduto all'ambiente

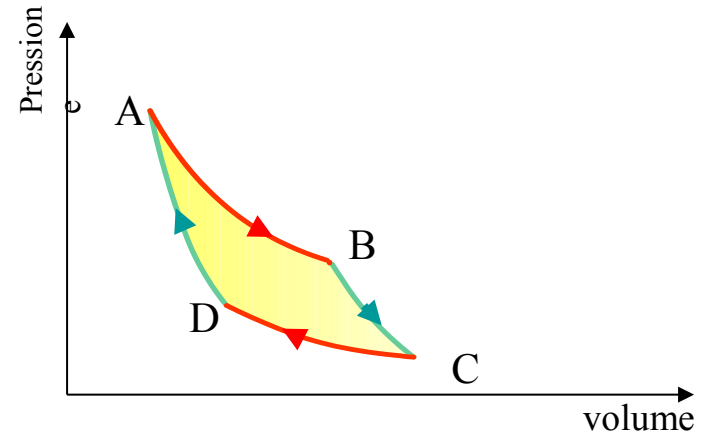
Trasformazione D → A

Compressione Adiabatica

$$Q = 0 \Rightarrow \text{allora}$$

$$\Delta U = Q - W_{DA} \Rightarrow \Delta U = -W_{DA} \Rightarrow$$

$$U_A - U_D + W_{DA} = 0 \Rightarrow W_{DA} = U_D - U_A < 0$$

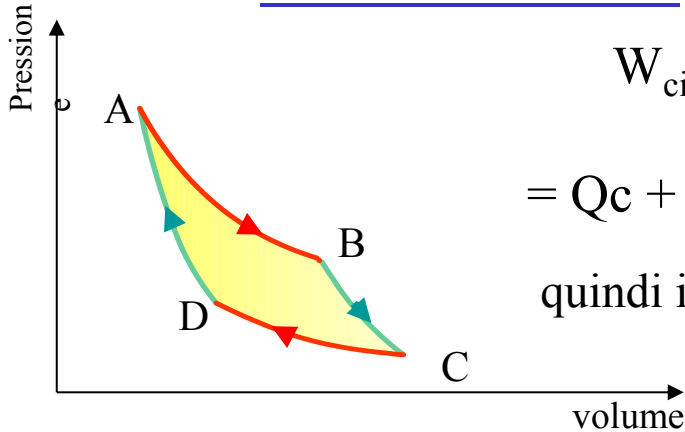


Osserviamo che $U_D - U_A < 0 \Rightarrow U_A > U_D \Rightarrow T_A > T_D$

nel tratto D → A

Il lavoro che l'ambiente compie sul gas produce aumento dell'energia interna e il gas si riscalda e ritorna allo stato iniziale A

Lavoro del ciclo



$$W_{\text{ciclo}} = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} =$$

$$= Q_c + U_B - U_c - Q_f + U_D - U_A = Q_c - Q_f$$

quindi il rendimento della macchina è:

$$\eta = \frac{W_{\text{ciclo}}}{Q_c} = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} < 1$$

e tenendo conto che

$$\frac{Q_f}{Q_c} = \frac{T_f}{T_c}$$

il rendimento della macchina di Carnot,
“Rendimento di Carnot” è :

$$\eta_c = 1 - \frac{T_f}{T_c} = \frac{T_c - T_f}{T_c} < 1$$

Quindi il rendimento dipende soltanto dalle temperature dei due termostati

Si dice “rendimento del secondo principio” di una macchina reale

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{\text{Rendimento reale}}{\text{Rendimento di Carnot}}$$