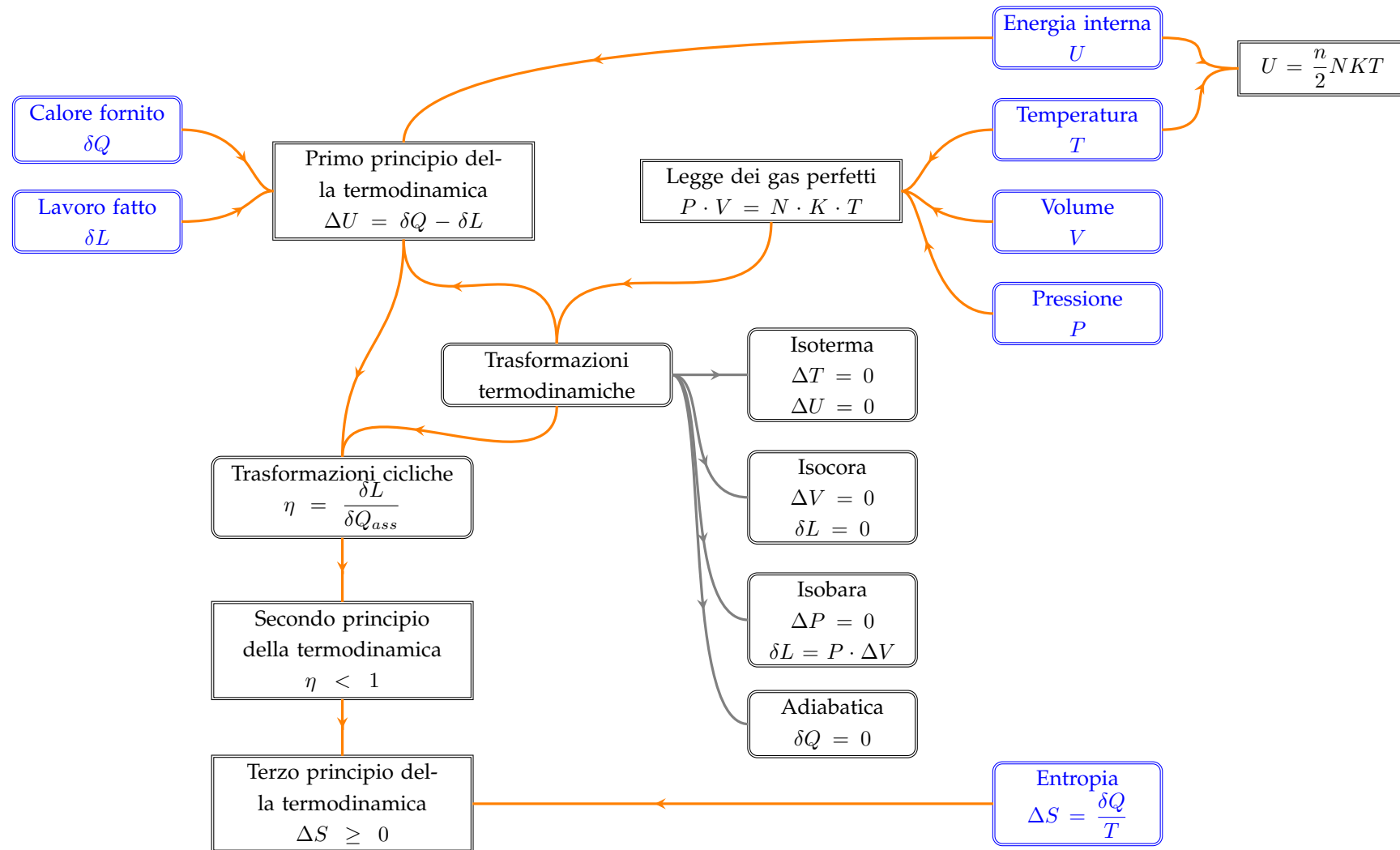


Parte II

Termodinamica

Mappe di termodinamica

Scheda 10



11.1 Videolezione

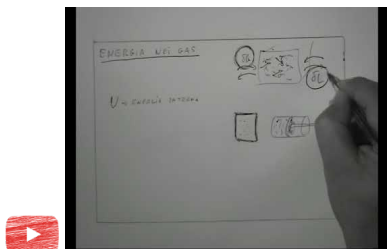


Fig. 11.1: Guarda il video youtu.be/Fg02Md0-WIY

11.2 L'energia interna di un gas

Un gas è fatto di molecole che si muovono, e le molecole hanno massa. Questo vuol dire che le molecole di ogni gas hanno energia cinetica. La somma delle energie cinetiche di tutte le molecole del gas la chiamiamo energia interna del gas e la indichiamo con la lettera U

$$U = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m_i V_i^2$$

Visto che la temperatura è un indice dell'energia cinetica media delle molecole, l'energia interna del gas è di conseguenza direttamente legata alla temperatura del gas. per cui se cambia l'energia interna del gas, di conseguenza cambia la temperatura del gas

$$\Delta U \longleftrightarrow \Delta T$$

11.3 Principio zero

Un principio fondamentale della termodinamica è che il calore si muove sempre dagli oggetti più caldi verso gli oggetti più freddi. Per questo motivo, se un gas è più caldo del suo contenitore, gli cederà calore; se è più freddo riceverà calore da esso.

11.4 Il lavoro fatto da un gas

Ogni gas preme sulle pareti del contenitore che lo contiene, cioè esercita su di esse una forza. Se le pareti si spostano, allora tale gas di conseguenza fa un lavoro. Se il gas aumenta il suo volume, ne consegue che il gas cede del lavoro al mondo esterno; se il gas diminuisce il suo volume, il gas riceve del lavoro dall'esterno.

$$\delta L \longleftrightarrow \Delta V$$

11.5 Il primo principio

Un gas può essere quindi pensato come un contenitore di energia interna. Un gas può però anche cedere o ricevere energia, sia sotto forma di lavoro che sotto forma di calore. Se il gas riceve energia, la sua energia interna aumenterà, mentre se il gas cede energia la sua energia interna diminuirà.

Definiamo la grandezza δQ come *il calore che entra nel gas*. Se il calore uscisse dal gas δQ avrebbe un valore negativo.

Definiamo la grandezza δL come *il lavoro che esce dal gas*. Se il lavoro entrasse nel gas δL avrebbe un valore negativo.

Detto questo possiamo affermare il primo principio della termodinamica

$$\Delta U = \delta Q - \delta L$$

che possiamo leggere come: *La variazione dell'energia interna di un gas è uguale a tutto il calore che entra meno tutto il lavoro che esce¹*. Questa formula comunque altro non è se non la legge di conservazione dell'energia applicata ad una trasformazione termodinamica di un gas.

¹ δQ e δL sono stati scritti con la delta minuscola per un motivo preciso che per il momento è fuori dagli scopi di questa scheda

12.1 La legge dei gas perfetti

Consideriamo un gas, per esempio l'aria contenuta in una stanza chiusa. Quali grandezze fisiche dovrò utilizzare per definire lo stato fisico in cui si trova quel gas? Cominciamo a considerare le seguenti quattro:

- il volume V
- la pressione P
- la temperatura T
- il numero di molecole N

L'insieme dei valori di queste quattro grandezze definisce lo stato fisico in cui si trova quel gas. L'esperienza quotidiana ci dice che se facciamo variare una di queste grandezze, automaticamente una o più di una delle altre cambia di conseguenza. La legge fisica che lega insieme le quattro variabili dei gas sopra citate è la legge dei gas perfetti

$$P \cdot V = N \cdot K \cdot T$$

dove $K = 1,3806488(13) \cdot 10^{-23} \frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin}}$ è la costante di Boltzmann.

Questa si chiama legge dei gas *perfetti* in quanto vale per quei gas fatti di particelle puntiformi che non hanno alcuna interazione tra di loro. I gas reali non sono certo così fatti, ma nella maggior parte dei casi ci si avvicinano tanto da poter essere considerati perfetti.

La stessa legge è spesso espressa in termini di numero di moli n e non di numero di molecole N , per cui

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

dove, indicato con N_A il numero di Avogadro, il numero di Molecole è $N = n \cdot N_A$ e la costante dei gas è $R = K \cdot N_A$

12.2 Lo stato di un gas

Una volta fissato il numero di molecole di cui è composto il gas che stiamo studiando, il suo stato è identificato dalle restanti tre: volume, pressione e temperatura. Definiti pressione e volume si può dedurre il valore della temperatura. Per rappresentare lo stato in cui si trova un gas utilizziamo il piano di Clapeyron.

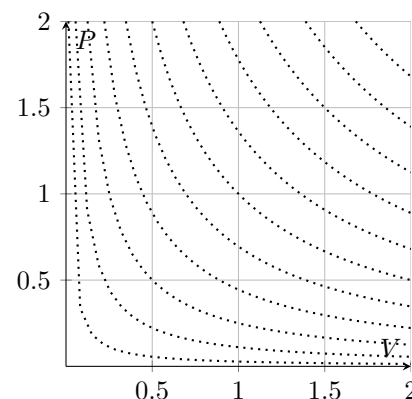


Fig. 12.1: il piano di Clapeyron

Esso è un diagramma cartesiano con i valori di pressione e volume sui due assi. Un punto all'interno del grafico definisce in modo univoco un valore di pressione e di volume, e quindi, per il nostro gas, anche di temperatura. In figura 12.1 è rappresentato il piano di Clapeyron; le linee puntinate all'interno del piano rappresentano stati nei quali il gas ha sempre la stessa temperatura. Tanto più la linea in questione è lontana dall'origine degli assi, tanto maggiore è la temperatura a cui corrisponde.

12.3 Trasformazioni termodinamiche

Si dice *trasformazione termodinamica* un qualunque cambiamento dei valori delle variabili del gas. Tale cambiamento corrisponde nel piano di Clapeyron in uno spostamento del punto che rappresenta lo stato del gas. Ogni trasformazione termodinamica è sempre causata da uno scambio di energia tra il gas ed il mondo esterno. Noi studieremo quattro tipi di trasformazioni: isocore, isobare, isoterme ed adiabatiche.

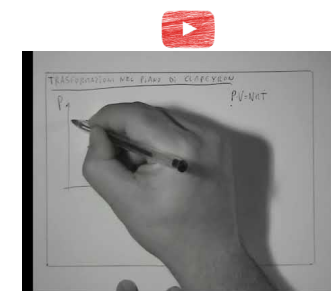


Fig. 12.2: Guarda il video youtu.be/aEPr-iXLHA

12.3.1 Isocore

Una *isocora* (mostrata in fig:12.3) è una trasformazione a volume costante.

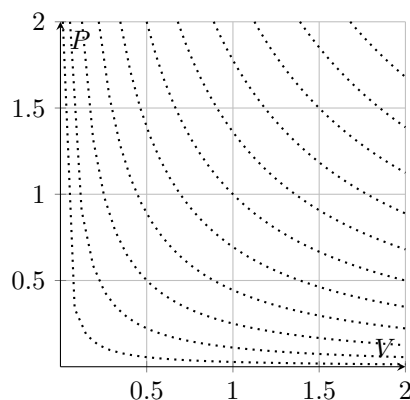


Fig. 12.3: Trasformazione isocora significa che il volume rimane costante

12.3.2 Isobare

Una *isobara* (mostrata in fig:12.4) è una trasformazione a pressione costante.

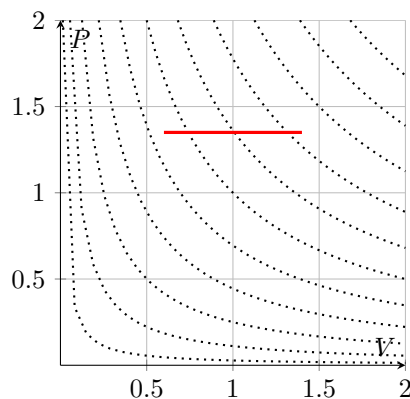


Fig. 12.4: Trasformazione isobara significa che la pressione rimane costante

Nel piano di Clapeyron è rappresentata da una linea verticale. Pressione e temperatura del gas sono direttamente proporzionali, infatti

$$P = \frac{NK}{V} \cdot T$$

Visto che il gas non cambia il suo volume, allora il lavoro prodotto è nullo ed avremo che tutto il calore in ingresso nel gas va ad aumentare la sua energia interna.

$$\delta L = 0 \Rightarrow \Delta U = \delta Q$$

Nel piano di Clapeyron è rappresentata da una linea orizzontale. Volume e temperatura del gas sono direttamente proporzionali, infatti dalla legge dei gas avremo

$$V = \frac{NK}{P} \cdot T$$

Se il gas si espande aumentando il suo volume, e quindi produce lavoro, necessariamente aumenta la sua temperatura e quindi la sua energia interna. Quando il gas assorbe calore, necessariamente una parte la converte in

lavoro ed una parte la immagazzina al suo interno come energia interna.

Il lavoro compiuto da un'isobara è

$$\delta L = P \Delta V$$

12.3.3 Isoterme

Una *isoterma* (mostrata in fig:12.5) è una trasformazione a temperatura costante.

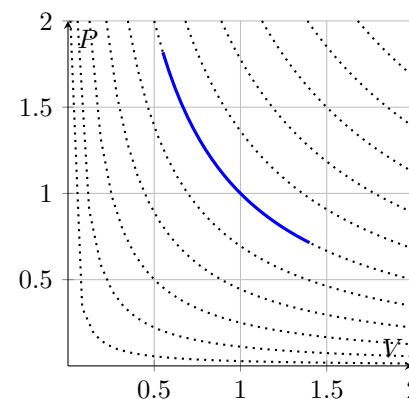


Fig. 12.5: Trasformazione Isoterma significa che la temperatura rimane costante

Nel piano di Clapeyron è rappresentata da un ramo di iperbole equilatera riferita agli asintoti. All'aumentare del volume diminuirà la pressione in modo inversamente proporzionale.

$$P = \frac{NKT}{V}$$

Essendo costante la temperatura, la variazione di energia interna è nulla, e quindi il calore assorbito viene immediatamente restituito all'ambiente sotto forma di lavoro.

$$\Delta U = 0 \Rightarrow \delta Q = \delta L$$

Calcolo del lavoro in un'isoterma Consideriamo una trasformazione isoterma che passa da un volume V_i ad un volume V_f . Il lavoro infinitesimo svolto dal gas per un certo valore del volume, a causa di una infinitesima variazione del volume è

$$\delta L = P \cdot dV = \frac{NKT}{V} \cdot dV$$

e quindi, essendo T costante, avremo

$$L = NKT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV = NKT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

12.3.4 Adiabatiche

Una *adiabatica* è una trasformazione in cui non avvengono scambi di calore con l'ambiente esterno.

$$\delta Q = 0 \Rightarrow \Delta U = \delta L$$

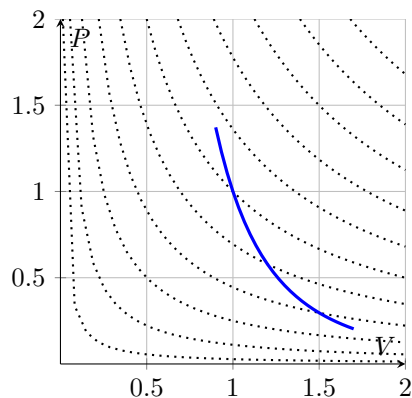


Fig. 12.6: trasformazione adiabatica

trasformazione adiabatica.

Nel piano di Clapeyron è rappresentata da una curva un po' più ripida dell'isoterma. All'aumentare della pressione diminuirà il volume. Il lavoro compiuto da un gas durante un'espansione viene sottratto all'energia interna del gas. Ovviamente in natura è impossibile isolare completamente un sistema fisico, ma visto che gli scambi di calore avvengono sempre con processi piuttosto lenti rispetto a quanto può avvenire con gli scambi di lavoro, una variazione di volume molto *rapida* può ben realizzare una

Variazione di energia Consideriamo una trasformazione adiabatica da un volume iniziale V_i ad un volume finale V_f , la quale prevede un passaggio dalla temperatura T_i a quella T_f .

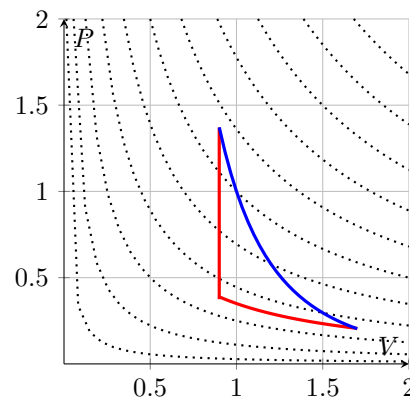


Fig. 12.7: Per calcolare il valore della variazione di una variabile di stato possiamo seguire il percorso della trasformazione (blu) o un qualunque percorso alternativo (rosso)

La variazione di energia interna, essendo l'energia interna una variabile di stato, può essere calcolata lungo un percorso isoterma tra gli stessi due volumi, seguito da una trasformazione isocora. Nel tratto isoterma la variazione di energia è nulla; quindi la variazione di energia dell'adiabatica corrisponde a quella del tratto isocoro.

$$\Delta U = nc_v \Delta T$$

Equazione della curva adiabatica

Essendo che $\delta Q = 0$ avremo

$$\Delta U = \delta L$$

parlando di variazioni infinitesime avremo

$$dU = \delta L$$

$$dU = P \cdot dV$$

$$nc_v \cdot dT = \frac{nRT}{V} \cdot dV$$

Integrando avremo

$$c_v \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = R \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$c_v \ln \frac{T_f}{T_i} = R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$\frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{\frac{R}{c_v}}$$

Da questa equazione ricaviamo infine tre equazioni tra loro equivalenti che descrivono la trasformazione adiabatica

$$\begin{cases} PV^\gamma = \text{cost} \\ TV^{\gamma-1} = \text{cost} \\ TP^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \text{cost} \end{cases}$$

dove ricordiamo che $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$

12.3.5 Come ragionare con i gas perfetti

Per affrontare un qualunque problema sulle trasformazioni termodinamiche è possibile utilizzare la mappa concettuale in figura 12.8.

Gli elementi che servono per eseguire i ragionamenti sono pochi:

1. la legge dei gas perfetti
2. il primo principio della termodinamica
3. il concetto per cui la temperatura di un gas è direttamente legata all'energia interna del gas
4. il concetto per cui il gas cede lavoro all'esterno se si espande e lo riceve dall'esterno se si comprime

Tutto ruota intorno a due gruppi di tre variabili:

1. pressione, volume e temperatura
2. energia interna, lavoro scambiato e calore scambiato

In base alle informazioni che avete i ragionamenti da fare di volta in volta sono pochi e semplici:

1. se avete informazioni sulla temperatura del gas automaticamente ricavate informazioni sulla sua energia interna e viceversa
2. se avete informazioni sul volume del gas automaticamente ricavate informazioni sullo scambio di lavoro, e viceversa
3. se conoscete le variazioni di due variabili tra pressione, volume e temperatura, allora avrete informazioni sulla terza variabile utilizzando la legge dei gas perfetti
4. se conoscete i movimenti di energia legati a due delle tre variabili energetiche (energia interna, lavoro scambiato, calore scambiato), allora avrete informazioni sulla terza variabile utilizzando il primo principio della termodinamica

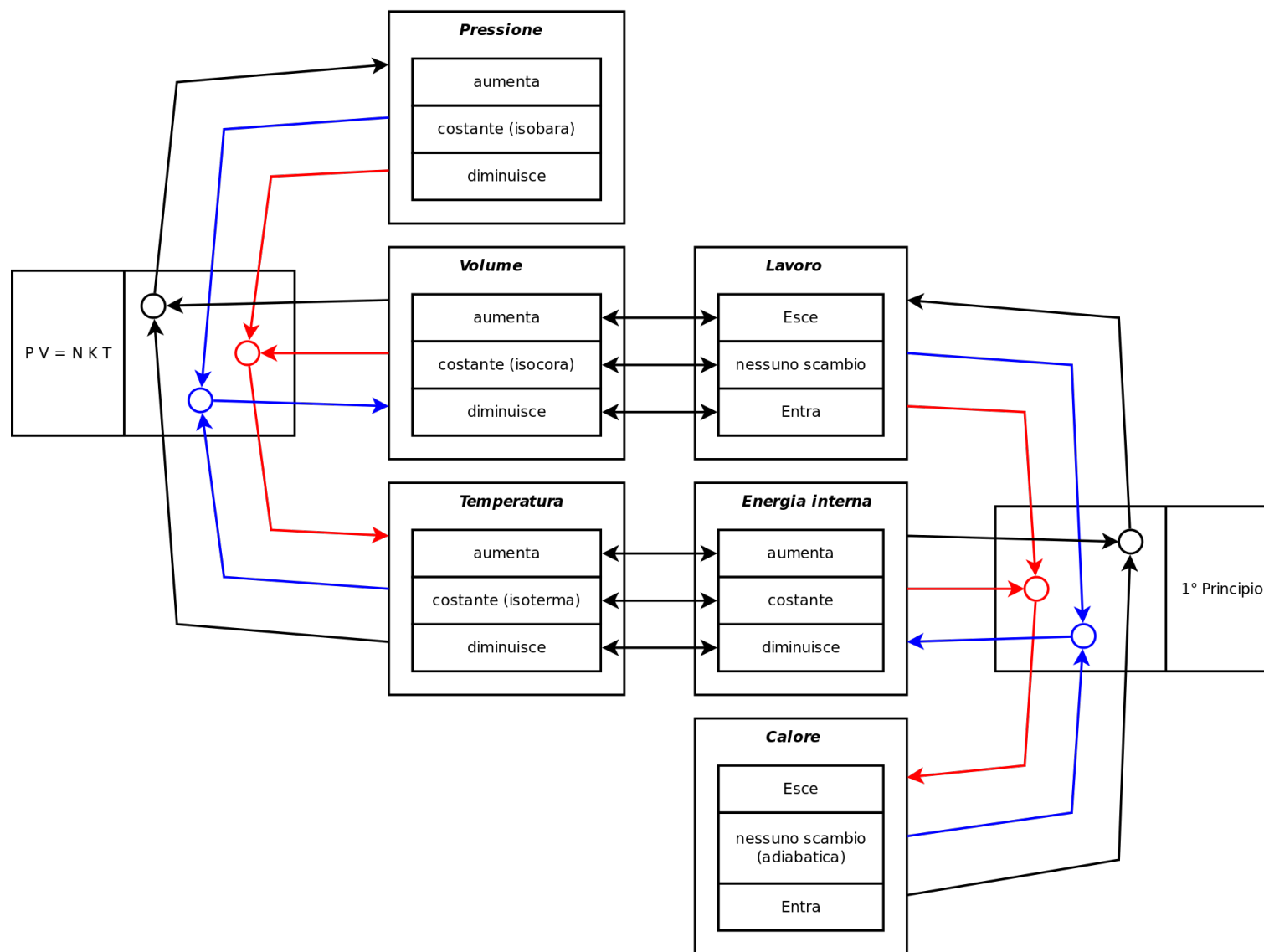


Fig. 12.8: Una mappa concettuale per affrontare ogni problema sulle principali trasformazioni dei gas perfetti.

13.1 Calore specifico a volume costante

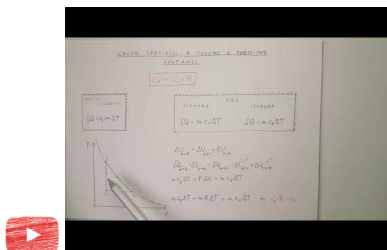


Fig. 13.1: Guarda il video youtu.be/1yBDjN5OXBs

Se un gas compie una trasformazione termodinamica senza compiere lavoro, allora il primo principio della termodinamica diventa

$$\Delta U_v = \delta Q_v$$

dove l'indice v si riferisce ad una trasformazione a volume costante. Tutto il calore fornito diventa energia interna del gas e contribuisce alla variazione della temperatura. Quindi possiamo scrivere che

$$\delta Q = nc_v \Delta T$$

dove n è il numero di moli di cui è composto il gas. Avremo quindi anche

$$\Delta U = nc_v \Delta T$$

Per i liquidi ed i solidi scriviamo una formula del tutto analoga in quanto al cambiare della temperatura essi non compiono lavoro cambiando il loro volume¹.

13.2 Calore specifico a pressione costante

A pressione costante il gas quando si espande compie anche del lavoro, che possiamo scrivere come

$$\delta L = P \cdot \Delta V$$

¹E' del tutto trascurabile la variazione del volume conseguente il fenomeno della dilatazione termica nei liquidi e nei solidi.

Possiamo scrivere il calore fornito ad un gas in una trasformazione a pressione costante come

$$\delta Q = nc_p \Delta T$$

in quanto a pressione costante, sia il lavoro fatto che la variazione di energia interna sono direttamente proporzionali alla variazione di temperatura. Per farlo immaginiamo una trasformazione a pressione costante da uno stato A ad uno stato B . Allo stesso tempo possiamo immaginare una trasformazione isocora dallo stato A e successivamente una trasformazione isoterma che porti in B . Quindi il primo principio della termodinamica può essere scritto come

$$nc_v \Delta T = nc_p \Delta T - P \Delta V$$

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

$$nc_v \Delta T + nR \Delta T = nc_p \Delta T$$

da cui avremo

$$c_p = c_v + R$$

E' infine utile introdurre il fattore γ definito da

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

14.1 Il concetto

Abbiamo visto che la temperatura di un gas è legata all'energia cinetica media delle molecole del gas e quindi alla loro velocità quadratica media. Se affermiamo che un certo gas ha una certa temperatura, di fatto stiamo definendo un valore per l'energia cinetica media delle molecole. Conoscere il valore medio dell'energia cinetica delle molecole, non significa però conoscere il valore dell'energia cinetica di ogni singola molecola. Se la media dell'energia cinetica ha un certo valore, l'energia cinetica di ogni singola molecola può essere molto differente. Per cui, qualunque sia il valore dell'energia cinetica media delle molecole, ci saranno comunque molecole con poca energia e molecole con molta energia.

14.2 La distribuzione delle velocità

Se prendiamo un gas, ogni molecola ha una certa energia cinetica e quindi una certa velocità. Alcune molecole, viaggeranno piano, altre molto veloci. Conoscere la distribuzione delle velocità, significa conoscere, per ogni valore di velocità, quante molecole viaggiano a quella velocità. La distribuzione in questione si chiama distribuzione di Maxwell-Boltzmann la cui equazione è

$$\frac{1}{N} \frac{dn}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

In figura 14.1 è rappresentata tale distribuzione per tre diversi valori di temperatura. Come si può vedere, per ogni valore di temperatura le molecole del gas possono avere molti differenti valori di velocità e quindi di energia cinetica. Per ogni valore di temperatura del gas, l'unico valore sicuro è quello dell'energia cinetica media delle molecole.

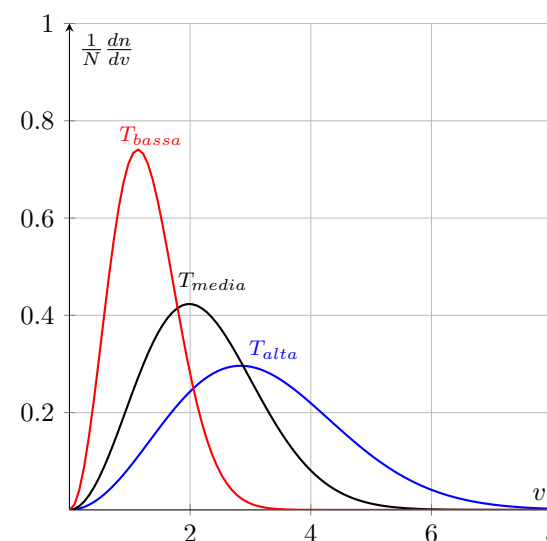


Fig. 14.1: Distribuzione maxwelliana delle velocità.

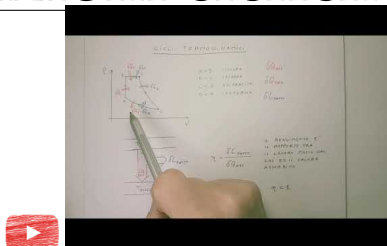


Fig. 15.1: Guarda il video youtu.be/Ss2ohbWUQ5g

15.1 Trasformazioni cicliche

Una trasformazione è detta *ciclica* se, partendo da un ben definito stato di pressione, volume e temperatura, arrivo dopo un certo tempo nello stesso stato di pressione, volume e temperatura. Non importa quale sia il percorso seguito, ma conta solo che il punto di partenza e quello di arrivo coincidano. In figura 15.2 vediamo un esempio di un ciclo termodinamico di Carnot. Immaginate lo stato del gas che percorre tale ciclo in senso orario.

Adesso, per capire l'utilità e le caratteristiche dei cicli termodinamici, cominciamo con l'analizzare un ben preciso ciclo termodinamico: il ciclo di Carnot.

15.2 Il ciclo di Carnot

Il ciclo di Carnot è una particolare trasformazione ciclica composta da due trasformazioni isoterme e

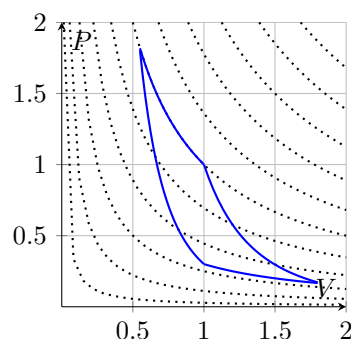
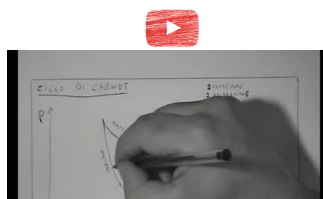


Fig. 15.2: Un esempio di un ciclo termodinamico



due trasformazioni adiabatiche come mostrato in figura 15.4.

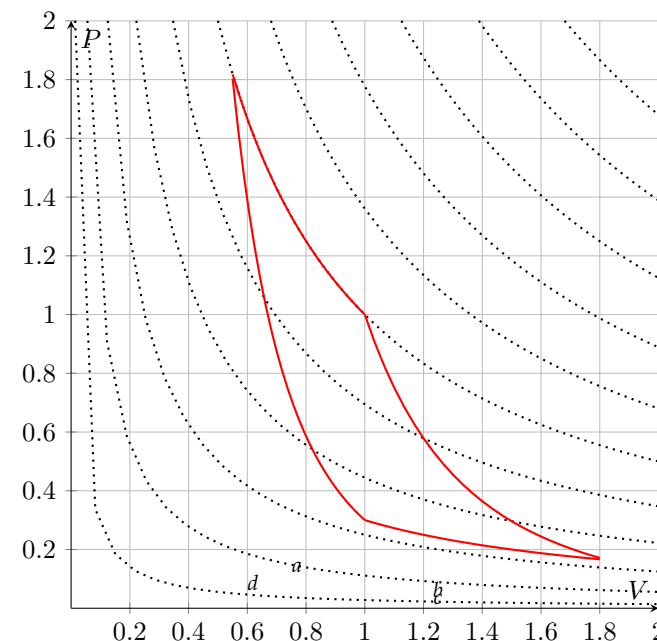


Fig. 15.4: Il ciclo di Carnot: il gas subisce una espansione isoterma (a) ad alta temperatura T_{alta} ; successivamente una espansione adiabatica (b) che lo porta alla temperatura inferiore T_{bassa} , poi una compressione isoterma (c) alla temperatura T_{bassa} , ed infine una compressione adiabatica (d) che lo riporta alla temperatura T_{alta} .

Per studiare tale ciclo è necessario analizzare i flussi di energia tra il gas e l'esterno; prendiamo come punto di partenza per l'analisi lo stato che ha maggiore pressione, minore volume e maggiore temperatura.

1. Durante la prima trasformazione, l'espansione isoterma (a), il gas ha energia interna

costante ($\Delta U_a = 0$). Ne consegue che il lavoro fatto dal gas è uguale al calore assorbito $\delta L_a = \delta Q_{ass}$ ad alta temperatura.

2. Durante la seconda trasformazione, l'espansione adiabatica (b), il gas non scambia calore con l'esterno ($\delta Q_b = 0$). Quindi il lavoro fatto verso l'esterno fa diminuire l'energia interna del gas, raffreddandolo $\Delta U_b = -\delta L_b$.
3. Durante la terza trasformazione, la compressione isoterma (c), il gas non cambia la sua energia interna ($\Delta U_c = 0$). Ne consegue che il lavoro ricevuto durante la compressione è uguale al calore ceduto a bassa temperatura $\delta L_c = \delta Q_{ced}$.
4. Durante la quarta trasformazione, la compressione adiabatica (d), il gas non scambia calore con l'esterno ($\delta Q_d = 0$). Ne consegue che il lavoro ricevuto durante la compressione farà aumentare l'energia interna e la temperatura: $\Delta U_d = -\delta L_d$.

15.3 Il rendimento di un ciclo

Durante tutto il ciclo del calore e del lavoro vengono scambiati con il mondo esterno, alla fine del ciclo l'energia interna del gas non è però cambiata, perchè lo stato finale del gas è uguale a quello iniziale. In particolare del calore è stato assorbito ad alta temperatura; una parte di quel calore è stata poi ceduta al mondo esterno a bassa temperatura. Se andiamo poi a considerare tutto il lavoro fatto e

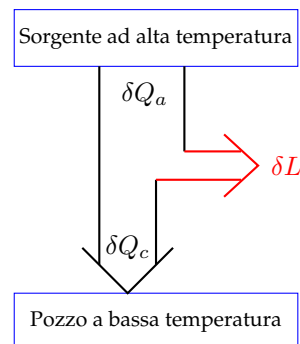


Fig. 15.5: In un ciclo di Carnot viene prelevato dall'esterno del calore ad una alta tempera-

ricevuto nelle quattro trasformazioni, troveremo che la parte di calore assorbito che non è stata poi ceduta a bassa temperatura, è stata in realtà trasformata in lavoro fatto verso il mondo esterno.

L'immagine 15.5 mostra quale sia stato il flusso di energia durante un intero ciclo di Carnot. Questo è un concetto generale valido per ogni ciclo termodinamico che venga percorso in senso orario: sempre verrà assorbito del calore ad alta temperatura, sempre una parte di quel calore viene trasformato in lavoro e sempre la parte rimanente viene ceduta a bassa temperatura. Un ciclo termodinamico serve infatti a **trasformare** del calore in lavoro.

Un ciclo termodinamico è tanto migliore quanto maggiore è la percentuale di calore assorbito che viene trasformata in lavoro. Tale percentuale viene chiamata *rendimento* ed è definita come:

$$\eta = \frac{\delta L_{fatto}}{\delta Q_{assorbito}}$$

La formula precedente è la definizione generale di rendimento, la quale, applicata ad ogni specifico ciclo, assume poi forme diverse. In particolare per il ciclo di Carnot, il calcolo del rendimento fornisce la seguente formula:

$$\eta = 1 - \frac{T_{bassa}}{T_{alta}}$$

15.3.1 La qualità dell'energia

Se analizziamo in dettaglio gli scambi di energia in un ciclo termodinamico, succede **sempre** che del calore viene assorbito ad alta temperatura, ed una parte di esso viene ceduto a bassa temperatura. La differenza è stata trasformata in lavoro. La nostra capacità di estrarre del lavoro dal calore assorbito, cioè il rendimento del ciclo, è tanto più alta quanto più alta è la temperatura a cui assorbo il calore e quanto più bassa è la temperatura a cui lo cedo. Il calore assorbito ad alta temperatura possiamo definirlo *molto pregiato*; estraendo da esso l'energia in assoluto più pregiata che esiste,

il lavoro, ciò che rimane e che scartiamo è calore ceduto a bassa temperatura che possiamo definire *poco pregiato*.

15.4 Cicli frigoriferi

I cicli termodinamica di cui abbiamo parlato sono tutti percorsi in senso orario. Se li eseguiamo in senso antiorario avremo che tutti i passaggi di energia avverranno anche loro al contrario. Il gas riceverà quindi una piccola quantità di lavoro e lo utilizzerà per spostare del calore da un luogo freddo verso un luogo caldo. In natura questo non avviene mai spontaneamente, ecco perchè c'è bisogno di un certo quantitativo di lavoro per riuscire a farlo.

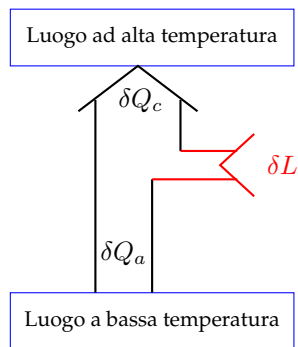


Fig. 15.6: In un ciclo frigorifero un po' di lavoro viene utilizzato per poter spostare del calore da un luogo a temperatura bassa in un luogo a temperatura alta.

Secondo principio della Termodinamica

Scheda 16

16.1 Enunciati di Clausius e Kelvin

Il secondo principio della termodinamica è stato enunciato con due formulazioni differenti che si è dimostrato in seguito essere del tutto equivalenti. Esse vanno sotto il nome di *principio di Kelvin* e *principio di Clausius*.

Il principio di Kelvin afferma che

E' impossibile realizzare una trasformazione ciclica che trasformi integralmente una certa quantità di calore in lavoro.

Questo implica quindi che il rendimento di un ciclo sia sempre minore di 1. Non importa quanto calore assorbi, non riuscirai mai a trasformarlo tutto in lavoro.

Il principio di Clausius afferma che

E' impossibile che una macchina, agendo separatamente dall'ambiente esterno, trasferisca del calore da un corpo che si trova a temperatura minore ad uno che si trova a temperatura maggiore.

Questo significa che è impossibile che una certa macchina sposti del calore da un luogo freddo in uno caldo senza utilizzare del lavoro per poterlo fare. il calore si sposta naturalmente da luoghi caldi verso luoghi freddi; per spostarlo nel verso contrario è necessario che la macchina termica in questione utilizzi del lavoro dall'esterno.

Per dimostrare che due differenti enunciati sono equivalenti bisogna semplicemente dimostrare che ognuno dei due implica l'altro, per cui se è vero il primo allora è vero anche il secondo e viceversa. Ad ogni modo entrambi significano che il rendimento di una macchina termica è sempre minore di 1

$$\eta = \frac{\delta L}{\delta Q_{ass}} < 1$$

16.1.1 Dimostrazione dell'equivalenza dei due principi

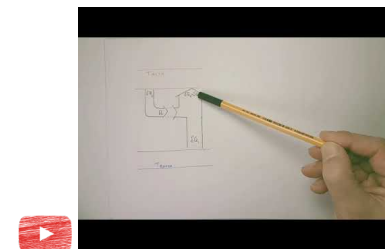


Fig. 16.1: Guarda il video youtu.be/68f6HVTYVV0

Clausius implica Kelvin Cominciamo con il dimostrare che se è vero il principio di Clausius, allora è vero quello di Kelvin, per cui immaginiamo di avere una macchina termica che estrae una quantità di calore δQ_1 da una sorgente fredda e lo trasferisce ad una calda senza utilizzare lavoro esterno. Immaginiamo di affiancare ad essa una seconda macchina termica che assorbe dalla sorgente calda la stessa quantità di calore δQ_1 e ne trasforma una parte in lavoro δL cedendo alla sorgente fredda una quantità di calore $\delta Q_2 = \delta Q_1 - \delta L$. Le due macchine termiche utilizzate insieme sono di fatto una macchina termica che assorbe calore da una sorgente ad una certa temperatura e lo trasforma interamente in lavoro.

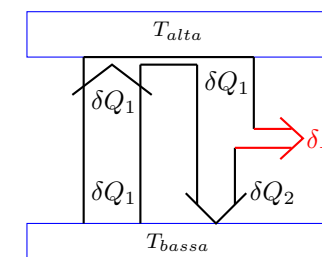


Fig. 16.2: Se vale l'enunciato di Clausius allora vale anche l'enunciato di Kelvin.

Kelvin implica Clausius Immaginiamo adesso di avere una macchina termica che assorbe calore da una sorgente a temperatura T_{alta} ed affianchiamola ad una macchina frigorifera che estrae calore da una sorgente fredda e lo porta in una sorgente a temperatura T_{alta} . Ta-

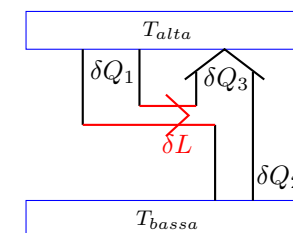


Fig. 16.3: Se vale l'enunciato di Kelvin allora vale anche l'enunciato di Clausius.

le insieme di macchine termiche corrisponde ad una macchina che ha come unico effetto di spostare calore da una sorgente fredda ad una sorgente calda. Infatti non si ha produzione di lavoro verso il mondo esterno; dalla sorgente fredda si estrae il calore δQ_2 e nella sorgente calda si immette un calore $\delta Q_2 = \delta Q_3 - \delta Q_1$

17.1 Le trasformazioni del ciclo

Il ciclo Otto è una particolare trasformazione ciclica composta da due trasformazioni adiabatiche e due trasformazioni isocore come mostrato in figura 17.1. Questo ciclo è quello utilizzato per far funzionare i motori a quattro tempi delle automobili.

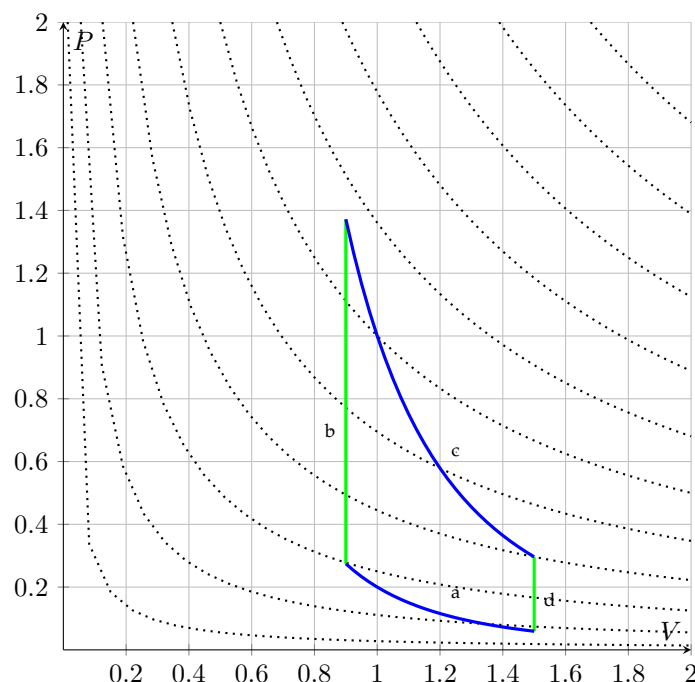


Fig. 17.1: Il ciclo Otto: il gas subisce una compressione adiabatica (a), successivamente un riscaldamento isocoro (b), poi una espansione adiabatica (c), infine un raffreddamento isocoro (d).

Per studiare tale ciclo è necessario analizzare i flussi di energia tra il gas e l'esterno; prendiamo come punto di partenza per l'analisi lo stato che ha maggiore volume e minore pressione (il vertice n basso a destra). Questo è il momento nel quale nel motore, all'interno del cilindro e a contatto con il pistone, si trova una miscela di aria e benzina.

1. Durante la prima trasformazione, la compressione adiabatica (a), il gas riceve lavoro dall'esterno aumentando la sua energia interna ($\Delta U_a > 0$; $\delta L_a < 0$). Ne consegue che il volume del gas diminuisce e la temperatura aumenta. Questa è la fase in cui il pistone comprime la miscela di aria e benzina e la prepara per la combustione.
2. Durante la seconda trasformazione, il riscaldamento isocoro (b), il gas riceve calore ($\delta Q_b > 0$) e ne consegue un aumento di energia interna e quindi di temperatura. Questa è la fase in cui la candela infigge la benzina. La combustione produce il calore che scalda il gas tanto velocemente che il pistone non ha avuto il tempo di spostarsi, mantenendo quindi il volume del gas costante.
3. Durante la terza trasformazione, l'espansione adiabatica (c), il gas diminuisce la sua energia interna ($\Delta U_c < 0$) con la conseguente produzione di lavoro $\delta L_c > 0$. Questa è la fase in cui il gas espandendosi spinge il pistone e fa muovere l'automobile.
4. Durante la quarta trasformazione, il raffreddamento isocoro (d), il gas cede calore all'esterno ($\delta Q_d < 0$) diminuendo la sua energia interna e la sua temperatura $\Delta U_d < 0$. In questa fase si aprono le valvole e si eguaglia la pressione della miscela combusta alla pressione atmosferica. Il gas verrà espulso dal cilindro attraverso i tubi di scarico e poi una nuova miscela di aria e benzina verrà introdotta nel cilindro.

18.1 Le trasformazioni del ciclo

Il ciclo diesel è una particolare trasformazione ciclica composta da due trasformazioni adiabatiche, una trasformazione isocora ed una isobara come mostrato in figura 18.1. Questo ciclo è quello utilizzato per far funzionare i motori diesel delle automobili.

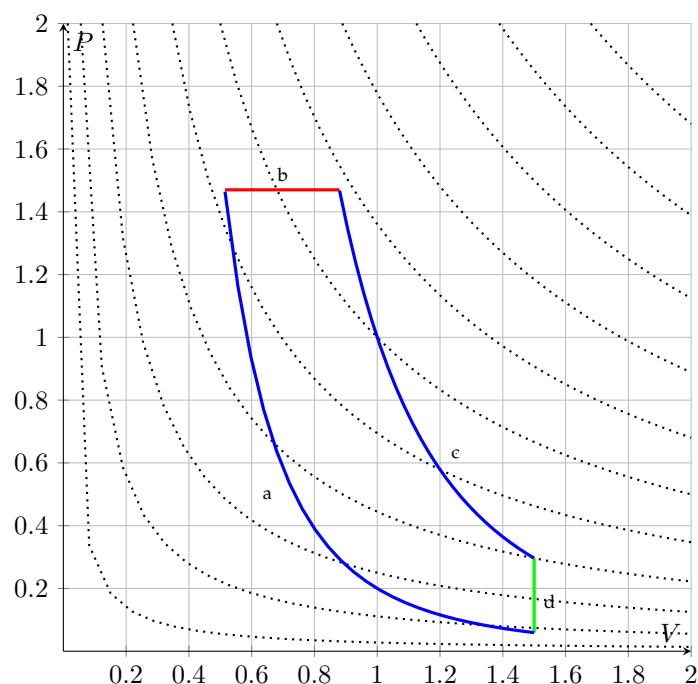


Fig. 18.1: Il ciclo diesel: il gas subisce una compressione adiabatica (a), successivamente una espansione isobara (b), poi una espansione adiabatica (c), infine un raffreddamento isocoro (d).

Per studiare tale ciclo è necessario analizzare i flussi di energia tra il gas e l'esterno; prendiamo come punto di partenza per l'analisi lo stato che ha maggiore volume e minore pressione (il vertice in basso a destra).

lavoro dall'esterno aumentando la sua energia interna ($\Delta U_a > 0$; $\delta L_a < 0$). Ne consegue che il volume del gas diminuisce e la temperatura aumenta.

2. Durante la seconda trasformazione, l'espansione isobara (b), il gas riceve calore ($\delta Q_b > 0$) e ne consegue sia un aumento di energia interna sia una produzione di lavoro ($\Delta U_b > 0$; $\delta L_b > 0$).
3. Durante la terza trasformazione, l'espansione adiabatica (c), il gas diminuisce la sua energia interna ($\Delta U_c < 0$) con la conseguente produzione di lavoro $\delta L_c > 0$.
4. Durante la quarta trasformazione, il raffreddamento isocoro (d), il gas cede calore all'esterno ($\delta Q_d < 0$) diminuendo la sua energia interna e la sua temperatura $\Delta U_d < 0$.

1. Durante la prima trasformazione, la compressione adiabatica (a), il gas riceve

Il ciclo di Stirling

Scheda 19

19.1 Le trasformazioni del ciclo

Il ciclo di Stirling è una particolare trasformazione ciclica composta da due trasformazioni isoterme e due trasformazioni isocore come mostrato in figura 19.1.

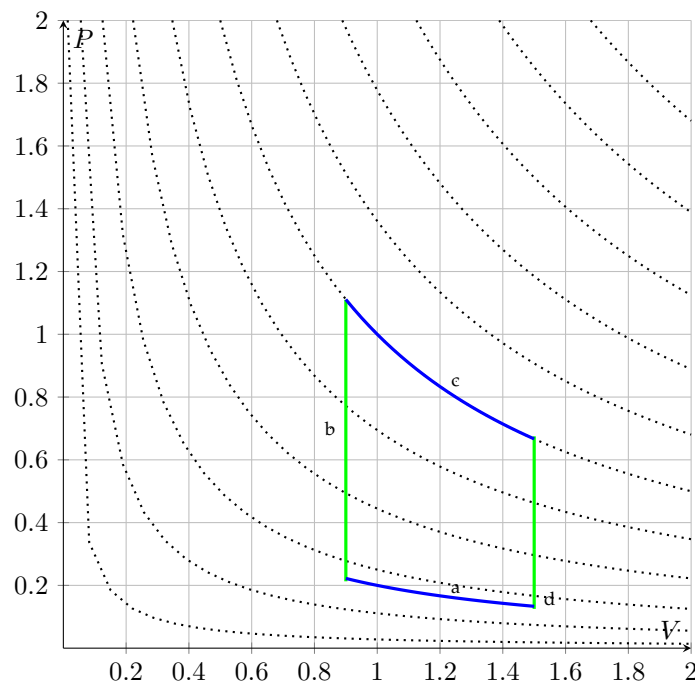
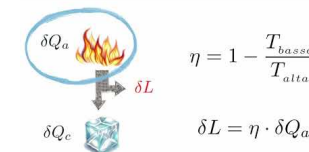


Fig. 19.1: Il ciclo di Stirling: il gas subisce una compressione isoterma (a), successivamente un riscaldamento isocoro (b), poi una espansione isoterma (c), infine un raffreddamento isocoro (d).

Per studiare tale ciclo è necessario analizzare i flussi di energia tra il gas e l'esterno; prendiamo come punto di partenza per l'analisi lo stato che ha maggiore volume e minore pressione (il vertice in basso a destra).

1. Durante la prima trasformazione, la compressione isoterma (a), il gas riceve lavoro dall'esterno cedendo una eguale quantità di calore ($\Delta U_a = 0$; $\delta Q_a < 0$



$$\eta = 1 - \frac{T_{bassa}}{T_{alta}}$$

$$\delta L = \eta \cdot \delta Q_a$$



Fig. 19.2: Guarda il video youtu.be/60ITilWdrdw

2. Ne consegue che il volume del gas diminuisce mentre la temperatura rimane costante.
3. Durante la seconda trasformazione, il riscaldamento isocoro (b), il gas riceve calore ($\delta Q_b > 0$) e ne consegue un aumento di energia interna e quindi di temperatura.
4. Durante la terza trasformazione, l'espansione isoterma (c), il gas riceve calore dall'esterno ($\delta Q_c > 0$) con la conseguente produzione di lavoro $\delta L_c > 0$.
5. Durante la quarta trasformazione, il raffreddamento isocoro (d), il gas cede calore all'esterno ($\delta Q_d < 0$) diminuendo la sua energia interna e la sua temperatura $\Delta U_d < 0$.

Il ciclo rettangolare

Scheda 20

20.1 Le trasformazioni del ciclo

Il ciclo rettangolare è una particolare trasformazione ciclica composta da due trasformazioni isobare e due trasformazioni isocore come mostrato in figura 20.1.

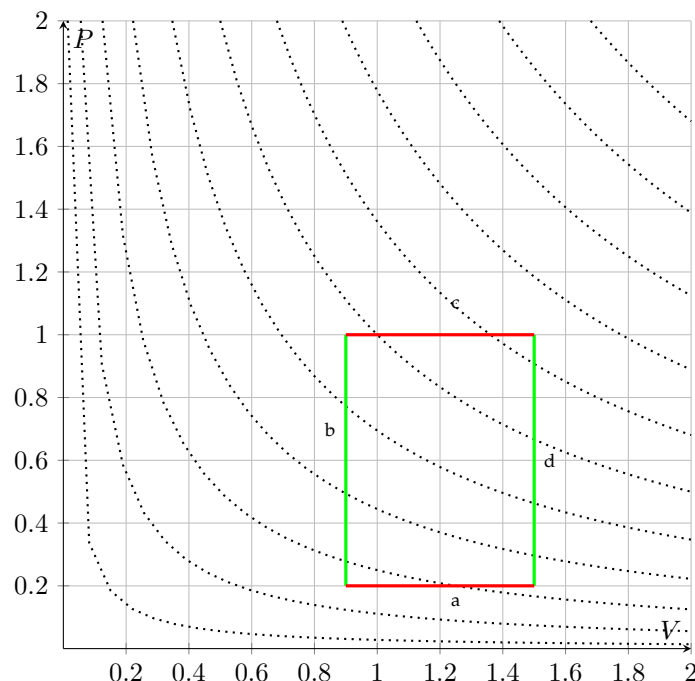


Fig. 20.1: Il ciclo rettangolare: il gas subisce una compressione isobara (a), successivamente un riscaldamento isocoro (b), poi una espansione isobara (c), infine un raffreddamento isocoro (d).

Per studiare tale ciclo è necessario analizzare i flussi di energia tra il gas e l'esterno; prendiamo come punto di partenza per l'analisi lo stato che ha maggiore volume e minore pressione (il vertice in basso a destra). Questo è il momento nel quale nel motore, all'interno del cilindro e a contatto con il pistone, si trova una miscela di aria e benzina.

1. Durante la prima trasformazione, la compressione isobara (a), il gas riceve la-

vorato dall'esterno e diminuisce la sua energia interna ($\Delta U_a < 0$; $\delta L_a < 0$). Ne consegue che il volume del gas e la sua temperatura diminuiscono.

2. Durante la seconda trasformazione, il riscaldamento isocoro (b), il gas riceve calore ($\delta Q_b > 0$) e ne consegue un aumento di energia interna e quindi di temperatura.
3. Durante la terza trasformazione, l'espansione isobara (c), il gas aumenta la sua energia interna ($\Delta U_c > 0$) con la conseguente produzione di lavoro $\delta L_c > 0$.
4. Durante la quarta trasformazione, il raffreddamento isocoro (d), il gas cede calore all'esterno ($\delta Q_d < 0$) diminuendo la sua energia interna e la sua temperatura $\Delta U_d < 0$.

21.1 Introduzione

Consideriamo un gas perfetto le cui particelle non interagiscono mai tra loro a parte urti elastici ed urti con le pareti del contenitore. Le variabili macroscopiche di un gas sono determinate dal comportamento microscopico delle sue particelle.

21.1.1 Energia interna, pressione e temperatura

Le particelle hanno energia cinetica, e l'energia interna del gas è l'energia cinetica totale delle particelle

$$U = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2$$

Se ipotizziamo che mediamente per le molecole le tre componenti della velocità sono uguali, potremo scrivere

$$U = \sum_i \frac{3}{2} m v_{i\alpha}^2$$

dove l'indice α si riferisce ad una delle tre dimensioni spaziali.

Le molecole, urtando contro le pareti del contenitore, invertono la loro velocità e quindi la loro quantità di moto. Questo equivale ad aver esercitato una forza sulla parete. Se per semplicità immaginiamo un contenitore cubico di lato a , in ogni urto contro una parete avremo una forza

$$F = \frac{2m v_{i\alpha}}{\Delta t}$$

L'intervallo di tempo tra due urti su pareti opposte è il tempo che impiega una particella ad andare da una parete alla parete opposta; la pressione del gas sulla singola parete è data dalla pressione dovuta al singolo urto per il numero di particelle che compiono tale urto. Quindi

$$P = \frac{F}{S} = \sum_i \frac{2m v_{i\alpha}}{2a^2 \cdot \frac{a}{v_{i\alpha}}} = \sum_i \frac{m v_{i\alpha}^2}{V}$$

da cui

$$PV = 2 \sum_i \frac{1}{2} m v_{i\alpha}^2 = \frac{2}{3} \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{2}{3} U$$

Se adesso la confrontiamo con la legge dei gas perfetti

$$PV = NKT$$

otteniamo

$$U = \frac{3}{2} NKT$$

In questo conto abbiamo considerato che l'energia cinetica della particella si divide equamente tra le tre dimensioni spaziali del volume. Per particelle monoatomiche questo è corretto, per particelle biatomiche i gradi di libertà sono 5, tre traslazionali e due rotazionali; per le molecole poliatomiche i gradi di libertà sono 7. Indicando con n i gradi di libertà di una molecola avremo

$$U = \frac{n_g}{2} NKT$$

A questo punto la temperatura può essere definita come

$$T = \frac{1}{N} \left(\frac{2}{n_g K} U \right)$$

il che può essere letto come un indice dell'energia cinetica media delle molecole del gas.

Valori dei calori specifici Se consideriamo una trasformazione isocora, avremo che

$$\Delta U = \frac{n_g}{2} nR \Delta T$$

Confrontandola con

$$\Delta U = n c_v \Delta T$$

avremo il valore del calore specifico a volume costante

$$c_v = \frac{n_g}{2} R$$

L'entropia è una variabile di stato di un gas, la cui comprensione non è banale ma è fondamentale per capire l'evoluzione di un sistema fisico complesso.

22.1 Definizione di entropia

L'Entropia di un gas, che indichiamo con la lettera S è definita dall'equazione

$$\Delta S = \frac{\delta Q}{T}$$

La variazione di entropia in un gas è quindi data dal rapporto tra il calore scambiato dal gas e la temperatura a cui viene scambiato.

22.2 Irreversibilità di una trasformazione

Alcuni fenomeni fisici accadono spontaneamente in natura, altri devono essere indotti tramite un lavoro fatto dall'uomo.

Vediamo tre semplici esempi:

- Pensiamo ad un pendolo ideale in assenza di attrito: ci aspettiamo che se il pendolo scende e poi risale, compiendo mezza oscillazione, di sicuro poi effettuerà il percorso esattamente opposto per ritornare esattamente al punto di partenza. Il fenomeno è sicuramente reversibile, in quanto può accadere spontaneamente in entrambe le direzioni.
- Immaginiamo un oggetto caldo messo a contatto con un oggetto freddo; quello caldo cede calore a quello freddo fino a quando non raggiungono la stessa temperatura. Questo fenomeno è irreversibile; noi non vedremo mai accadere spontaneamente il contrario. Se vogliamo che di due oggetti a contatto con la stessa temperatura uno scaldi l'altro, dobbiamo assere noi che, con del lavoro, lo facciamo accadere.
- Immaginate due stanze di casa vostra separate da una porta, ed immaginate che in una stanza ci sia aria e nell'altra il vuoto. Se aprirete la porta il gas si muoverà da una stanza all'altra riempiendo entrambe le stanze. Il fenomeno

è irreversibile, infatti non vedrete mai accadere che il gas di una stanza ritorni spontaneamente tutto nell'altra.

Prendiamo il secondo esempio e vediamo cosa succede all'entropia del sistema¹. L'oggetto caldo cede una certa quantità di calore all'oggetto freddo; quindi

$$\delta Q_f = -\delta Q_c$$

dove δQ_c è il calore ceduto dall'oggetto caldo ed ha valore negativo, e δQ_f è il calore assorbito dall'oggetto freddo ed ha valore positivo. Sappiamo inoltre che la temperatura dell'oggetto caldo è maggiore di quella dell'oggetto freddo

$$T_c > T_f$$

Ne consegue che

$$\frac{\delta Q_f}{T_f} > -\frac{\delta Q_c}{T_c}$$
$$\frac{\delta Q_f}{T_f} + \frac{\delta Q_c}{T_c} > 0$$

Utilizzando adesso la definizione di entropia

$$\Delta S_f + \Delta S_c = \Delta S_{tot} > 0$$

L'entropia totale di un sistema fisico in cui avvengono trasformazioni irreversibili aumenta sempre

¹Anche se nell'esempio non parlo di gas, l'entropia è comunque un concetto che può essere applicato. Concedetemi in questa scheda di non essere troppo rigoroso ed approfondito per preservare quella semplicità di ragionamento necessaria per farvi comprendere un principio generale molto complesso.

L'entalpia è una variabile di stato che ha le dimensioni di un'energia.

L'entalpia è definita come:

$$H = U + PV$$

dove U è l'energia interna del sistema, P la sua pressione e V il volume.

Quando studiamo in laboratorio una reazione chimica a volume costante, per il primo principio della dinamica avremo che il calore prodotto corrisponde alla variazione di energia interna del sistema in quanto la produzione di lavoro è nulla.

$$\Delta U = \delta Q - \delta L = \delta Q$$

L'utilità di questo concetto è che possiamo conoscere la quantità di calore prodotto attraverso la misura della variazione di una variabile di stato il cui valore non dipende dal percorso della reazione.

In natura la maggior parte delle reazioni avviene in atmosfera a pressione costante. Il calore liberato od assorbito è quindi

$$\delta Q = \Delta U + \delta L = \Delta U + P\Delta V$$

A pressione costante la variazione di entalpia è quindi

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

le due equazioni danno infine

$$\Delta H = \delta Q$$

Nello studio di moltissimi fenomeni naturali il calcolo della variazione di entalpia risulta quindi determinante.

Calcolo della variazione di entalpia L'entalpia è una variabile di stato che dipende direttamente dalla temperatura, in quanto ne dipendono entrambi i termini di cui è composta.

Una variazione infinitesima di entalpia è calcolabile come

$$dH = dU + P \cdot dV$$

$$dH = nc_v dT + nRdT$$

che in forma discreta fornisce

$$\Delta H = nc_p \Delta T$$