

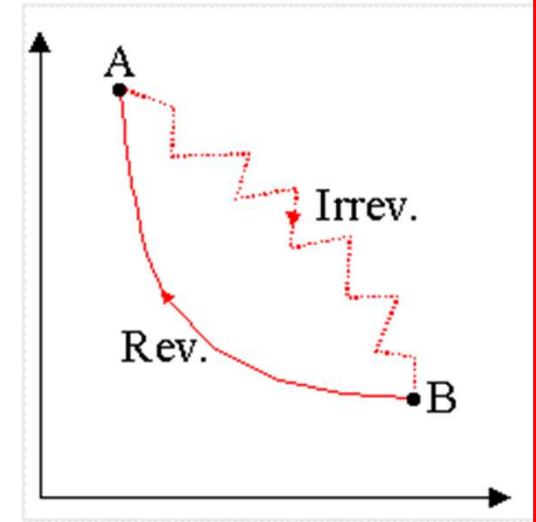
TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE

Abbiamo evidenziato che lo **stato di equilibrio** di un **sistema termodinamico**, o **stato termodinamico**, è caratterizzato da **valori specifici** dei **parametri termodinamici volume V , pressione p e temperatura T** , valori che **non variano** nel **tempo**.

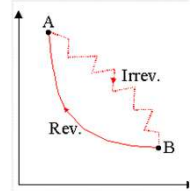
Se i **parametri termodinamici variano nel tempo** si dice che **sistema termodinamico** subisce una **trasformazione termodinamica**.

La **trasformazione** è **reversibile** se la **transizione** dallo **stato iniziale** allo **stato finale** avviene attraverso una **successione** di **stati di equilibrio** per **ognuno** dei quali è **possibile definire** i **parametri termodinamici p , V e T** .

La **trasformazione** è altresì **irreversibile** se gli **stati intermedi** della trasformazione **non sono di equilibrio**.



Le **trasformazioni irreversibili**, a differenza di quelle reversibili, **non sono percorribili in senso inverso**, poiché **non sono definiti** gli **stati intermedi** della **trasformazione**.



Le **trasformazioni** che avvengono normalmente **in natura** sono di **tipo irreversibile**.

Una **trasformazione perfettamente reversibile** è possibile **solo concettualmente**, ma **trasformazioni** eseguite **molto lentamente** possono **avvicinarsi** alle **trasformazioni reversibili**.

Una **tipica trasformazione** che può essere realizzata in **modo reversibile** è la **fusione** di un **solido**. Se la **quantità di calore** necessaria per **fondere** un **solido** viene **somministrata lentamente**, il **solido fonde** ad una **temperatura fissa**, mantenendosi in ogni istante in **equilibrio termodinamico** con il **proprio liquido**.

Si consideri un **gas** contenuto in un **recipiente** in **contatto termico** con **l'ambiente esterno** che si **espande molto lentamente**.

In questo caso il **gas** si mantiene in **equilibrio termico** con **l'ambiente circostante** e la **trasformazione** è **reversibile**; viceversa se l'**espansione** è **rapida**, nel **corso della trasformazione** il **gas** tende ad assumere una **temperatura inferiore T_0** a quella dell'**ambiente esterno T** , pertanto gli **stati intermedi non sono stati di equilibrio termico** e la **trasformazione** risulta **irreversibile**.

Trasformazioni Reversibili e Irreversibili

$T_0 \cong T$

C'E' EQUILIBRIO in ogni stato intermedio

Trasformazioni
REVERSIBILI

$T_0 < T$

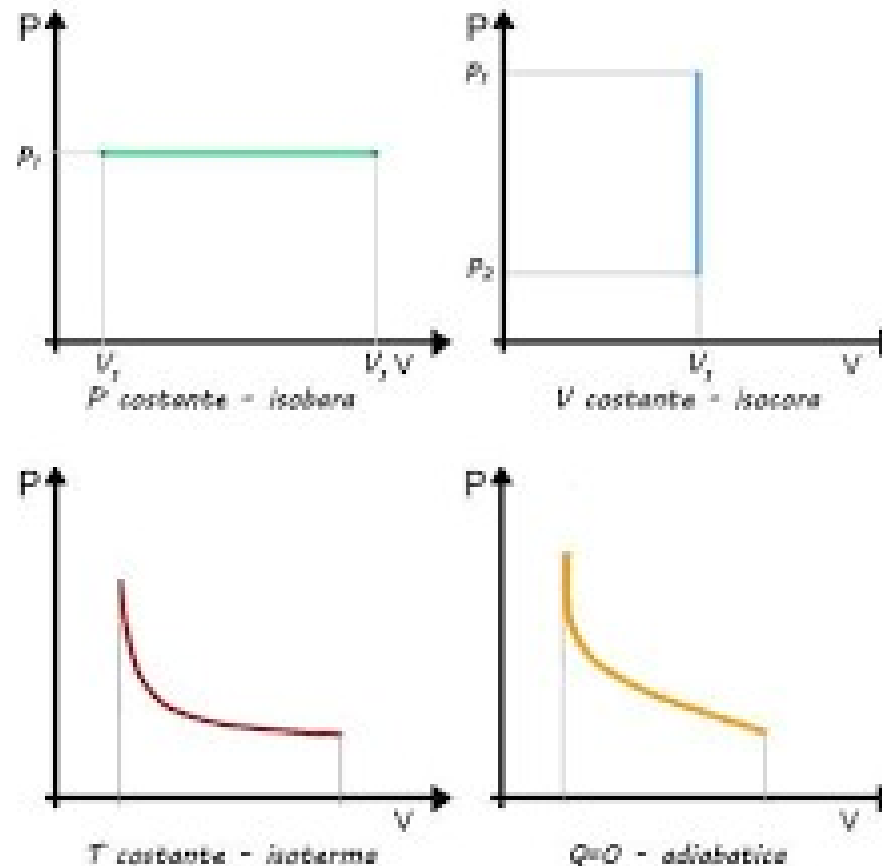
NON c'è EQUILIBRIO negli stati intermedi

Trasformazioni
IRREVERSIBILI

La **studio** della **termodinamica** si focalizza sui **processi reversibili** per i quali è possibile definire delle **equazioni valide** durante le **trasformazioni**.

Le **trasformazioni reversibili** assumono **nomi particolari** se vengono **eseguite** mantenendo **costanti una o più variabili termodinamiche**:

- le **trasformazioni isoterme** sono quelle che avvengono a **temperatura costante**;
- le **trasformazione isocore** sono quelle che avvengono a **volume costante**;
- le **trasformazioni isobare** sono quelle che avvengono a **pressione costante**;
- le **trasformazioni adiabatiche** sono quelle che avvengono **senza scambio di calore con l'ambiente esterno**.



Le **trasformazioni termodinamiche più semplici** sono quelle in cui **variano i parametri termodinamici**, pur non variando lo stato di aggregazione o la composizione chimica del sistema.

TRANSIZIONI DI FASE

La **variazione dello stato di aggregazione**, o **transizione di fase**, di un **sistema termodinamico** si verifica per valori della **temperatura** e della **pressione** ben **determinati** e tra loro **interdipendenti**.

Durante la **fusione** (transizione da solido a liquido) e la **solidificazione** (transizione da liquido a solido), la **temperatura** rimane **costante** e il **corpo** **assorbe** o **cede** una certa **quantità di calore** $Q = L_f m$ proporzionale alla **massa** che subisce la trasformazione, con L_f che è una **costante**, che prende il nome di **calore latente di fusione** e che dipende dalla natura della sostanza.

Per il **ghiaccio** ad una **temperatura di 0°C** e una **pressione di 1 atm**, il **calore latente di fusione** L_f è **80 cal/g**.

La **fusione**, così come la **solidificazione**, è una **trasformazione quasi reversibile**.

La **trasformazione da stato liquido allo stato gassoso** è chiamata **evaporazione**, mentre la **trasformazione inversa**, cioè quella dallo **stato gassoso allo stato liquido** è chiamata **condensazione**.

Si definisce **tensione di vapore saturo** o **pressione di vapore saturo**, ad una **data temperatura**, la **pressione** che a quella temperatura esercita il **vapore saturo**, cioè il **vapore in equilibrio con il proprio liquido**.

Quando la **pressione di vapor saturo**, che è una **funzione** crescente della **temperatura**, raggiunge il valore della **pressione esterna** si ha l'**ebollizione** del liquido, cioè la transizione di fase vera e propria, che **interessa tutto il volume del liquido e non soltanto la superficie** come nel caso dell' **evaporazione**.

Il **calore latente di evaporazione** L_e è una **funzione decrescente della temperatura**, che, nel caso dell'acqua, nell'intervallo di temperature 0-100°C, è esprimibile con l'espressione:

$$L_e = (606.5 - 0.695 T) cal/g$$

ENERGIA INTERNA DI UN SISTEMA TERMODINAMICO

L' **energia interna** di un **sistema termodinamico** è la **somma delle energie potenziale e cinetica media delle particelle** che costituiscono il sistema.

L'**energia interna** è una **funzione di stato** del **sistema termodinamico** perché **dipende solo dallo stato termodinamico e non dipende dal modo** in cui si è giunti a quello stato.

Per una **trasformazione termodinamica chiusa**, o **ciclo chiuso**, la **variazione di energia interna** è **nulla**:

$$\Delta U = 0$$

Per una **trasformazione termodinamica aperta** la **variazione di energia interna** dipende solo dallo **stato iniziale e stato finale** del sistema:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Calorimetria e metodi sperimentali per la misura del calore scambiato

La **calorimetria** è l'insieme delle **tecniche di misura** delle **quantità di calore cedute o assorbite** durante **processi termodinamici**, **passaggi di stato** e **reazioni chimiche**, con le misure che sono finalizzate alla **determinazione** dei **calori specifici**, delle **capacità termiche**, dei **calori latenti** di **sostanze/corpi** presi in esame.

Nello specifico, le **misure** della **quantità di calore** possono essere **eseguite** mediante l'uso di opportuni **dispositivi** chiamati **calorimetri**, nei quali la **quantità di calore da misurare** viene **ceduta** ad un **corpo di capacità termica nota**.

La **sostanza più facile** da impiegare nel **calorimetro** quale **sostanza calorimetrica** è l'**acqua**, della quale viene **misurata** la **temperatura prima e dopo** la **cessione del calore**.

Il **calore Q** viene quindi determinato applicando la relazione:

$$Q = c_{SC} m_{SC} (t_2 - t_1) = c m \Delta T$$

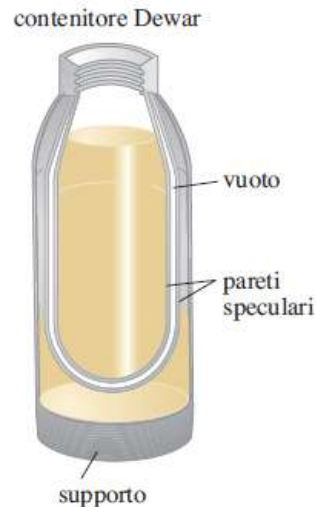
c_{SC} = calore specifico della sostanza calorimetrica

m_{SC} = massa della sostanza calorimetrica

t_1 = temperatura iniziale della sostanza calorimetrica

t_2 = temperatura finale della sostanza calorimetrica

La **misura** deve essere **effettuata** in un **contenitore** dalle **pareti ben isolanti**, quale il **vaso di Dewar** (vedi figura), costituito da una **doppia parete di vetro**, con **facce speculari**, nella cui **intercapedine** è presente il **vuoto**.



Sezione di un vaso di Dewar. Nell'intercapedine tra le due pareti di vetro speculari è presente un'area di vuoto.

Questa **soluzione**, che prevede la **presenza di vuoto** nella **intercapedine**, garantisce che **tra le due pareti** non vi sia **trasferimento di calore**, né per **conduzione** né per **convezione**, cioè **trasferimento di calore veicolato da materia**.

La presenza di **pareti di vetro speculari** impedisce **fenomeni di irraggiamento** tra l'**ambiente interno** e quello **esterno al vaso** in quanto le **pareti di vetro speculari** **riflettono completamente la radiazione elettromagnetica** che incide sulle medesime.

Il **calorimetro delle mescolanze** (vedi figura) consente di determinare il **calore specifico** delle **sostanze** introducendo in esso il **corpo da esaminare** di massa m e ad una **temperatura** t_2 **diversa** dalla **temperatura** t_1 della **massa d'acqua** m_{H_2O} presente nel **calorimetro**.

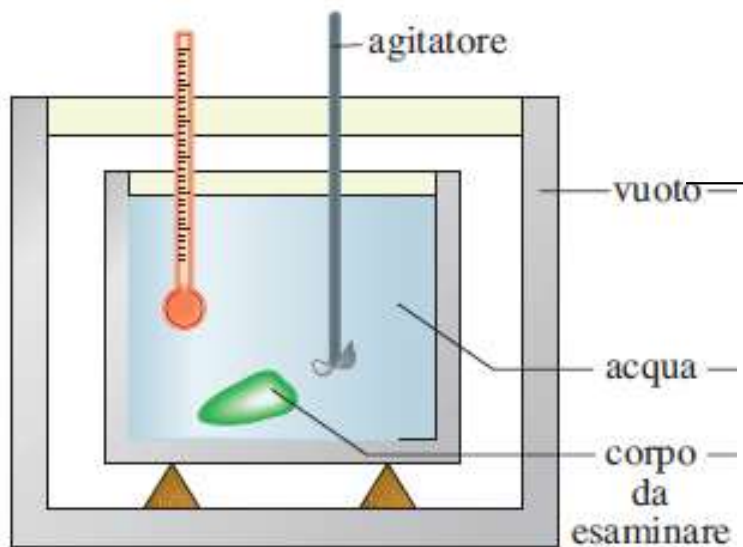
La **misura della temperatura di equilibrio** t_e consente di determinare il **calore specifico** della **sostanza sotto esame** c_x tramite la relazione (valida per $t_2 > t_1$):

$$m c_x (t_2 - t_e) = m_{H_2O} c_{H_2O} (t_e - t_1)$$

dove al **primo membro** c'è la **quantità di calore ceduta** dalla **sostanza sotto esame** e al **secondo membro** la **quantità di calore assorbita** dall'**acqua**.

$$c_x = c_{H_2O} \frac{m_{H_2O} t_e - t_1}{m t_2 - t_e}$$

(a) Calorimetro delle mescolanze. Il calorimetro è isolato dall'esterno da un vaso Dewar. L'agitatore serve a rendere omogeneo il trasferimento di calore per convezione nella massa d'acqua.



a) Vaso di Dewar

m = massa del corpo da esaminare,

c_x = calore specifico del corpo da esaminare,

t_2 = temperatura iniziale del corpo da esaminare,

m_{H_2O} = massa dell'acqua (sostanza calorimetrica),

c_{H_2O} = calore specifico dell'acqua (sostanza calorimetrica),

t_1 = temperatura iniziale della massa d'acqua (sostanza calorimetrica),

t_e = temperatura di equilibrio

t_e = temperatura di equilibrio

Per **modificare** l'energia interna di un **sistema** è necessario che questo **scambi energia** con l'esterno.

Gli **scambi di energia** dei **sistemi di termodinamici** con l'**ambiente esterno** possono avvenire mediante **passaggio di calore** o mediante **esecuzione di lavoro esterno**.

Primo principio della termodinamica: la **somma** della **quantità di calore** Q e del **lavoro** L , scambiati da un **sistema termodinamico** con l'esterno, è uguale alla **variazione dell'energia interna** ΔU del **sistema termodinamico**:

$$\Delta U = JQ - L$$

In questa espressione, il **calore** JQ è quantificato in **Joules** ed è pertanto espresso come prodotto tra l' **equivalente meccanico della caloria** J ed il **calore misurato in calorie** Q .

Il **segno meno** che compare nella formulazione è dovuto alla **convenzione adottata** che assume il **lavoro positivo** se **compiuto** dal **sistema termodinamico** e **negativo** se **ricevuto** dal **sistema termodinamico**.

Si osservi che nel **primo principio della termodinamica** compaiono sempre e soltanto **variazioni di energia interna**.

In effetti, in **modo simile** a quanto accade per l'**energia potenziale**, la **funzione energia interna U** è **definita a meno di una costante**.

È importante ribadire che, mentre si può parlare di **energia posseduta** da un **sistema**, non è possibile dire la stessa cosa del **lavoro** e del **calore**.

Infatti il **lavoro L** ed il **calore Q** **non sono funzioni di stato**, bensì **rappresentano quantità di energia scambiate** e **dipendono** quindi dalle **modalità della trasformazione**.

In **termini matematici** ciò significa che, **esprimendo il primo principio della termodinamica in forma differenziale**:

$$dU = J dQ - dL,$$

dU è da considerarsi un **differenziale esatto**, mentre **dQ** e **dL** **non lo sono** e andrebbero indicati a rigore con **simboli diversi**, quali **∂Q** e **∂L** .

6. Secondo il **PRIMO** principio della termodinamica, se un sistema cede 100 J di calore all'ambiente e compie un lavoro di 50 J, la sua energia interna diminuisce di 150 J.

Primo. $\Delta L = Q - L = (-100 \text{ J}) - (+50 \text{ J}) = -150 \text{ J}$. Il segno negativo indica una diminuzione

13. La variazione di energia interna di un sistema che assorbe 2000 J di calore e compie un lavoro di 500 J sull'ambiente è di ~~.....~~ 1500 J. (Rispondi con un numero intero).

$$13. 1500. \Delta U = Q - L = 2000 \text{ J} - 500 \text{ J} = 1500 \text{ J}.$$

Il Primo principio della termodinamica, che rappresenta il principio di conservazione dell'energia per un sistema termodinamico, non pone alcuna limitazione alla possibilità di trasformare calore in lavoro e viceversa.

Il Secondo principio della termodinamica stabilisce invece delle limitazioni, affermando che, pur essendo sempre possibile trasformare completamente lavoro in calore, non è possibile realizzare la trasformazione inversa, semplicemente sottraendo calore ad un'unica sorgente di calore.

Si supponga, per esempio, di **compiere lavoro meccanico contro le forze di attrito** in un **ambiente a temperatura T**.



- il **lavoro meccanico** si **trasforma interamente** in **calore**,
- il **calore** viene **assorbito** dall'**ambiente esterno** che, se considerato con un elevata capacità termica, **mantiene** praticamente la **stessa temperatura T**.



$$L = F_{\text{att}} s$$

$$L = Q$$

È quindi **possibile realizzare** una **macchina termica** che **trasforma interamente** in **calore** il **lavoro** ad una certa **temperatura T**.

Viceversa **non è possibile ritrasformare** questo **calore** in **lavoro** semplicemente **sottraendolo** all'**ambiente** alla **temperatura T**, con una **trasformazione ciclica** che riporta il **sistema** nello **stato iniziale**.

Il **calore** si **trasmette spontaneamente** sempre da una **sorgente più calda** ad una **sorgente più fredda** e **mai** da una **sorgente più fredda** ad una **sorgente più calda**.

Quindi deve esiste un'**altra legge fondamentale** della **termodinamica** che **regola** le **modalità** di **trasformazione** delle **diverse forme di energia**.

Questa legge e appunto il **secondo principio della termodinamica**.

Con **macchina termica** si intende **qualsiasi dispositivo** in grado di **assorbire calore** da una **sorgente/termostato** a **temperatura maggiore** e di **convertirlo in parte in lavoro**, dissipandone una **parte**, che viene **ceduta** a una **sorgente** a **temperatura minore**.

TERMOSTATO O SORGENTE DI CALORE

Il **termostato** o **sorgente di calore** è un **corpo** di **capacità termica infinita**, cioè un **corpo** a **temperatura rigorosamente costante** a **prescindere** da quale sia la **quantità di calore** che gli viene **somministrata** o **sottratta**.

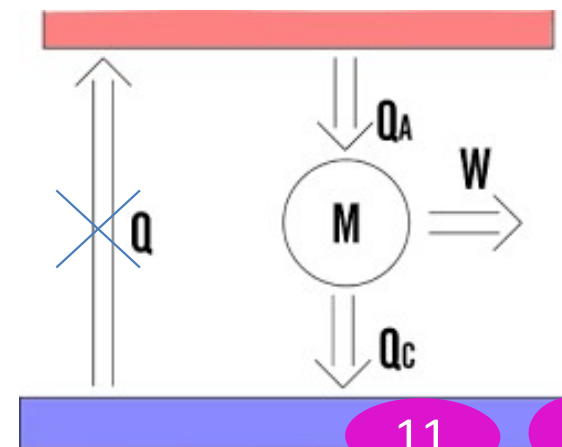
In quali **condizioni** si può realizzare una **macchina termica** che **trasforma** il **calore** in **lavoro**?

Affinché una **macchina termica** possa **definirsi tale** deve essere in grado di **funzionare con continuità** e quindi deve **trasformare** il **calore** in **lavoro** **tornando periodicamente** nelle **condizioni iniziali**, **compiendo**, cioè, **un ciclo termodinamico chiuso**, in cui **non c'è variazione di energia interna**.

ENUNCIATI DEL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Enunciato di Lord Kelvin: non può esistere una **macchina termica** che **trasforma** in **lavoro** **tutto** il **calore** sottratto da un'**unica sorgente** di **calore**.

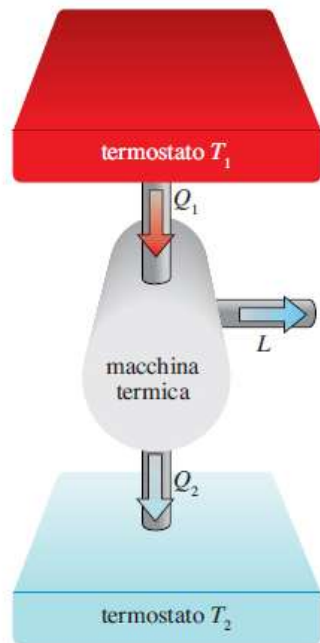
Postulato di Clausius: non è possibile una **trasformazione termodinamica** in cui il **calore** passi **spontaneamente** da una **sorgente di calore più fredda** ad una **sorgente di calore più calda**, cioè senza che si compia **lavoro** dall'**esterno**.



In base al **postulato di Lord Kelvin**, per costruire una **macchina termica** bisogna utilizzare **più di un termostato**.

È possibile dimostrare che bastano **due termostati** aventi **temperature diverse**: la **macchina termica** deve compiere un **ciclo** durante il quale **sottrae** una certa **quantità di calore** $|Q_1|$ alla **sorgente di calore più calda** (a **temperatura** T_1) e, dopo aver **trasformato parte del calore in lavoro**, cede la **quantità residua di calore** $|Q_2|$ alla **sorgente di calore più fredda** (a **temperatura** T_2) (vedi figura). Il **rendimento** della **macchina termica** è definito dal rapporto:

$$\eta = \frac{L}{JQ_1} = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|},$$



Rappresentazione schematica di una macchina termica che estrae il calore Q_1 da un termostato caldo alla temperatura T_1 , compie il lavoro L e cede il calore Q_2 ad un termostato freddo alla temperatura T_2 .

dove L è il **lavoro utile** compiuto dalla **macchina** in un **ciclo**.

Il **lavoro** L è uguale alla **differenza** tra il **calore** $|Q_1|$ **sottratto** alla **sorgente di calore alla temperatura** T_1 ed il **calore** $|Q_2|$ **ceduto** alla **sorgente di calore alla temperatura** T_2 .

Dalla **formula** che definisce il **rendimento** si evince che, se è **valido** il **postulato di Lord Kelvin** (**non può esistere una macchina termica che trasforma in lavoro tutto il calore sottratto da un'unica sorgente di calore** e quindi ci deve essere un **calore ceduto o sottratto** anche ad **un'altra sorgente**, cioè $Q_2 \neq 0$), il **rendimento** di una **macchina termica** è **sempre inferiore al 100%**.

Si può dimostrare che il **rendimento** di una **macchina termica** è **massimo** quando la **macchina** compie un **ciclo reversibile**.

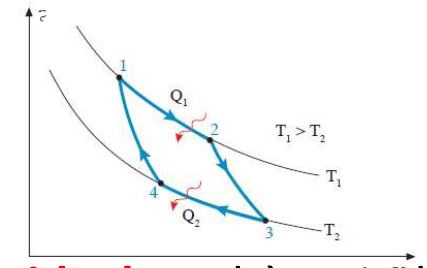
In questo caso il **rendimento** dipende **solo** dalla **temperatura assoluta** dei **termostati**:

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

CICLO DI CARNOT

La **macchina di Carnot** è una **macchina termica ideale** che funziona tra **due termostati**. Il **ciclo di Carnot** è il **più semplice esempio** di **ciclo reversibile**.

In questo ciclo i **termostati** si trovano a **due temperature diverse**: T_1 e T_2 , con $T_1 > T_2$.



Una **macchina termica** funzionante con il **ciclo di Carnot** è una **macchina ideale**, ed è quindi **impossibile** realizzare una **macchina di Carnot perfetta**.

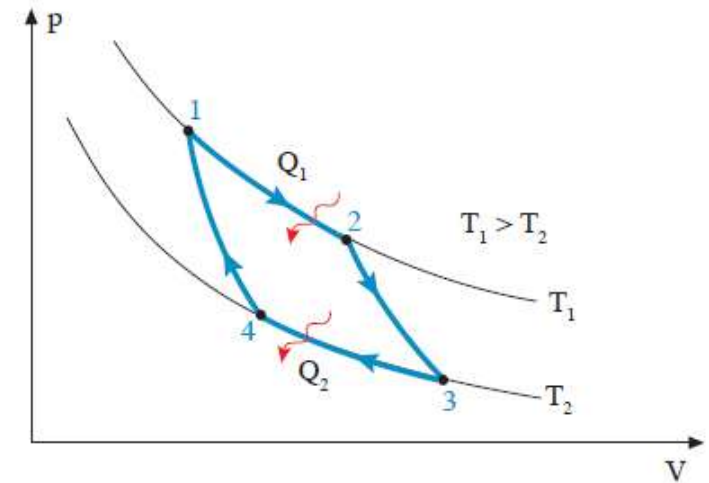
Nessuna macchina termica reale può avere un **rendimento maggiore** della **corrispondente macchina di Carnot** operante fra le **stesse temperature**.

Nel migliore dei casi, in presenza di una **macchina ideale**, il **rendimento** può essere **uguale** a quello di **Carnot**.

Pertanto il **ciclo di Carnot** viene impiegato come **metro di paragone** in **applicazioni reali**, come **pompe di calore** e **frigoriferi**.

Il ciclo di Carnot è composto da **4 trasformazioni reversibili**.

1. Una **espansione del gas (1-2)** realizzata con una **trasformazione isoterma**: il gas preleva una **quantità di calore Q_1** dalla **sorgente più calda T_1** , provocando l'**aumento di volume**;
2. Una **espansione del gas (2-3)** realizzata con una **trasformazione adiabatica** per cui **non** vi sono scambi di energia del gas con l'esterno pur continuando ad **espandersi**;
3. Una **compressione del gas (3-4)** realizzata con una **trasformazione isoterma**, con la **quantità di calore Q_2** che viene ceduta dal gas alla **sorgente più fredda T_2** ;
4. Una **compressione del gas (4-1)** realizzata con una **trasformazione adiabatica** in cui il gas **non** scambia energia con l'esterno pur continuando a comprimersi.



$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

ESEMPIO**Rendimento di una macchina termica**

Una macchina a vapore ha una caldaia che funziona alla temperatura $t = 257^{\circ}\text{C}$. L'energia ricavata dalla combustione del carburante trasforma l'acqua in vapore, che serve ad azionare la macchina (ad esempio una pompa). La macchina opera in aria la cui temperatura è di 22°C . Calcolare il rendimento massimo della macchina e il lavoro che essa può fornire se assorbe $Q = 700 \text{ J}$ dalla caldaia.

Soluzione

Trasformando le due temperature in kelvin abbiamo:

$$T_1 = 257^{\circ} + 273^{\circ} = 530 \text{ K e } T_2 = 22^{\circ} + 273^{\circ} = 295 \text{ K} .$$

Il rendimento massimo è dato dalla (10.57):

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{530 - 295}{530} = 44.3\% .$$

Il lavoro massimo risulta quindi:

$$L = \eta Q = 0.443 \cdot 700 \text{ J} = 310 \text{ joule} .$$

53. Una macchina termica opera tra una sorgente calda a 500 K e una sorgente fredda a 300 K. Se la macchina assorbe 2000 J di calore dalla sorgente calda in un ciclo, qual è il massimo lavoro teorico che può compiere?

A. 1200 J

~~B. 800 J~~

C. 2000 J

D. 3333 J

E. Nessuna delle altre risposte è corretta

53. B. $\eta_{\text{max}} = 1 - T_f/T_c = 1 - 300/500 = 0,4$.
 $L_{\text{max}} = \eta_{\text{max}} * Q_{\text{assorbito}} = 0,4 * 2000 \text{ J} = 800 \text{ J}.$

54. Un ciclo termodinamico è composto da quattro trasformazioni. Il lavoro compiuto durante le quattro fasi è: $L_1 = +200 \text{ J}$, $L_2 = 0 \text{ J}$, $L_3 = -80 \text{ J}$, $L_4 = +50 \text{ J}$. Il calore assorbito durante il ciclo è 400 J . Qual è il rendimento del ciclo?

A. 67,5%

~~B. 42,5%~~

C. 100%

D. 270%

E. 98%

54. B. $L_{\text{netto}} = 200 + 0 - 80 + 50 = 170 \text{ J}$. $\eta = L_{\text{netto}} / Q_{\text{assorbito}} = 170 \text{ J} / 400 \text{ J} = 0,425 = 42,5\%$.

58. Un gas ideale compie un ciclo reversibile. In una trasformazione isoterma assorbe 500 J di calore; in una successiva trasformazione adiabatica compie un lavoro di 300 J; nella terza trasformazione, isoterma, cede 200 J di calore; nella quarta, un'adiabatica che chiude il ciclo, il lavoro compiuto SUL gas è:

A. 200 J

B. 500 J

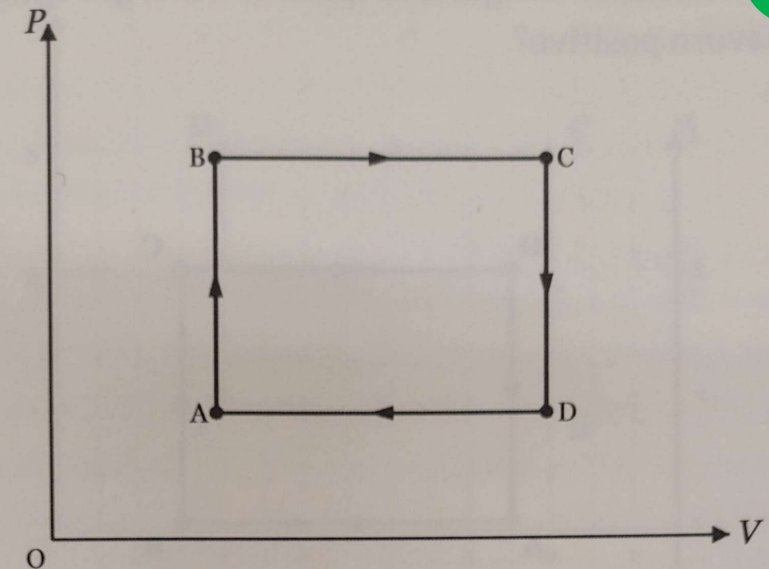
~~C. 300 J~~

D. 0 J

E. -200 J

58. C. Per un ciclo $\Delta U=0$, quindi $L_{\text{netto}} = Q_{\text{netto}} = 500 - 200 = 300 \text{ J}$.
 $L_{\text{netto}} = L_{AB}(500) + L_{BC}(300) + L_{CD}(-200) + L_{DA} = 300 \text{ J}$. Risolvendo, $L_{DA} = -300 \text{ J}$. Il lavoro SUL gas è 300 J.

59. Il ciclo in figura, percorso nel verso indicato dalle frecce, rappresenta il funzionamento di una macchina termica. Sapendo che il lato AB va da 1 a 3 atm e il lato BC da 2 a 6 L, il lavoro netto compiuto dal gas in un ciclo è: ($1 \text{ L} \cdot \text{atm} \approx 101 \text{ J}$)



- A. nullo, perché il gas torna allo stato iniziale
- ~~B. positivo, pari a $8 \text{ L} \cdot \text{atm} \approx 810 \text{ J}$~~
- C. negativo, pari a $-8 \text{ L} \cdot \text{atm}$
- D. positivo, pari a $16 \text{ L} \cdot \text{atm} \approx 1620 \text{ J}$
- E. dipende dal tipo di gas

59. B. Il lavoro netto in un ciclo è pari all'area racchiusa nel diagramma P-V: per il rettangolo vale $(P_{\text{alta}} - P_{\text{bassa}}) \cdot (V_{\text{grande}} - V_{\text{piccolo}}) = (3 - 1) \text{ atm} \cdot (6 - 2) \text{ L} = 8 \text{ L} \cdot \text{atm} \approx 810 \text{ J}$. Il verso orario indica che il lavoro netto è positivo (il gas compie lavoro verso l'esterno: è un motore). L'opzione A confonde ΔU , che su un ciclo è davvero nulla, con il lavoro, che nullo non è: è proprio l'area non nulla a rendere utile la macchina.

Consideriamo alcuni esempi di trasformazioni reversibili di gas perfetti e applichiamo ad esse il primo principio della termodinamica.

Trasformazioni isoterme

Le trasformazioni isoterme si ottengono comprimendo o espandendo lentamente un gas, in modo che la temperatura rimanga quella del termostato con cui il gas è in contatto termico.

Per un gas perfetto l'equazione dell'isoterma è:

$$pV = nRT = \text{cost}$$

Se riportiamo in un diagramma cartesiano la pressione p in funzione del volume V , si ottengono dei rami di iperbole, come mostrato in figura.

Le iperboli corrispondono a diversi valori della temperatura assoluta T .

Il lavoro in una trasformazione isoterma di un gas perfetto si può calcolare utilizzando la formula:

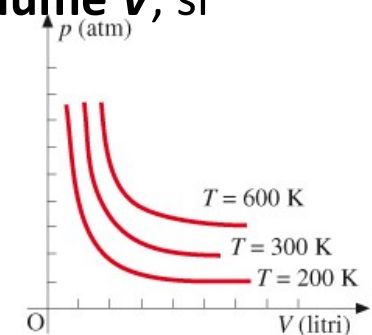
$$L = \int_{V_A}^{V_B} p(V) dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_B}{V_A},$$

dove abbiamo espresso la dipendenza della pressione dal volume mediante la legge dei gas perfetti.

L'energia interna U dei gas perfetti dipende solo dalla temperatura e la sua variazione durante le trasformazioni isoterme è quindi nulla:

$$\Delta U = 0.$$

Facendo riferimento alla teoria cinetica dei gas perfetti, questo risultato discende dal fatto che l'energia interna di un gas ideale è dovuta unicamente all'energia cinetica media delle molecole di gas.



Curve che rappresentano l'andamento della pressione in funzione del volume in una trasformazione isoterma di un gas perfetto.

$$\frac{dV}{V} = d(\ln V)$$

$$\int_{V_A}^{V_B} d(\ln V) = [\ln V]_{V_A}^{V_B} = \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Per il **principio di equipartizione dell'energia**, la **componente cinetica dell'energia interna U** di una **mole di gas** sarà pari all'**energia di una molecola moltiplicato per il numero di Avogadro N_o** :

$$U = N_o \frac{n_g}{2} kT = \frac{n_g}{2} RT,$$

dove abbiamo indicato con n_g il **numero di gradi di libertà della molecola**.

Infine, essendo $\Delta U = 0$, il **calore scambiato** durante le **trasformazioni isoterme** dei **gas perfetti** è:

$$JQ = L,$$

come discende dal primo principio della termodinamica ($\Delta U = JQ - L$). Nel proseguo omettiamo J per comodità ($Q = L$).

Trasformazioni isobare e isocore

In **figura** è riportata una **trasformazione isobara** di un **gas perfetto** nel **piano pressione-volume**, rappr. ottenuta sulla base dall'applicazione della **legge dei gas perfetti**.

$$pV = nRT$$

Siano T_1 e T_2 le **temperature assolute** corrispondenti ai **due stati iniziale e finale**, per i quali i **volumi** sono **rispettivamente** V_1 e V_2 .

I **valori** di T_1 e T_2 sono appunto ottenuti dall'applicazione della **legge dei gas perfetti**.

Il **lavoro** nella **trasformazione isobara** è dato dall'espressione:

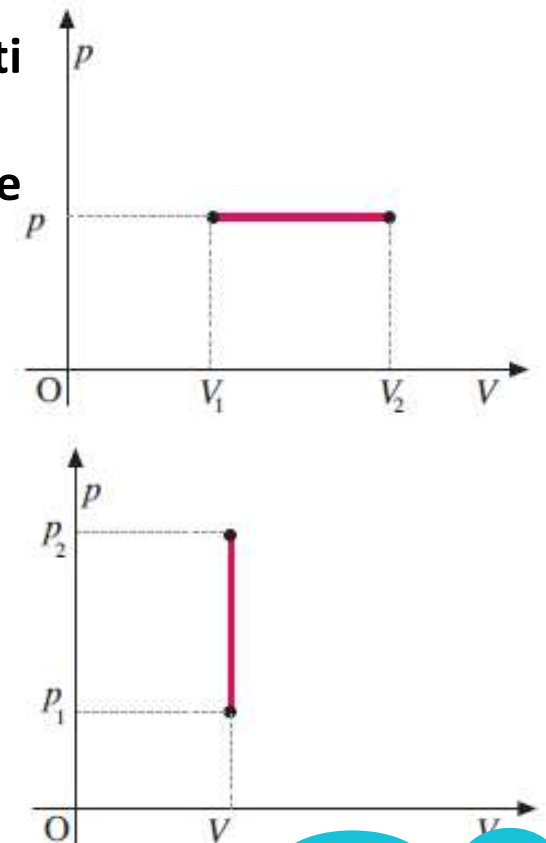
$$L_{isobara} = p (V_2 - V_1) = n R (T_2 - T_1).$$

Una **trasformazione isocora** di un **gas perfetto** è mostrata in figura ed, essendo $\Delta V = 0$, il **lavoro compiuto-ricevuto** durante una tale trasformazione è **nullo**:

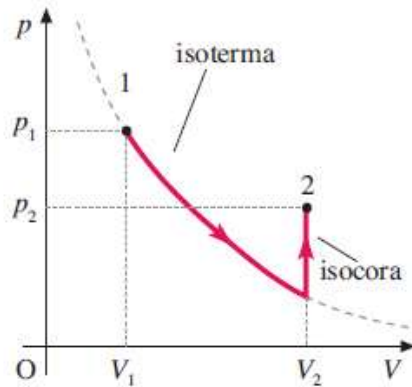
$$L_{isocora} = p \Delta V = 0,$$

e dal **primo principio della Termodinamica** si ottiene:

$$\Delta U = Q = m c_v \Delta T$$



La **relazione** tra la **energia interna** e la **temperatura** di un **gas perfetto**, indipendentemente dal **tipo di trasformazione**, si ottiene facilmente osservando che **nel passaggio** da uno **stato iniziale** ad uno **stato finale** si può sempre seguire un **percorso** costituito da un **tratto di isoterma** e un **tratto di isocora** (vedi figura).



Siano 1 e 2 gli stati generici di un gas descritti nel piano p - V . Nella Figura viene mostrato come sia possibile passare dallo stato 1 allo stato 2 seguendo prima una trasformazione isoterma e poi un'isocora.

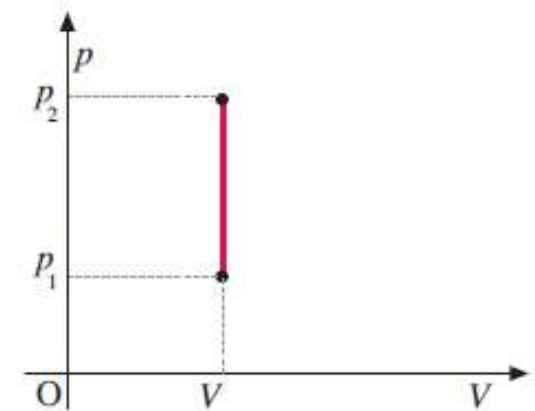
La **variazione di energia interna** lungo l'**isoterma** è **nulla**, mentre lungo l'**isocora** è:

$$\Delta U = JQ - L = JQ = m c_v (T_2 - T_1) = m c_v \Delta T$$

Pertanto la **variazione di energia interna** ΔU tra lo **stato iniziale 1** e lo **stato finale 2** del **gas perfetto**, indipendentemente dal **tipo di trasformazione**, è:

$$\Delta U = m c \Delta T = A = \frac{m}{M} M c \Delta T = n c_v \Delta T$$

dove ΔT è la **variazione di temperatura**, M è il **peso molecolare** del gas, $c_v = Mc$ è il **calore molare** (prodotto del calore specifico per il peso molecolare), a **volume costante**, m è la **massa** del gas, $n = m/M$ è il **numero di moli**.



Relazione di Meyer

È possibile dimostrare che per i **gas perfetti** si può ottenere la seguente **relazione** tra il **calore specifico a volume costante** e quello a **pressione costante** (**relazione di Meyer**):

$$c_p - c_v = R$$

Infatti, la **quantità di calore scambiata** in un'**isobara** si può scrivere come $Q = m c_p \Delta T$ oppure, in modo equivalente, utilizzando la $\Delta U = Q - L$ e la relazione $L = p \Delta V$, come:

$$Q = \Delta U + L = n c_v \Delta T + p \Delta V.$$

Dall'equazione di **stato dei gas perfetti** si ricava $\Delta V = n R \Delta T / p$ (essendo la pressione costante). Infatti $PV = nRT \rightarrow p \Delta V + V \Delta p = n R \Delta T$, ma $p = \text{cost}$, quindi $\Delta p = 0$, cioè $\Delta V = n R \Delta T / p$

Si ottiene quindi:

$$Q = n c_p \Delta T = n c_v \Delta T + \frac{n R}{p} p \Delta T,$$

da cui **semplificando** cioè **dividendo** tutto per $n \Delta T$, si ricava:

$$c_p - c_v = R$$

In una **trasformazione adiabatica** di un **gas perfetto**, il gas subisce una **variazione lenta di volume**, ad esempio **espandendosi contro un pistone**, e quindi **compiendo lavoro**.

Il gas è **isolato dall'ambiente esterno** così che **non riceve né cede calore**.

Il **lavoro compiuto** dal gas è **uguale** alla **diminuzione di energia interna** del gas, per cui la **temperatura del gas diminuisce**.

La curva che rappresenta questo processo in un **grafico p-V** è mostrata in figura.

Per individuare la **curva p-V** della **trasformazione adiabatica** applichiamo il **primo principio della termodinamica** e l'**equazione di stato dei gas perfetti**.

Per il primo principio $dU = J dQ - dL$, si ha:

$$J dQ = dU + dL = dU + p dV = 0.$$

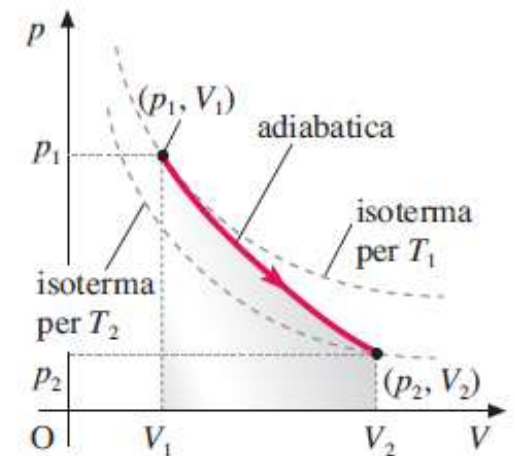
La relazione $\Delta U = n c_v \Delta T$ espressa in **termini differenziali** diventa:

$$dU = n c_v dT,$$

Espressione che

lega le **variabili di stato U e T**
per qualsiasi processo.

Sostituendo la $dU = n c_v dT$, nella $J dQ = dU + dL = dU + p dV = 0$,
abbiamo: $n c_v dT + p dV = 0$



Curve che rappresentano l'andamento della pressione in funzione del volume in una trasformazione isoterma di un gas perfetto. Le curve isoterme, determinate dalla (10.5), sono iperboli.

Differenziando l'equazione di stato $pV = n R T$ si ottiene:

$$pdV + Vdp = n R dT$$

Moltiplicando tutti i termini per $n c_v$ si ottiene:

$$n c_v pdV + n c_v Vdp = n R (n c_v dT)$$

La relazione $mc_v dT + pdV = 0$ implica che:

$$n c_v dT = -pdV$$

che, sostituita nella precedente, ci consente di **eliminare la temperatura**:

$$n c_v pdV + n c_v Vdp = n R (-p dV)$$

e **riordinando** (dividendo per m) si ottiene:

$$(c_v + n R) p dV + c_v Vdp = 0 \quad (1)$$

Ma, dalla $c_p - c_v = R$ si ha: $c_v + R = c_p$ e quindi:

$$c_p p dV + c_v Vdp = 0$$

e **dividendo ogni termine della espressione (1)** per $c_v p V$, abbiamo:

$$\frac{c_p}{c_v} \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

ossia

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

dove abbiamo posto uguale a γ il **rapporto dei calori specifici** $\frac{c_p}{c_v}$

Trasformazioni adiabatiche

Integrando ogni termine della:

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

abbiamo

$$\gamma \ln V + \ln p = \text{costante}$$

e, quindi, $\ln pV^\gamma = \text{costante}$, per cui deve essere:

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

Questa è l'**equazione** che lega la **pressione** e il **volume** in una **trasformazione adiabatica**.

5. L'energia interna di un gas ideale dipende esclusivamente dalla sua **TEMPERATURA**

Per un gas ideale l'energia interna dipende solo dalla variabile termodinamica temperatura, non dal volume non o dalla pressione.

15. Durante una trasformazione isocora (a volume costante) di un gas ideale, il lavoro compiuto dal gas è sempre uguale a J.

15. 0. In una trasformazione isocora il volume non cambia ($\Delta V=0$), quindi il lavoro $L = P\Delta V$ è nullo.

17. Un gas ideale monoatomico ($C_v = 3/2 R$) subisce un'espansione adiabatica durante la quale la sua temperatura scende da 400 K a 300 K. La variazione di energia interna per mole di gas è:

A. -960 J

~~B. -1200 J~~

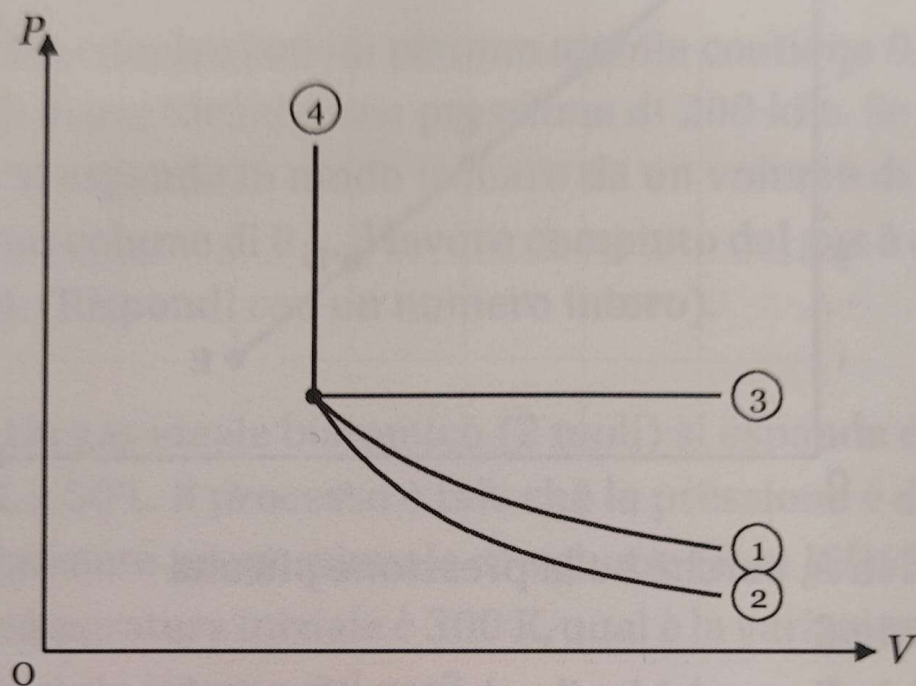
C. -1600 J

D. -2100 J

E. -3600 J

$$17. B. \Delta U = nC_v\Delta T = 1 \text{ mol} * (3/2 * 8,3 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) * (300 \text{ K} - 400 \text{ K}) = 12,45 * (-100) = -1245 \text{ J}.$$

21. Le quattro trasformazioni di un gas ideale mostrate in figura partono tutte dallo stesso stato iniziale (punto nero). Abbina ciascuna curva alla trasformazione corretta.



- A. 1 isobara, 2 isocora, 3 isoterma, 4 adiabatrica
- ~~B. 1 isoterma, 2 adiabatrica, 3 isobara, 4 isocora~~
- C. 1 adiabatrica, 2 isoterma, 3 isocora, 4 isobara
- D. 1 isocora, 2 isobara, 3 adiabatrica, 4 isoterma
- E. 1 adiabatrica, 2 isoterma, 3 isobara, 4 isocora

21. B. La curva 3 è orizzontale (P costante): isobara. La curva 4 è verticale (V costante): isocora. Le curve 1 e 2 scendono entrambe espandendosi, ma la 2 è più ripida: è l'adiabatrica, perché durante l'espansione il gas si raffredda e la pressione cala per due motivi sommati (aumento di V e calo di T), mentre nell'isoterma (curva 1) cala l'aumento di V .

10. Un gas ideale monoatomico (1 mole) si trova inizialmente a $P=2$ atm, $V=10$ L, $T=243,6$ K. Subisce un'espansione isoterma fino a $V=20$ L, seguita da un raffreddamento isocoro fino a una pressione finale di 0,5 atm. Qual è la variazione totale di energia interna del gas dall'inizio alla fine? ($R = 0,0821$ L·atm/mol·K).

A. 0 J

~~B. -15 L·atm~~

~~C. +12,5 L·atm~~

D. -12,5 L·atm

E. +10 L·atm

10. B. La variazione di energia interna (ΔU) è una funzione di stato e dipende solo dalla variazione di temperatura (ΔT). $T_{\text{iniziale}} = 243,6$ K. La prima trasformazione è isoterma, quindi la temperatura intermedia è ancora 243,6 K, mentre la pressione diventa 1 atm ($P_2 = P_1 V_1 / V_2$). La seconda trasformazione è isocora. $T_{\text{finale}} = T_{\text{intermedia}} * (P_{\text{finale}} / P_{\text{intermedia}}) = 243,6 \text{ K} * (0,5 \text{ atm} / 1 \text{ atm}) = 121,8 \text{ K}$.

$$\Delta U = nC_v\Delta T = 1 \text{ mol} * (3/2 R) * (121,8 \text{ K} - 243,6 \text{ K}) = 1,5 * 0,0821 * (-121,8) \approx -15 \text{ L·atm}.$$