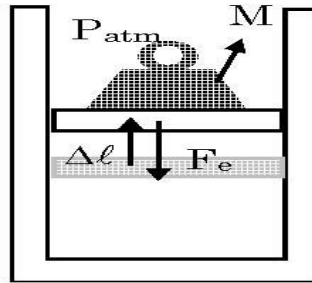


Il lavoro in termodinamica

$$F_e = P_{\text{atm}}S + Mg$$

(S superficie del pistone)



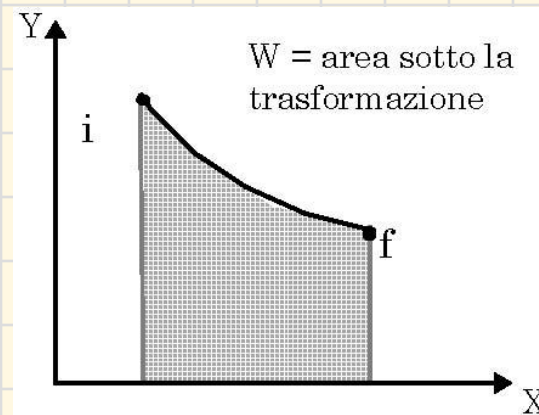
- Il lavoro esterno: $W_{\text{est}} = -F_e \Delta l$ (-: forza e spost. discordi)
- Il lavoro fatto dal sistema sarà: $W = -W_{\text{est}} = F_e \Delta l$
- La forza esercitata dall'ambiente può essere derivata dalla pressione esterna: $F_e = P_e S$ (S = area pistone)
- Si ottiene: $W = F_e \Delta l = P_e S \Delta l = P_e \Delta V$ (ΔV = var. volume gas)
- Se la trasformazione è reversibile (quasi statica) la pressione esterna = interna (equilibrio meccanico)
- Il lavoro diventa $W = P \Delta V$
- Se la trasformazione è reversibile possiamo suddividerla in tratti infinitesimi e il lavoro in ciascun tratto sarà dato da: $dW = PdV$

Lavoro su trasformazione reversibile

- Per una trasformazione reversibile tra uno stato iniziale i ed uno stato finale f , il lavoro complessivo è dato dalla somma dei lavori elementari ovvero

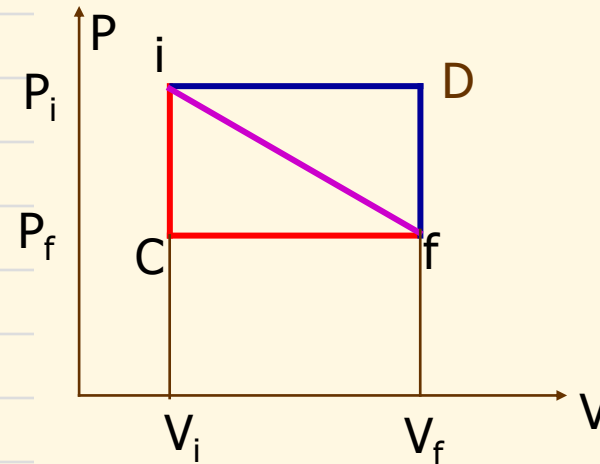
$$W = \int_i^f P dV$$

- Se la trasformazione è rappresentata nel piano PV di Clapeyron, esso è pari all'area sottesa dalla curva rappresentativa della trasformazione stessa
 - Nel caso di una espansione ($V_f > V_i$) il lavoro è positivo
 - Nel caso di una compressione ($V_f < V_i$) il lavoro è negativo
 - Percorrendo al contrario la trasformazione reversibile, da f ad i , il lavoro cambia di segno



Dipendenza lavoro da trasformazione

- Consideriamo uno stato iniziale i ed uno finale f e tre trasformazioni distinte per andare da i ad f
- 1) isocora ($V=\text{cost.}$) + isobara ($P=\text{cost.}$)
- 2) isobara ($P=\text{cost.}$) + isocora ($V=\text{cost.}$)
- 3) diretta



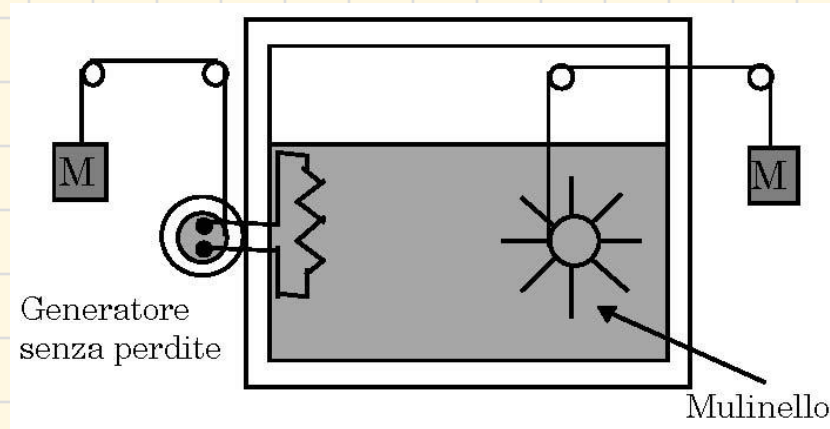
$$W_1 = \int_i^f PdV = \underbrace{\int_i^C PdV}_{=0 \text{ isocora } dV=0} + \int_C^f PdV = P_f \int_C^f dV = P_f [V]_C^f = \underbrace{P_f (V_f - V_i)}_{V_C=V_i}$$

$$W_2 = \int_i^f PdV = \int_i^D PdV + \underbrace{\int_D^f PdV}_{=0 \text{ isocora } dV=0} = P_i \int_i^D dV = P_i [V]_i^D = \underbrace{P_i (V_f - V_i)}_{V_D=V_f}$$

$$W_3 = \text{Area sotto la trasformazione} = W_1 + \frac{1}{2} (P_i - P_f)(V_f - V_i)$$

Lavoro adiabatico

- Supponiamo di isolare il sistema dall'ambiente esterno con pareti adiabatiche in modo da impedire scambi di calore con l'esterno ad esempio utilizziamo un sistema come quello rappresentato in figura



- In qualunque modo viene effettuata la trasformazione
 - più lentamente o più rapidamente,
 - azionando prima il mulinello e poi il generatore
 - azionando prima il generatore e poi il mulinello
- Il lavoro effettuato non dipende dalla particolare trasformazione ma solo dallo stato iniziale e da quelli finale

Lavoro adiabatico

- L'osservazione che il lavoro adiabatico fatto da un sistema termodinamico dipenda solo dalle condizioni iniziali e finali porta a desumere che deve esistere una funzione delle coordinate termodinamiche che rappresentano lo stato del sistema tale che la differenza da essa assunta tra lo stato iniziale e quello finale, sia pari al lavoro eseguito dal sistema durante la trasformazione.

$$U_i - U_f = W_{\text{adiab}}$$

- Tale funzione delle variabili dello stato del sistema (o funzione di stato) è detta energia interna del sistema

$$\Delta U = U_f - U_i = -W_{\text{adiab}}$$

- Il segno meno indica che quando il sistema esegue lavoro adiabatico, $W_{\text{if}} > 0$, lo fa a spese della sua energia interna che, quindi diminuisce: $\Delta U < 0$

La funzione energia interna

- L'osservazione fatta sul lavoro adiabatico ci dice che esiste una funzione di stato, l'energia interna:

$$U(P,V) - U(V,T) - U(P,T)$$

- La variazione dell'energia interna non dipende dalla particolare trasformazione subita dal sistema termodinamico, reversibile, irreversibile, adiabatica, non adiabatica, senza scambi di lavoro, ma solo dallo stato iniziale e dallo stato finale
- Per una trasformazione infinitesima la variazione di energia interna sarà data da

$$dU = -dW_{\text{adiab}}$$

- dU è un differenziale esatto
 - Esiste la funzione U tale che la variazione dell'energia interna è data dalla differenza di valori assunti dalla funzione nel punto finale meno quello del punto iniziale
- Anche il lavoro adiabatico, dW_{adiab} , è un differenziale esatto.

I principio della termodinamica

- E' noto che è possibile effettuare una trasformazione a pressione costante (atmosferica) che porti la temperatura di una certa quantità di acqua dalla temperatura iniziale T_i a quella finale T_f senza compiere lavoro (ad esempio riscaldando il contenitore conduttore di calore mediante una fiamma o facendolo interagire con un termostato)
- In questa trasformazione la variazione della funzione energia interna è la stessa che si può avere nel caso di una trasformazione adiabatica che faccia passare il sistema dallo stesso stato iniziale allo stesso stato finale

$$\Delta U = U_f - U_i$$

- In questo caso, però, non è stato eseguito alcun lavoro ma è stato solo consentito lo scambio di una certa quantità di calore Q dall'ambiente al sistema

I principio della termodinamica

- Affinché il principio di conservazione dell'energia continui a valere deve risultare che il calore Q scambiato durante la trasformazione sia uguale alla variazione di energia interna del sistema:

$$\Delta U = Q$$

- Per convenzione (legata al funzionamento delle macchine termiche) il calore si considera positivo se assorbito dal sistema e negativo in caso contrario
- Nel caso più generale di trasformazione tra stato iniziale e finale che richieda anche l'effettuazione di un certo lavoro la variazione di energia interna del sistema sarà:

$$\Delta U = Q - W_{if}$$

I principio della termodinamica

$$\Delta U = Q - W_{if}$$

- è l'espressione matematica del Primo Principio della Termodinamica:
- Quando un sistema passa dallo stato iniziale i allo stato finale f , la variazione dell'energia interna non dipende dalla particolare trasformazione eseguita ma soltanto dallo stato iniziale e da quello finale ed è pari all'energia acquisita dall'ambiente circostante come flusso di calore meno il lavoro eseguito sull'ambiente circostante
- Il Primo Principio della Termodinamica può essere applicato in ogni processo che avviene in natura in cui intervengono scambi di energia anche sotto forma di calore. Vale sia per i processi reversibili sia per quelli irreversibili

I principio della termodinamica

- Dal Primo Principio della Termodinamica si desume:
- esiste una funzione energia interna del sistema che è funzione dello stato del sistema
- l'energia si conserva
- il calore è una forma di energia, in particolare è l'energia scambiata tra il sistema e l'ambiente circostante attraverso i confini del sistema a causa di una differenza di temperatura tra il sistema e l'ambiente circostante
- essendo il calore un'energia, nel SI si misura in Joule

Gas perfetto

- Consideriamo una massa m di gas contenuta in un recipiente di volume V avente, quindi, densità:

$$\rho = m/V$$

- La quantità di gas contenuta nel volume V può essere espressa in termini di moli.
- Ricordiamo che una mole di una qualunque sostanza è una quantità di sostanza contenente esattamente un numero di elementi elementari (atomi come Cu, Fe, gas nobile come He, Ne oppure molecole come H₂O, CO₂, H₂, O₂, ecc) pari al numero di Avogadro $N_A = 6.022 \times 10^{23}$.
- La massa di una mole di sostanza è, quindi, uguale ad un numero di grammi pari al peso atomico o molecolare della sostanza stessa per cui la relazione tra massa m , numero di moli n e peso molecolare M è:

$$m = n \times M$$

Gas perfetto

- Si è osservato che a densità sufficientemente basse, tutti i gas, indipendentemente dalla loro composizione chimica, hanno una equazione di stato molto semplice che collega tra loro i valori delle coordinate P , V e T

$$PV=nRT$$

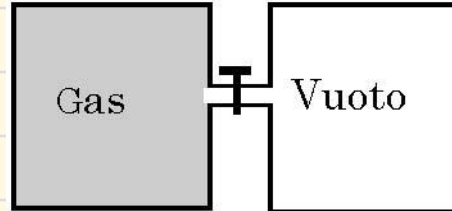
- In cui n è il numero di moli ed R è la costante universale dei gas (derivata dalle Leggi di Avogadro, Charles-Gay Lussac e Boyle)

$$R = 0.08205 \frac{\text{litri} \cdot \text{atm}}{\text{mole} \cdot \text{K}} = 8.314 \frac{\text{joule}}{\text{mole} \cdot \text{K}} = 1.986 \frac{\text{cal}}{\text{mole} \cdot \text{K}}$$

- Si definisce gas perfetto o ideale, un gas che ha questo semplice comportamento in qualsiasi condizione (quindi anche a densità elevate)

Energia interna di un gas perfetto

- La dipendenza dell'energia interna di un gas perfetto dalle sue coordinate termodinamiche può essere desunta dall'esperimento di espansione libera di Joule



- L'espansione libera è una trasformazione irreversibile in quanto, durante la trasformazione, non è verificato l'equilibrio meccanico. Per tale motivo non si possono usare le coordinate termodinamiche del sistema per calcolare il lavoro.
- Si può osservare, però, che la pressione esterna rimane costante e che, nell'ipotesi di contenitore rigido non si ha variazione di volume per cui vale la relazione

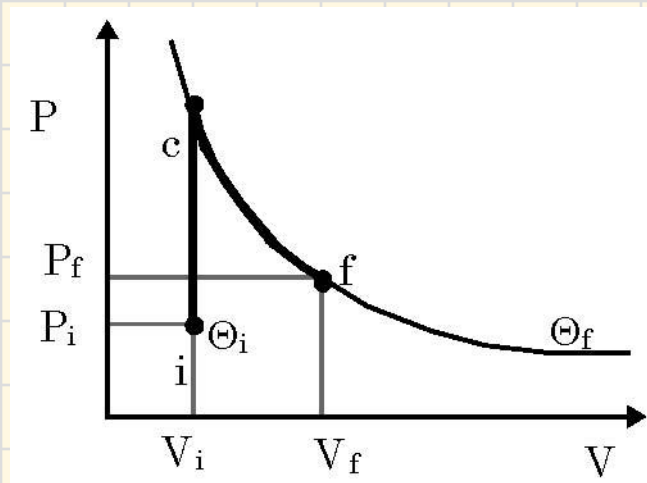
$$W = P_e \Delta V = 0$$

Energia interna di un gas perfetto

- Per valutare il calore scambiato durante la trasformazione si potrebbe usare un calorimetro e si verificherebbe che la temperatura iniziale e quella finale del calorimetro sono uguali per cui:
- Il calore Q scambiato dal gas con il calorimetro è zero (essendo nulla la variazione di temperatura);
- La temperatura finale del gas è uguale a quella iniziale (in quanto uguale a quella del calorimetro)
- Da ciò e da esperimenti più precisi condotti in seguito, si desume che per un gas perfetto Q e W sono nulli e, dal primo principio della termodinamica, si ha che la variazione di energia interna del gas è nulla ($\Delta U=0$ ovvero $U_f=U_i$)
- Per cui l'energia interna di un gas perfetto è funzione solo della sua temperatura

Var. energia interna Gas Perfetto

- Consideriamo una trasformazione qualsiasi (anche non reversibile) che porti un sistema costituito da una certa quantità di gas perfetto da uno stato iniziale i ad uno finale f .
- Poiché l'energia interna è una funzione di stato, si può calcolare la sua variazione utilizzando, invece della trasformazione considerata, una qualsiasi altra che porti il sistema dallo stato iniziale i a quello finale f per la quale sia più agevole il calcolo.



Var. energia interna Gas Perfetto

- È stata considerata una trasformazione reversibile isocora che porti il gas perfetto dalla temperatura iniziale e quella finale e poi un trasformazione reversibile isoterma che porti il gas perfetto al suo stato finale.
- La variazione di energia interna del gas sarà, quindi, pari alla somma della variazione di energia interna delle due trasformazioni

$$\Delta U_{if} = \Delta U_{ic} + \Delta U_{cf}$$

- Poiché sappiamo che l'energia interna di un gas perfetto dipende solo dalla temperatura

$$\Delta U_{cf} = 0$$

- Lungo la trasformazione isocora ic, il lavoro compiuto dal sistema è nullo ($W = P\Delta V = 0$) perciò per il primo principio della termodinamica

$$\Delta U_{ic} = Q$$

Var. energia interna Gas Perfetto

- Il calore Q è, per ipotesi, scambiato reversibilmente.
- Per effettuare la trasformazione ic , occorrono, quindi, infiniti serbatoi di calore ciascuno con una temperatura che differisce dal precedente per un infinitesimo dT che, messi successivamente a contatto con il nostro sistema, provvedano ad elevare reversibilmente la sua temperatura da T_i a T_f
- Il calore scambiato con ciascun serbatoio è
$$dQ = nC_V dT$$
- C_V è il calore molare a volume costante
- Il calore totale sarà (nell'ipotesi che il calore molare sia invariante rispetto alla temperatura)

$$\int_i^c nC_V dT = nC_V (T_c - T_i) = nC_V (T_f - T_i)$$

Var. energia interna Gas Perfetto

- Si può concludere che, per una qualsiasi trasformazione subita da un sistema costituito da n moli di gas perfetto, la variazione di energia interna è data da

$$\Delta U_{if} = nC_v(T_f - T_i)$$

- e, per una trasformazione infinitesima da

$$dU = nC_v dT$$

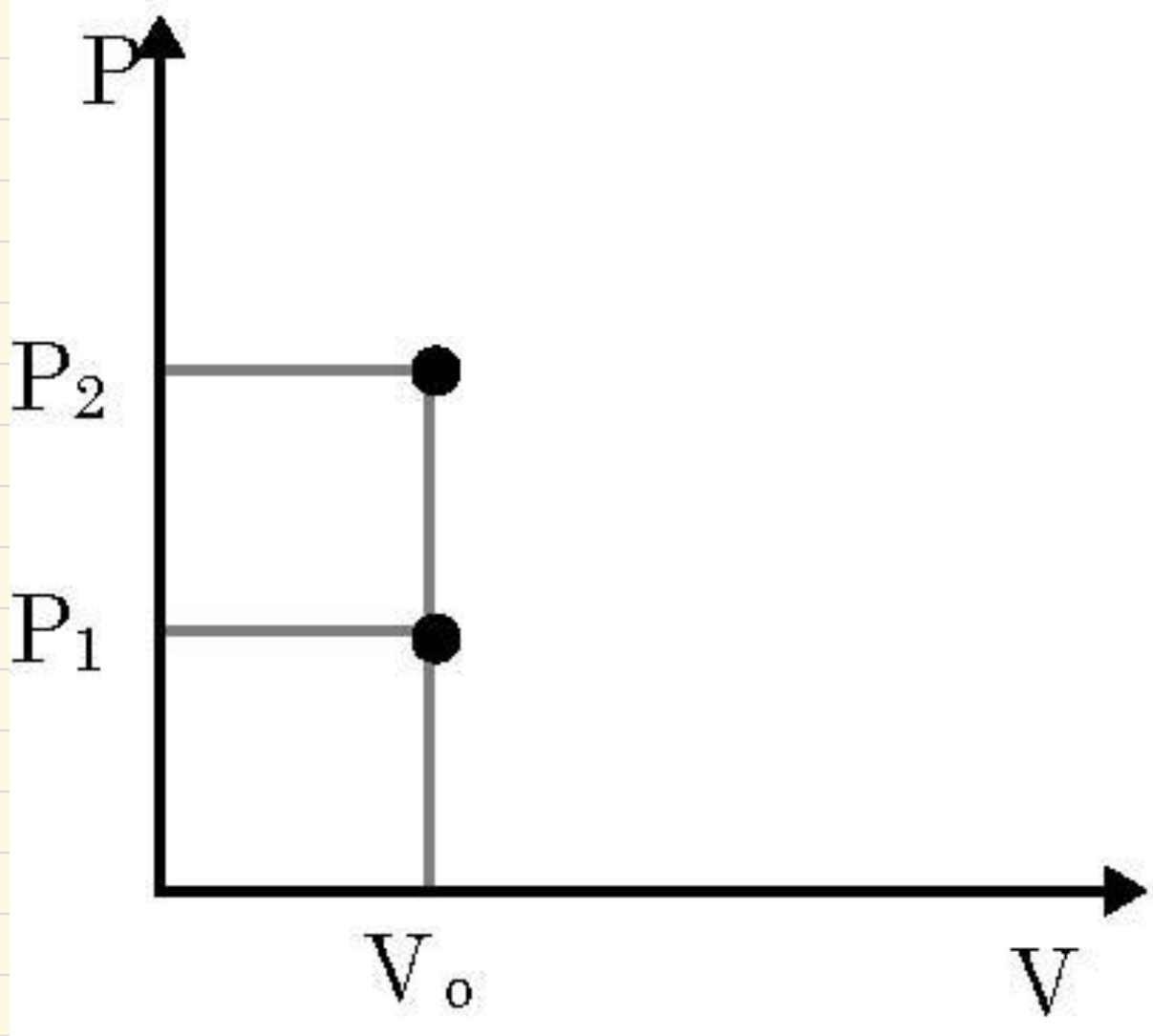
Trasformazione isocora - 1

- Per trasformazione isocora si intende una trasformazione per la quale il volume occupato dal sistema rimane costante durante la trasformazione
- In un tale tipo di trasformazione (stante la legge dei gas) anche la temperatura cambia
- Una trasformazione isocora può essere vista come una trasformazione in cui il volume rimane costante e la temperatura varia
- Per tali trasformazioni risulta

$$W=0 \quad Q=nC_v(T_2-T_1) \quad \Delta U=nC_v(T_2-T_1)$$

- Si dimostra che le relazioni valgono sia per trasformazioni reversibili che per trasformazioni irreversibili

Trasformazione isocora - 2



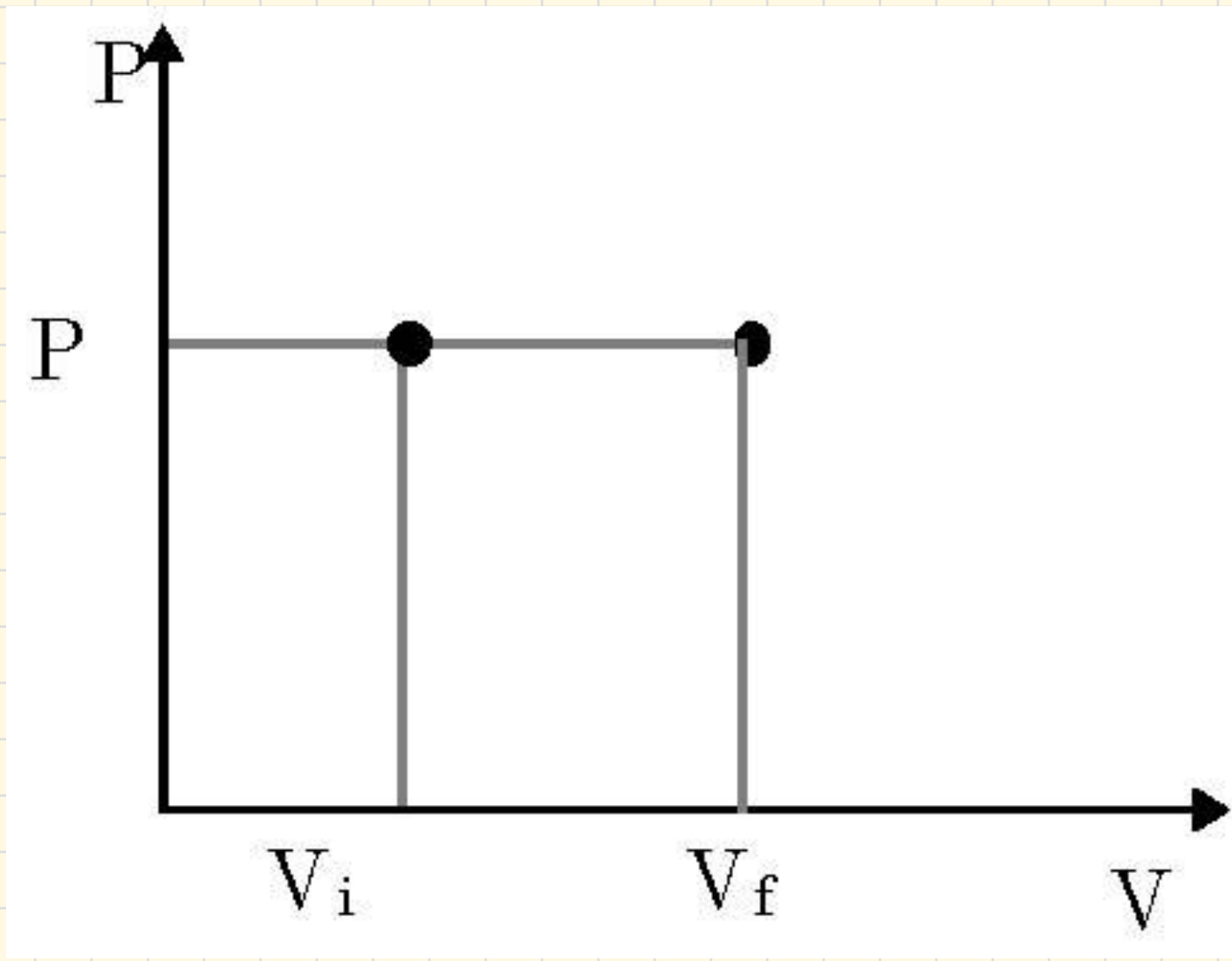
Trasformazione isobara - 1

- Per trasformazione isobara si intende una trasformazione per la quale la pressione esterna è costante; se la trasformazione è reversibile anche la pressione interna sarà costante
- In un tale tipo di trasformazione (stante la legge dei gas) anche la temperatura cambia
- Una trasformazione isobara può essere vista come una trasformazione in cui la pressione rimane costante e la temperatura varia
- Per tali trasformazioni risulta

$$W=P(V_f-V_i) \quad Q=nC_p(T_f-T_i) \quad \Delta U=nC_v(T_f-T_i)$$

- Si dimostra che le relazioni valgono sia per trasformazioni reversibili che per trasformazioni irreversibili (ma va considerata la pressione esterna)

Trasformazione isobara - 2



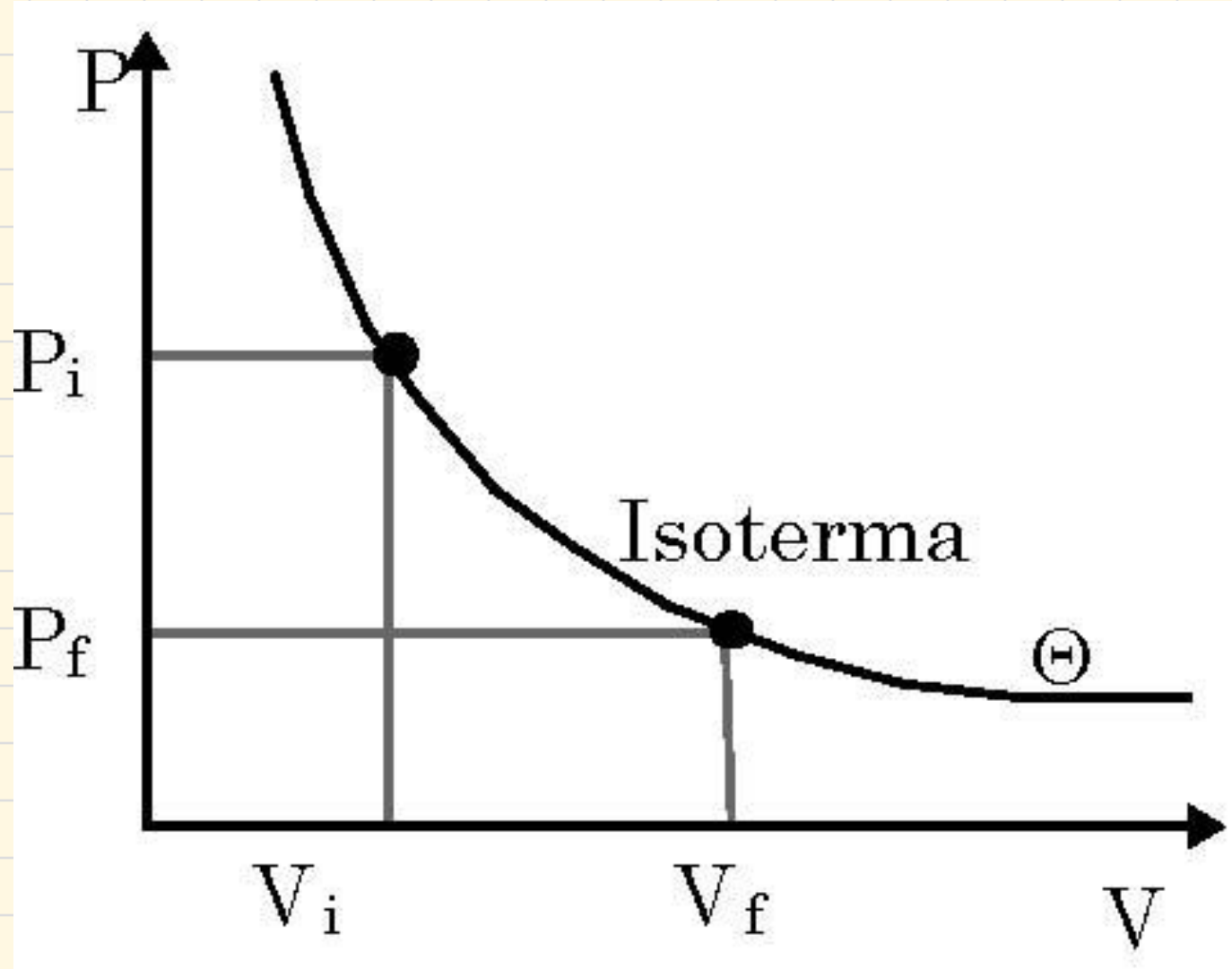
Trasformazione isoterma - 1

- Per trasformazione isoterma si intende una trasformazione per la quale la temperatura rimane costante durante la trasformazione. Tale condizione dimostra che si tratta di una trasformazione reversibile perché se non lo fosse non potremmo conoscere la temperatura del sistema nei vari stadi e non potremmo stabilire se essa sia costante
- Per tali trasformazioni risulta

$$W=nRT\log(V_f/V_i) \quad Q=nRT\log(V_f/V_i) \quad \Delta U=0$$

- Se si ha espansione isoterma ($V_f > V_i$) il lavoro sarà positivo (da sistema ad ambiente) e il calore sarà positivo (da ambiente a sistema)

Trasformazione isoterma - 2



Trasf. Adiabatica – Eq. di Poisson

- Consideriamo una trasformazione adiabatica reversibile di un gas perfetto, per essa vale la relazione

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

γ è il rapporto tra calore molare a pressione costante C_p e calore molare a volume costante C_v ($\gamma > 1$)

- Tale relazione, nota con il nome di equazione di Poisson, vale per qualsiasi trasformazione adiabatica indipendentemente dallo stato iniziale e da quello finale
- Essendo l'espansione libera una trasformazione adiabatica non reversibile, per essa non vale l'equazione di Poisson

Trasformazione adiabatica - 1

- Supponiamo di voler tracciare l'isoterma e l'adiabatica passanti per un punto di coordinate termodinamiche P_0 e V_0
- L'equazione dell'isoterma e dell'adiabatica per P_0 V_0 sono, rispettivamente

$$PV = P_0 V_0 \quad PV^\gamma = P_0 V_0^\gamma$$

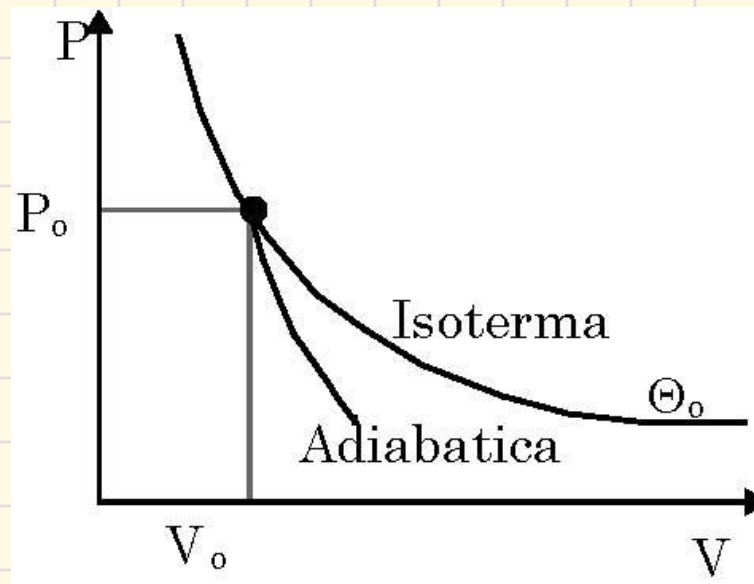
- Esplicitando la pressione in funzione del volume

$$P = P_0 V_0 / V \quad P = P_0 V_0^\gamma / V^\gamma$$

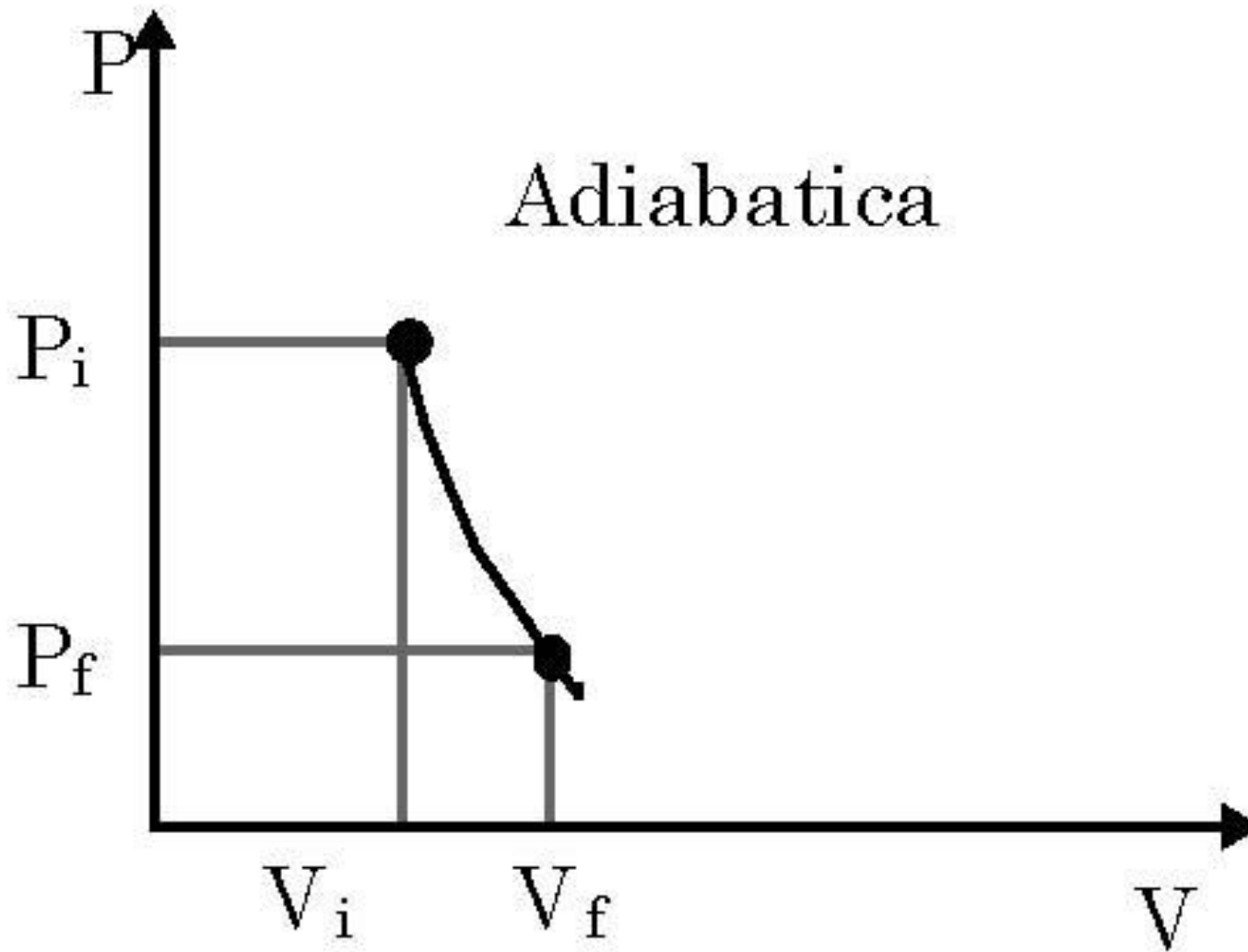
- Se calcoliamo la pendenza delle due curve nel punto P_0 V_0 (deriviamo rispetto a V) otteniamo
- isoterma: $-P_0/V_0$ adiabatica: $-\gamma P_0/V_0$

Trasformazione adiabatica - 2

- Entrambe le pendenze sono negative
- Il valore assoluto della pendenza dell'adiabatica è maggiore del valore assoluto della pendenza dell'isoterma essendo $\gamma > 1$
- In ogni punto, quindi, del piano PV l'adiabatica reversibile ha una pendenza maggiore, in valore assoluto dell'isoterma



Trasformazione adiabatica 3



Trasformazione adiabatica reversibile

- Per trasformazione adiabatica reversibile si intende una trasformazione reversibile per la quale non si abbia scambio di calore tra sistema ed ambiente
- Per tali trasformazioni risulta

$$W = -nC_V(T_f - T_i) \quad Q = 0 \quad \Delta U = nC_V(T_f - T_i)$$

Trasformazioni nel piano PV

- Una trasformazione isocora è rappresentata da una retta parallela all'asse delle pressioni
- Una trasformazione isobara è rappresentata da una retta parallela all'asse dei volumi
- Una trasformazione isoterma soddisfa (dalla legge dei gas perfetti) la relazione $PV=\text{costante}$, quindi è rappresentata da una iperbole per la quale gli assi P e V sono gli asintoti
- Una trasformazione adiabatica soddisfa (equazione di Poisson) la relazione $PV^\gamma=\text{costante}$, quindi sarà anch'essa una curva per la quale gli assi P e V sono gli asintoti