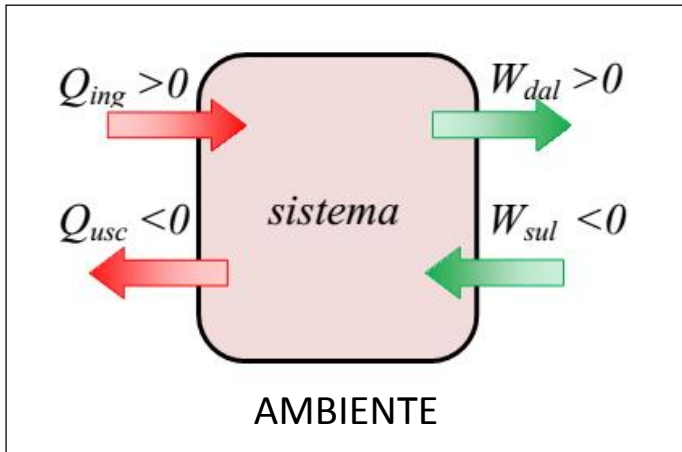


## PRIMI ELEMENTI DI TERMODINAMICA

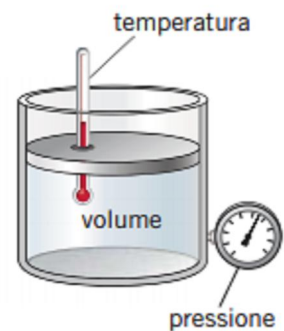


Un **sistema** è un insieme di corpi che possiamo immaginare avvolti da una superficie chiusa, ma permeabile alla materia e all'energia. L'ambiente è tutto ciò che si trova fuori da questa superficie.

La **termodinamica** studia le leggi con cui i sistemi scambiano (cedono e ricevono) energia con l'ambiente.

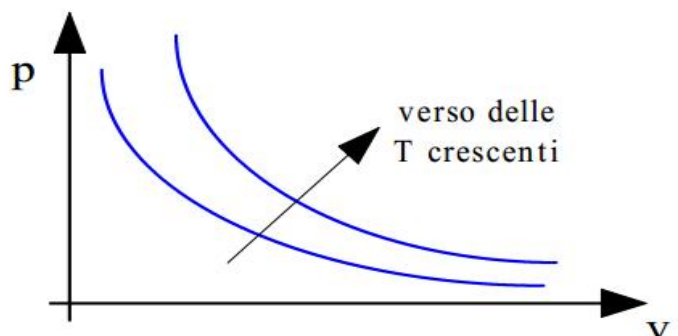
Lo stato di un sistema termodinamico è descritto da tre grandezze: il volume **V** del cilindro, la temperatura **T** del gas e la pressione **P** che il gas esercita contro le pareti.

Se il gas contenuto nel cilindro è regolato da una **equazione di stato** allora il sistema può essere rappresentato mediante un punto in un diagramma pressione-volume (Piano di Clapeyron) e completamente definito se sono note due delle tre grandezze.



uno stato termodinamico è uno stato in cui le variabili che lo caratterizzano hanno lo stesso valore in tutti i punti del sistema.

Non è necessario che il cilindro contenga del gas perfetto: l'importante è che il fluido all'interno del cilindro possieda una **equazione di stato**.

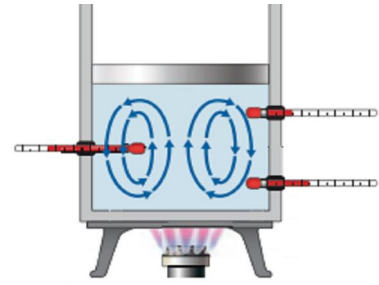


(Piano di Clapeyron)

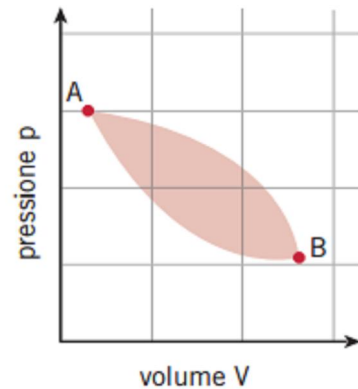
In termodinamica si chiama **fluido omogeneo** qualunque corpo il cui comportamento è regolato da un'equazione di stato.

## TRASFORMAZIONI REALI E TRASFORMAZIONI QUASISTATICHE

Si consideri un sistema termodinamico in uno stato di equilibrio A. Se si modifica in qualche modo il sistema (aumentando o diminuendo improvvisamente la temperatura mettendolo su una fiamma molto intensa) e si aspetta che il sistema si porti in un nuovo stato di equilibrio B, questa trasformazione reale deve essere rappresentata nel modo indicato nella figura a lato.



soltanto i due stati A e B (quello iniziale e quello finale) sono ben definiti. Nella fase intermedia fra i due stati, durante il passaggio dallo stato A allo stato B il comportamento del sistema è molto caotico: al suo interno si creano delle correnti e dei vortici, per cui la pressione ha valori diversi in diverse zone del sistema. Queste correnti trasportano calore; così, in punti diversi dello stesso sistema si misurano temperature diverse.



Per poter utilizzare la funzione di stato è necessario che il sistema fisico si trovi in equilibrio termodinamico. Di conseguenza, le trasformazioni più rilevanti sono costituite da una successione di un numero molto grande (al limite, infinito) di stati di equilibrio, ciascuno dei quali è rappresentato da un punto in un grafico P-V.

Trasformazioni di questo genere si dicono **quasi statiche** (**reversibili**) e sono rappresentate nel piano p-V da una linea continua che congiunge lo stato iniziale a quello finale.



Le trasformazioni reversibili possono essere percorse idealmente in senso inverso mentre non è possibile farlo per una trasformazione irreversibile in quanto non è nota la successione dei punti che ha condotto lo stato dal punto A al punto B.

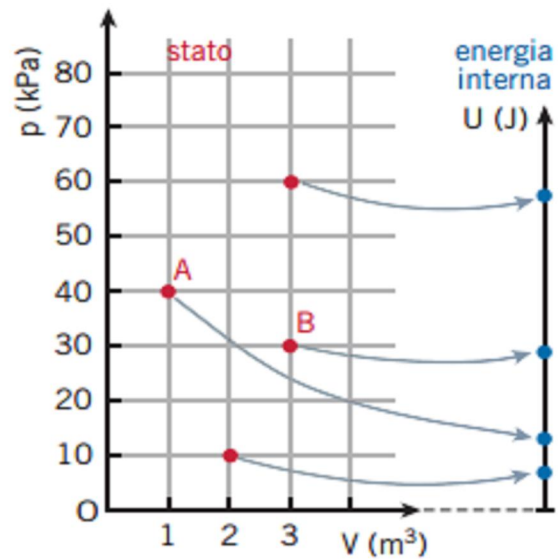
Una **trasformazione quasi statica** è un procedimento ideale in cui la trasformazione è ottenuta passando per un numero enorme di stati di equilibrio intermedi, ognuno dei quali differisce pochissimo da quello precedente

## ENERGIA INTERNA DI UN SISTEMA FISICO

L'energia interna  $U$  di un sistema è definita come l'energia complessiva delle sue costituenti microscopiche.

L'energia interna di un sistema fisico dipende soltanto dalle condizioni in cui esso si trova e non dalla sua storia passata.

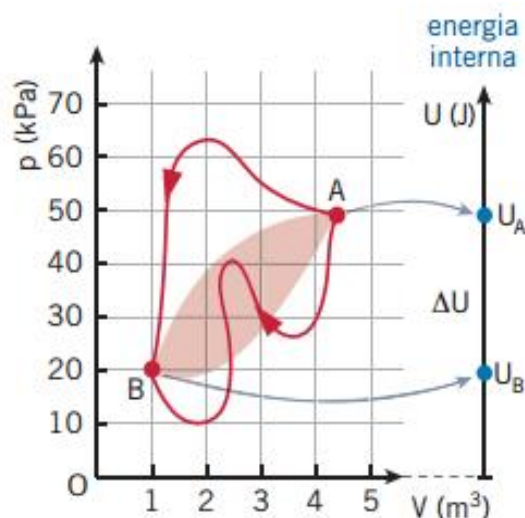
Per esempio, l'energia cinetica delle molecole di un gas dipende soltanto dalla sua temperatura per cui l'energia di agitazione termica e l'energia potenziale globale (per un gas reale) restano invariate nel tempo e a ogni stato  $A$ ,  $B$ , ... di un sistema termodinamico corrisponde un ben definito valore dell'energia interna.



Da queste considerazioni segue che l'energia interna è una **funzioni di stato**.

Le funzioni di stato sono grandezze che dipendono soltanto dalle variabili termodinamiche che servono per descrivere lo stato del sistema fisico a cui si riferiscono.

Si consideri una trasformazione qualunque, in cui un sistema termodinamico passa dallo stato  $A$  allo stato  $B$ . La conseguente variazione  $\Delta U = U(B) - U(A)$  dell'energia interna **dipende soltanto dai due stati  $A$  e  $B$  e non dalla particolare trasformazione  $AB$  seguita dal sistema.**



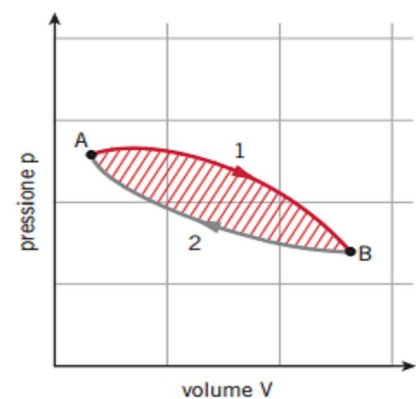
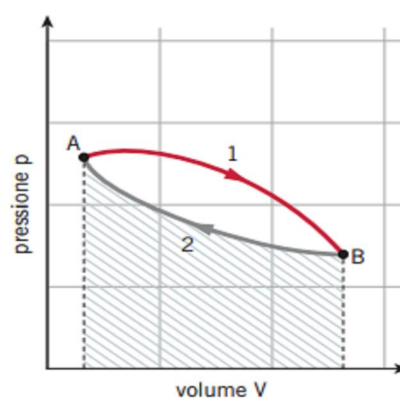
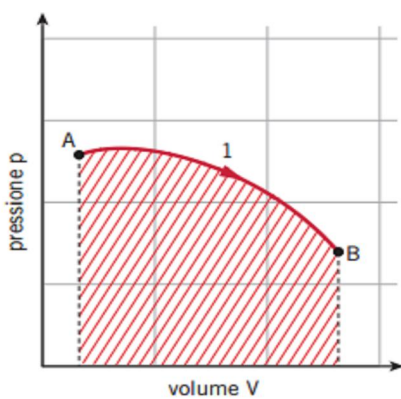
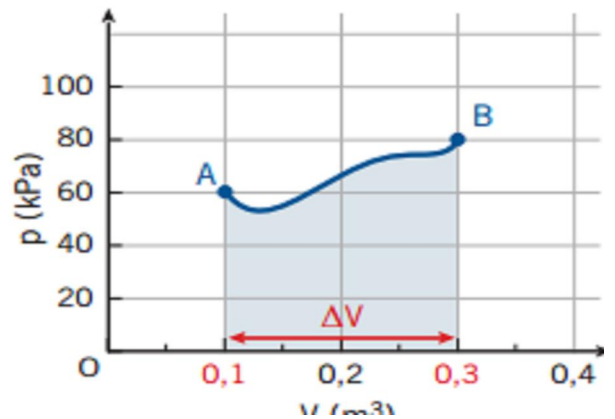
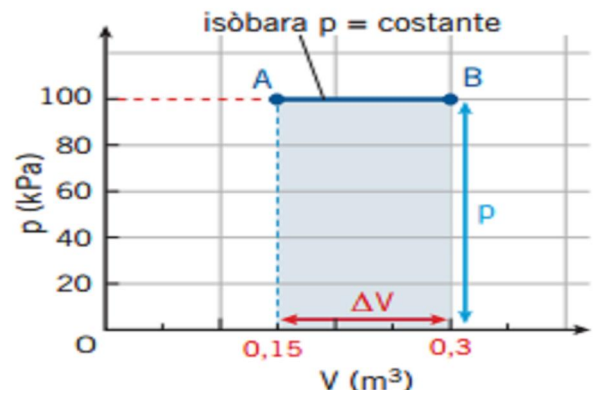
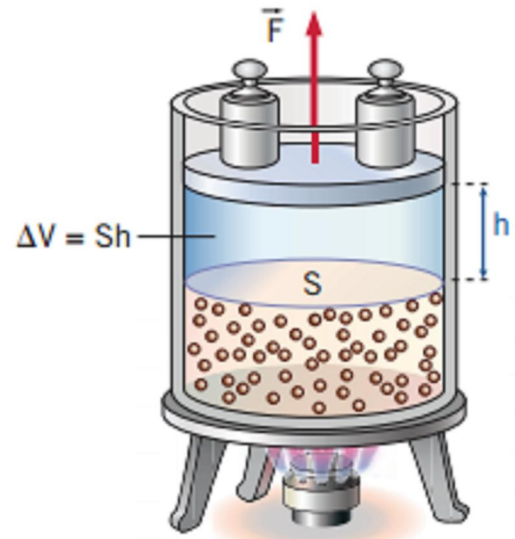
## IL LAVORO TERMODINAMICO

Se si scalda lentamente il gas contenuto nel cilindro, in modo che si espanda a pressione costante (trasformazione isobara) il volume del gas aumenta e poiché il pistone si solleva, il sistema compie un lavoro positivo. Il lavoro  $L$ , che il sistema compie, è uguale al prodotto della forza  $F$ , che spinge verso l'alto il pistone, per lo spostamento  $h$  del pistone.  $L = F \cdot h$  Poiché la forza è uguale al prodotto della pressione  $p$  del gas per la superficie  $S$  del pistone, si ha

$$L = F \cdot h = (P \cdot S) \cdot h = P \cdot (S \cdot h) = P \cdot \Delta V$$

Nel grafico pressione-volume la trasformazione isobara è rappresentata da un segmento orizzontale (perché il valore di  $P$  non cambia). In una trasformazione isobara il lavoro del sistema è uguale all'area della parte di piano compresa tra il grafico e l'asse dei volumi. Questo concetto è vero per qualunque trasformazione. In particolare se il volume aumenta il lavoro è positivo mentre se  $V$  diminuisce il lavoro è negativo.

**Il lavoro termodinamico compiuto dal sistema durante una trasformazione quasistatica è dato dall'area della parte del piano  $P$ - $V$  contenuta tra l'asse dei volumi e il grafico della trasformazione stessa.** Una considerazione molto importante che si può osservare è che il **lavoro non è una funzione di stato** in quanto il valore che assume dipende dalla particolare trasformazione  $AB$  seguita dal sistema.

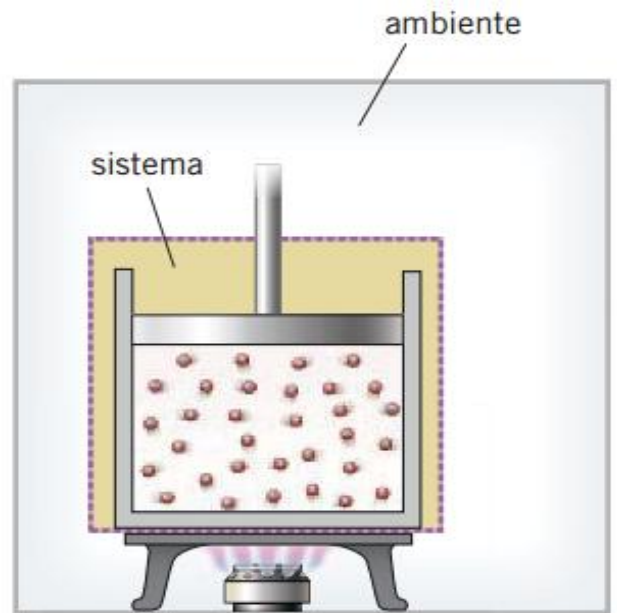
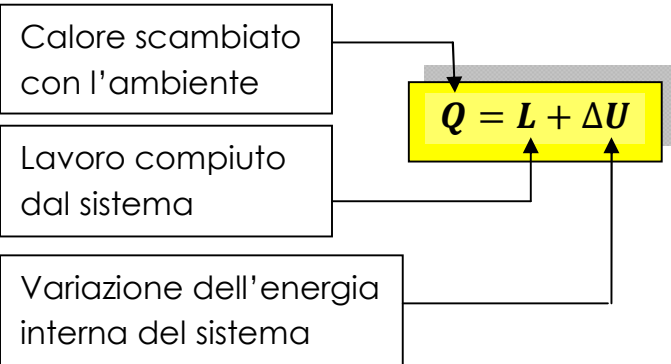


**il lavoro compiuto nel corso di una trasformazione ciclica è uguale all'area della parte di piano racchiusa dalla linea che rappresenta la trasformazione nel grafico  $p$ - $V$ .**

## PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Se si riscalda lentamente il gas contenuto nel cilindro il gas si espanda. Poiché il pistone si solleva, il sistema compie un lavoro positivo. La temperatura del gas subirà una variazione e di conseguenza la sua energia interna  $U$ .

Il **primo principio della termodinamica** afferma che:



$Q$  è **positivo** se il sistema acquista calore dall'ambiente

$Q$  è **negativo** se il sistema cede calore all'ambiente

$L$  è **positivo** se il sistema compie un lavoro verso l'esterno – ambiente –

$L$  è **negativo** se l'ambiente compie un lavoro verso l'interno – sistema –

In un ciclo termodinamico chiuso, essendo  $\Delta U$  funzione di stato, sarà sempre vera la relazione  $Q = L$ .

## CALORE SPECIFICO MOLARE

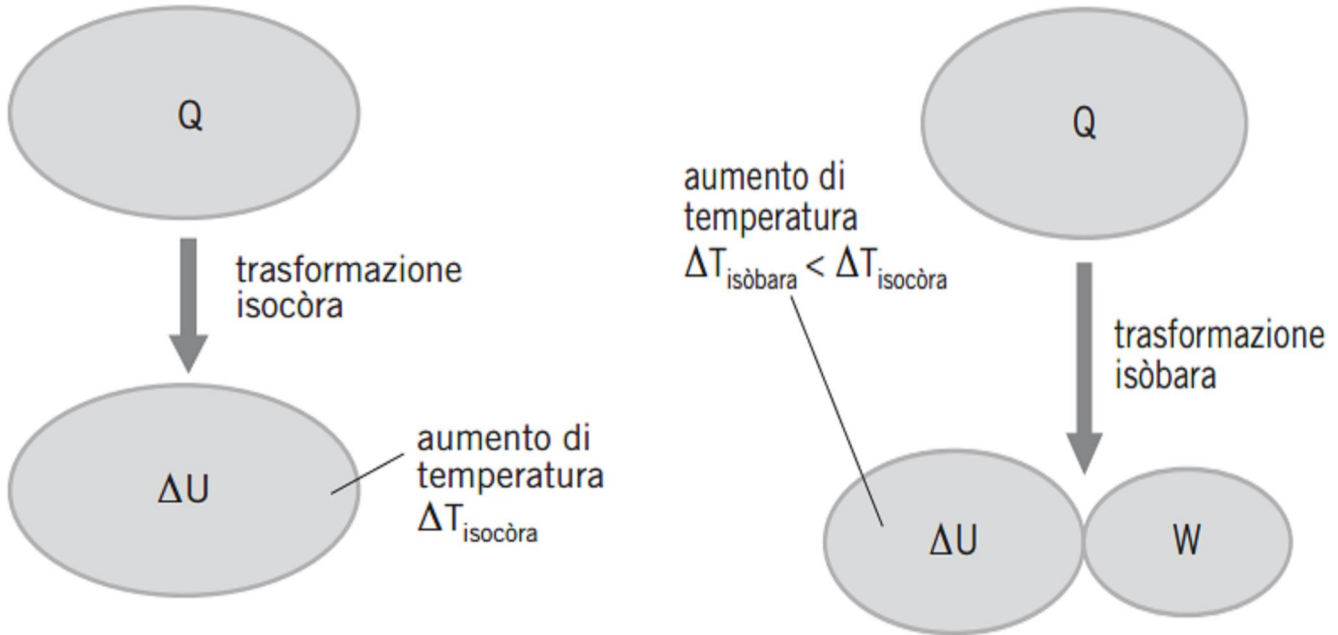
il calore specifico  $c$  di una sostanza è dato dalla formula  $c = \frac{Q}{m\Delta T}$  Per i solidi e per i liquidi non c'è bisogno di aggiungere altro. Ma per i gas l'aumento di temperatura (cioè di energia interna) dovuto a uno scambio di calore  $Q$  dipende dalla particolare modalità con cui avviene il riscaldamento (volume costante o pressione costante).

Per descrivere tale situazione si introducono il calore specifico a volume costante  $c_v$  e quello a pressione costante  $c_p$ , così definiti:

$$c_v = \left( \frac{Q}{m \cdot \Delta T} \right)_{\text{isocora}} \quad c_p = \left( \frac{Q}{m \cdot \Delta T} \right)_{\text{isobara}}$$

in una trasformazione isocora vale la relazione  $\Delta U = Q$ : il lavoro compiuto dal sistema è nullo, per cui tutto il calore assorbito serve ad aumentare la temperatura del gas.

In una trasformazione isobara parte del calore serve a compiere lavoro  $\Delta U + P \cdot \Delta V = Q$  e, quindi, con la stessa quantità di calore  $Q$  si ha un aumento di temperatura minore di quello dell'isocora.



**TRASFORMAZIONE ISOCORA:** Dal primo principio della termodinamica si ha:  $Q = L + \Delta U$  ma essendo la trasformazione isocora  $L = 0 \rightarrow Q = \Delta U$ . Per un gas monoatomico  $\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$  mentre in base alla definizione di calore specifico molare a volume costante  $c_v$  si ha:

$$c_v = \frac{Q}{n \cdot \Delta T} \text{ dove la massa è stata misurata in moli (n) } \rightarrow Q = c_v \cdot n \cdot \Delta T.$$

$$\text{Se } Q = \Delta U \rightarrow \frac{3}{2}n \cdot R \cdot \Delta T = c_v \cdot n \cdot \Delta T \rightarrow c_v = \frac{3}{2}R \text{ (gas monoatomico)}$$

**TRASFORMAZIONE ISOBARA:** Dal primo principio della termodinamica si ha:  $Q = L + \Delta U$  ma essendo la trasformazione isobara  $L = P \cdot \Delta V$  quindi si ha:  $Q = P \cdot \Delta V + \Delta U$

- in base all'equazione di stato dei gas perfetti si ha  $P \cdot \Delta V = n \cdot R \cdot \Delta T$
- per un gas monoatomico  $\Delta U = \frac{3}{2}n \cdot R \cdot \Delta T$

sostituendo si ha:  $Q = n \cdot R \cdot \Delta T + \frac{3}{2}n \cdot R \cdot \Delta T \rightarrow Q = \frac{5}{2}n \cdot R \cdot \Delta T$ . In base alla definizione di calore specifico molare a pressione costante  $c_p$  si ha:  $c_p = \frac{Q}{n \cdot \Delta T}$  dove la massa è stata misurata in moli (n)  $\rightarrow Q = c_p \cdot n \cdot \Delta T$

Confrontando le due equazioni:  $Q = \frac{5}{2}n \cdot R \cdot \Delta T$  e  $Q = c_p \cdot n \cdot \Delta T \rightarrow \frac{5}{2}n \cdot R \cdot \Delta T = c_p n \cdot \Delta T$   
 $c_p = \frac{5}{2}R$  (gas monoatomico). Il rapporto  $\frac{c_p}{c_v} = \gamma$  e per un gas monoatomico vale  $\gamma = \frac{5}{3}$

**Relazione di Mayer:**  $Q = P \cdot \Delta V + \Delta U \rightarrow c_p \cdot n \cdot \Delta T = n \cdot R \cdot \Delta T + \frac{3}{2}n \cdot R \cdot \Delta T$  da cui segue

$$c_p = R + \frac{3}{2}R \text{ ma } c_v = \frac{3}{2}R \text{ per cui } c_p = R + c_v$$

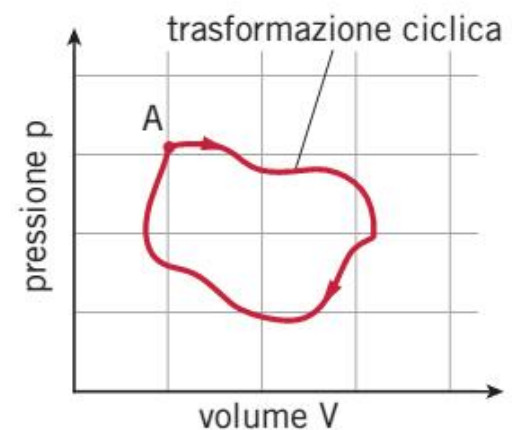
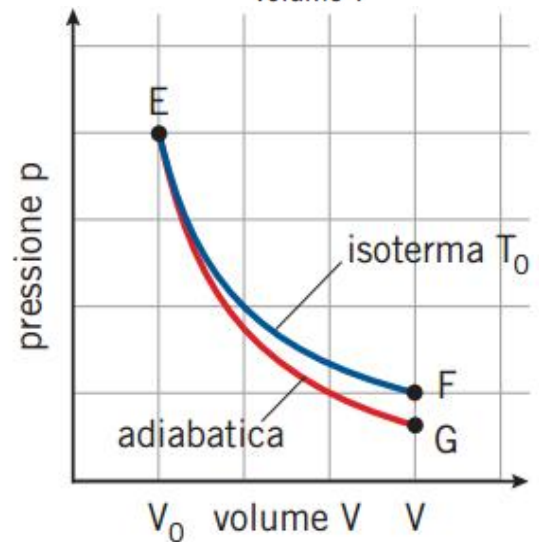
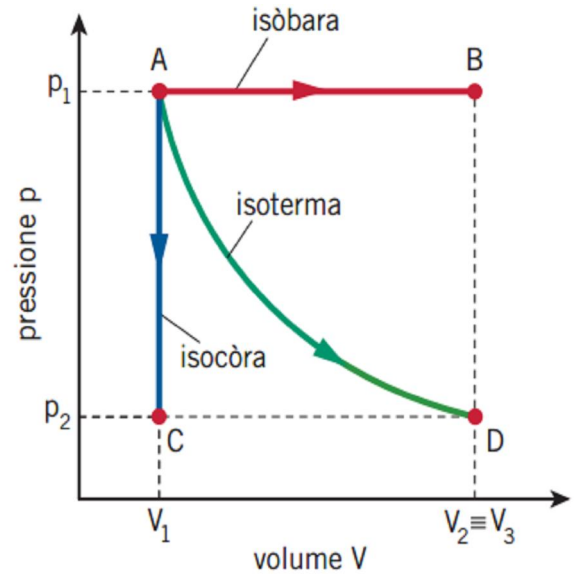
## TRASFORMAZIONI QUASISTATICHE PARTICOLARI

Tra le infinite trasformazioni quasistatiche possibili ve ne sono alcune particolarmente semplici e interessanti.

- **Trasformazione isocora** ( $V$  costante)
- **Trasformazione isobara** ( $P$  costante)
- **Trasformazione isoterma** ( $T$  costante)
- **Trasformazione adiabatica** ( $Q=0$ )

Ai fini pratici una trasformazione deve potersi ripetere per un numero indefinito di cicli per cui sono molto interessanti le trasformazioni cosiddette cicliche

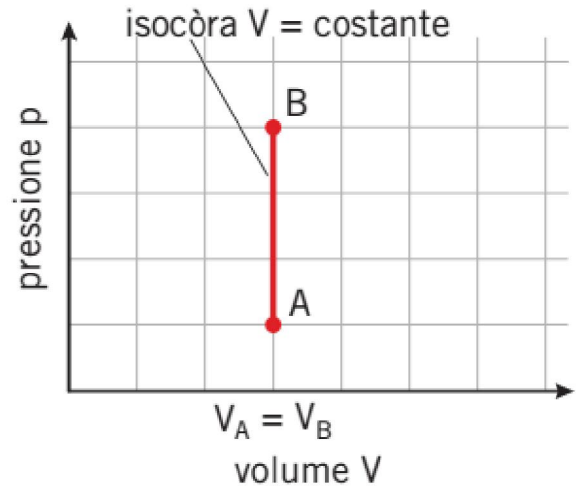
- **Trasformazione cicliche**  
**ciclo termodinamico** (lo stato iniziale coincide con quello finale)



## TRASFORMAZIONE ISOCORA

In una trasformazione isocora il volume resta costante per cui il gas non compie lavoro. Dal primo principio della termodinamica segue  $Q = L + \Delta U \rightarrow Q = \Delta U$

Nelle pagine precedenti è stato dimostrato che  $\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$



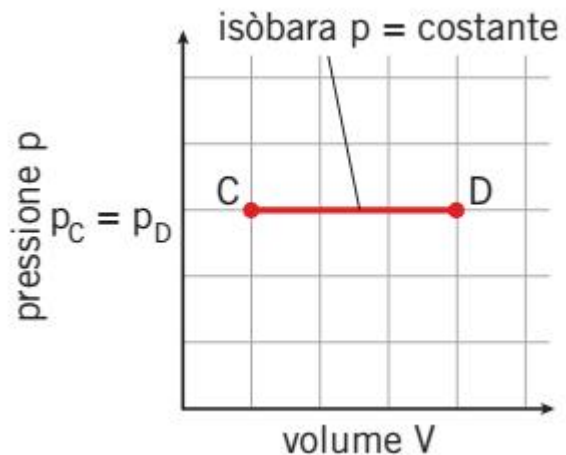
## TRASFORMAZIONE ISOBARA

$$Q = P \cdot \Delta V + \Delta U$$

il calore assorbito durante una trasformazione isobara serve in parte per aumentare la temperatura del sistema (aumenta U) e in parte per compiere lavoro.

$$\left. \begin{array}{l} P \cdot \Delta V = n \cdot R \cdot \Delta T \\ \Delta U = \frac{3}{2}n \cdot R \cdot \Delta T \end{array} \right\} \boxed{Q = P \cdot \Delta V + \Delta U}$$

$$Q = n \cdot R \cdot \Delta T + \frac{3}{2}n \cdot R \cdot \Delta T = \frac{5}{2}n \cdot R \cdot \Delta T$$

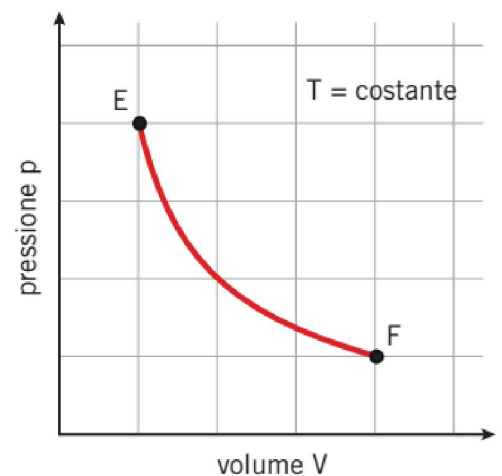


## TRASFORMAZIONE ISOTERMA

Nel diagramma pressione-volume una trasformazione a temperatura costante del gas perfetto è rappresentata dall'arco di iperbole. Dato che la variazione dell'energia interna è data da  $\Delta U = \frac{3}{2}n \cdot R \cdot \Delta T$  se T non varia U rimane costante. Dal primo principio della termodinamica segue  $Q = L + \Delta U \rightarrow Q = L$

il lavoro L è uguale all'area racchiusa tra l'iperbole e l'asse delle ascisse:

$L = Q = n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$  o anche  $L = Q = n \cdot R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$  applicando l'equazione dei gas perfetti alla trasformazione isoterma.



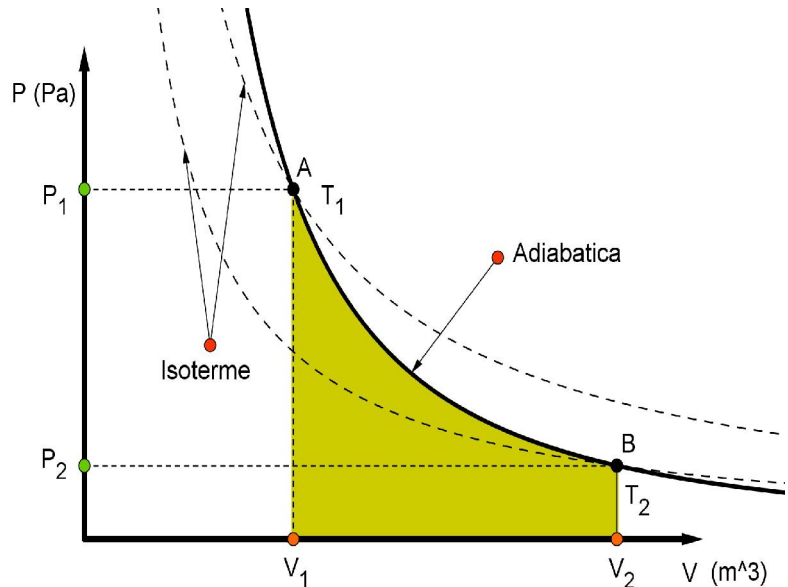


## TRASFORMAZIONE ADIABATICA

In una trasformazione adiabatica non c'è scambio di calore tra ambiente e sistema per cui in base al primo principio della termodinamica  $Q = L + \Delta U$

$$\Delta U = -L$$

In una espansione adiabatica il gas compie un lavoro positivo e la sua energia interna diminuisce. Pertanto il gas si raffredda e il grafico è più pendente di quello dell'isoterma.



Le quattro grandezze termodinamiche  $T_1, V_1, T_2, V_2$ , sono legate tra loro dalla relazione:

$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{cost} \text{ o anche } P \cdot V^{\gamma} = \text{cost} \text{ dove } \frac{c_p}{c_v} = \gamma$$

## TRASFORMAZIONE CICLICA – CICLO TERMODINAMICO

In una trasformazione ciclica lo stato iniziale coincide con quello finale e di conseguenza  $\Delta U = 0$  (funzione di stato)

Dal primo principio della termodinamica segue  $Q = L + \Delta U \rightarrow Q = L$

Il lavoro compiuto in un ciclo termodinamico risulta pari all'area della figura piana il cui contorno è definito dalle trasformazioni che realizzano il ciclo.

Nella figura a lato, per esempio, il ciclo è realizzato con due trasformazioni adiabatiche AB e CB e da due trasformazioni isocore.

