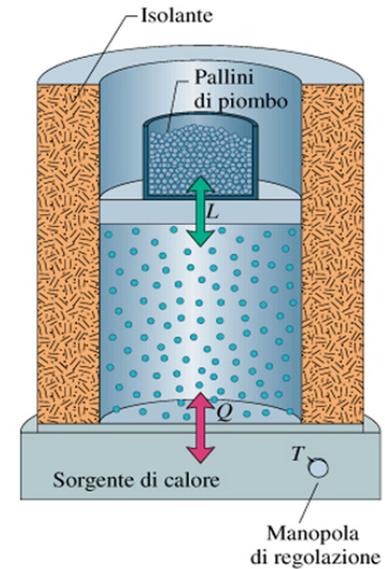


Calore, lavoro e trasformazioni termodinamiche (1)

Attraverso scambi di calore un sistema scambia energia con l'ambiente. Tuttavia si scambia energia anche quando le forze (esterne e interne al sistema) compiono lavoro. Nell'esempio a fianco, un gas è racchiuso in una camera cilindrica con un pistone mobile. La pressione del gas è bilanciata ponendo dei pesi sul pistone e le pareti del cilindro isolano termicamente il gas dall'esterno (pareti *adiabatiche*).



Lo *stato iniziale* i del gas è caratterizzato dalle variabili di stato: pressione P_i , volume V_i , temperatura T_i . Diminuendo il peso sul pistone, il gas si espanderà fino a un volume finale V_f . In questo processo il gas compie un lavoro L tramite la forza che esercita sul pistone, $F = AP$ (dove A è l'area del pistone):

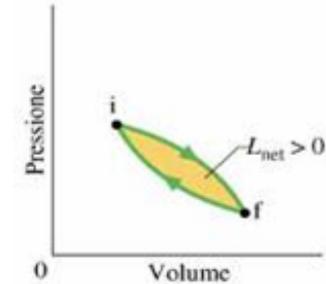
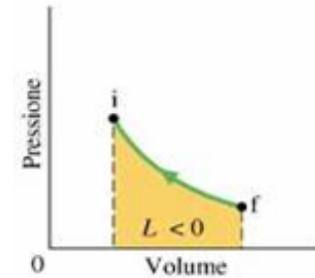
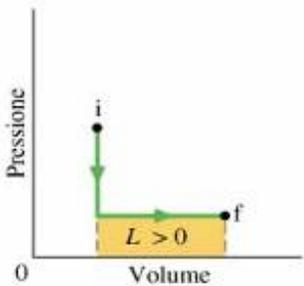
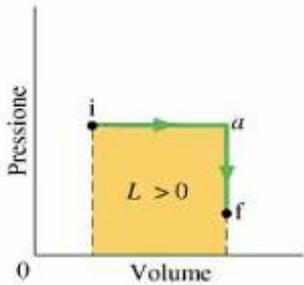
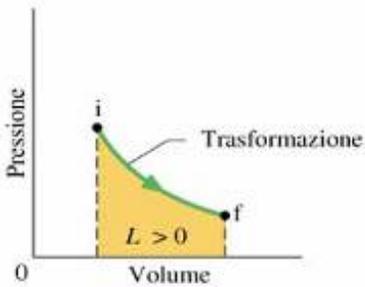
$$dL = Fds = (AP)ds = PdV \Rightarrow L = \int_{V_i}^{V_f} PdV$$

Il calcolo dell'integrale richiede la conoscenza di $P(V)$, pressione del gas in funzione del volume. Si noti anche che se T_f è la temperatura finale, in generale $T_f \neq T_i$.

Calore, lavoro e trasformazioni termodinamiche (2)

Esistono infinite trasformazioni che portano il gas dallo stato i allo stato f . Per rappresentarle si usa molto riportare il grafico $P(V)$ nel piano $P-V$. Il lavoro fatto dal gas (vedi a sinistra) è pari all'area sottostante la curva $P(V)$, dipende dal tipo di trasformazione. Si noti che (figura a destra):

- invertendo la trasformazione (da f ad i) il lavoro cambia segno;
- per un *ciclo* (trasformazione che riporta il sistema nello stato iniziale) il lavoro è pari all'area racchiusa dal ciclo (positivo o negativo a seconda che il ciclo sia percorso in senso orario o antiorario).



La quantità di calore Q scambiata dal sistema nella trasformazione non è quantificabile graficamente in modo semplice, ma come L dipende dal tipo di trasformazione.

Riassumendo: Q ed L quantificano le energie scambiate dal sistema con l'ambiente attraverso le due diverse modalità possibili.

Prima Legge della Termodinamica

L'energia, anche se trasferita e trasformata, nel suo complesso si conserva sempre. Se un sistema scambia energia con l'ambiente (scambiando calore e/o compiendo lavoro), la somma delle energia di sistema e ambiente rimane inalterata.

Chiamiamo l'energia associata alle particelle del sistema *energia interna*, E_{int} . Per la conservazione dell'energia, possiamo enunciare la **prima legge della Termodinamica**: *La variazione dell'energia interna di un sistema è pari alla differenza tra calore scambiato dal sistema con l'ambiente e lavoro compiuto dal sistema sull'ambiente.*

Cioè $\Delta E_{int} = Q - L$, o, in termini differenziali: $dE_{int} = dQ - dL$.¹

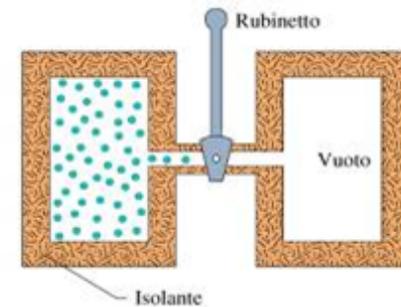
Nota: la variazione di energia interna fra due stati i e f è ben definita ed è *indipendente dalla trasformazione* tra i due stati. Una funzione che ha tale proprietà si chiama *funzione di stato* (o *dello stato del sistema*). L'energia interna è una funzione di stato

La validità della prima legge della termodinamica comporta anche che, sebbene sia Q che L dipendano dalla trasformazione, la loro differenza $Q - L$ è da essa indipendente

¹Si usa anche la notazione $dE = \delta Q - \delta L$ per mettere in evidenza che i due termini di destra non sono i differenziali di una qualche funzione, come è invece il termine a sinistra dell'uguaglianza

Vari tipi di trasformazioni

- *Adiabatica*: non c'è scambio di calore con l'ambiente, $Q = 0$, $\Delta E_{int} = -L$
- *Isocora* o a volume costante: il sistema non compie lavoro, $L = 0$, $\Delta E_{int} = Q$
- *Isobara* o a pressione costante: possiamo dire che $L = P(V_f - V_i)$
- *Ciclica*: il sistema ripassa (ciclicamente) per lo stesso stato. In un ciclo, la natura di funzione di stato di E_{int} implica $\Delta E_{int} = 0$, quindi $Q = L$
- *Espansione libera*: un gas si espande liberamente (come in figura) all'interno di un contenitore isolato termicamente. $Q = 0$ perché il sistema è isolato, $L = 0$ perché il gas non fa lavoro, da cui $\Delta E_{int} = 0$



(notare che quest'ultima trasformazione è sicuramente *irreversibile*, non passando per stati di equilibrio; le altre possono essere *reversibili* se passano da stati di equilibrio)

Il gas ideale (o perfetto)

Per i gas, si usa molto indicare la quantità di gas in *moli*: una mole = un numero N_A di Avogadro di particelle, $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$. La mole, indicata come “mol”, è una delle unità fondamentali del Sistema Internazionale.

Se un campione di sostanza contiene N particelle (atomi o molecole), il numero di moli di tale sostanza è $n = N/N_A$.

In un gas, le particelle tendono a comportarsi come particelle indipendenti. A bassa densità, il comportamento di gas diversi diventa sempre più simile e tutti i gas reali soddisfano con buona approssimazione *l'equazione di stato² dei gas ideali* (o perfetti)

$$PV = nRT$$

In tale relazione n è il numero di moli del gas e $R = 8.3144 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ è la cosiddetta *costante dei gas*, determinabile sperimentalmente. In alternativa, utilizzando la *costante di Boltzmann*, $k_B = R/N_A = 1.3806 \cdot 10^{-23} \text{ J}/\text{K}$, e scrivendo $N = nN_A$, la legge dei gas ideali diventa

$$PV = Nk_B T$$

²In generale, un'equazione di stato lega le variabili di stato fra di loro

Lavoro svolto da un gas ideale

- *Lavoro svolto in una trasformazione isoterma* ($T = \text{costante}$):
Il lavoro L compiuto dal gas in un'espansione dal volume V_i al volume V_f è

$$L = \int_{V_i}^{V_f} P dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV = nRT \log \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

(logaritmo naturale, non in base 10) usando l'equazione di stato $PV = nRT$.

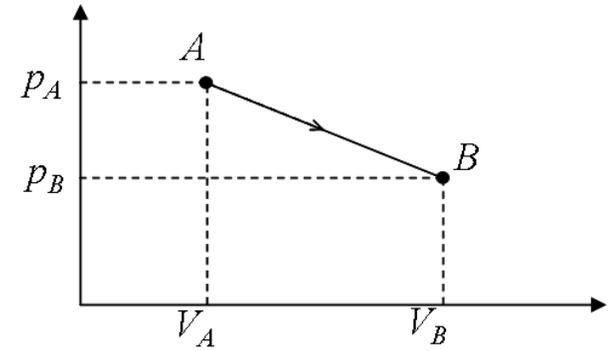
- *Lavoro svolto in una trasformazione isobara* ($P = \text{costante}$):

$$L = \int_{V_i}^{V_f} P dV = P \int_{V_i}^{V_f} dV = P(V_f - V_i) = nR(T_f - T_i)$$

- *Lavoro svolto in una trasformazione isocora* ($V = \text{costante}$): ovviamente $L = 0$.

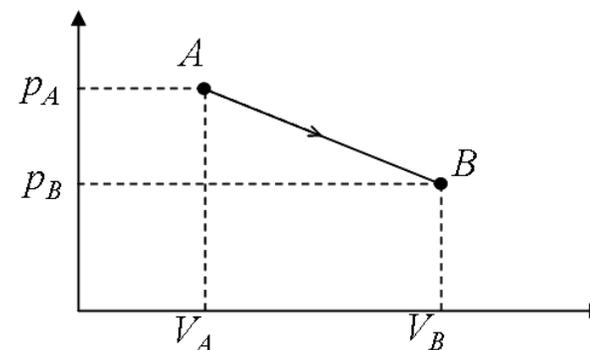
Gas ideali e prima legge della termodinamica: applicazione (1)

Si consideri una certa quantità di un gas ideale e sia data la trasformazione $A \rightarrow B$ reversibile con $P_A = 20$ atm e $V_A = 10$ l, $P_B = 10$ atm e $V_B = 20$ l, indicata in figura. Determinare il punto della trasformazione, (P_m, V_m) , in cui la temperatura del gas è massima.



Gas ideali e prima legge della termodinamica: applicazione (1)

Si consideri una certa quantità di un gas ideale e sia data la trasformazione $A \rightarrow B$ reversibile con $P_A = 20$ atm e $V_A = 10$ l, $P_B = 10$ atm e $V_B = 20$ l, indicata in figura. Determinare il punto della trasformazione, (P_m, V_m) , in cui la temperatura del gas è massima.



In ogni punto della trasformazione vale $T = \frac{PV}{nR}$. Esprimiamo ora P in funzione di V .

Nella trasformazione indicata deve essere $P = a + bV$ dove a e b sono delle costanti da determinare. Imponendo $P_A = a + bV_A$ e $P_B = a + bV_B$ si ottiene $a = 30$ atm e $b = -1.0$ atm/l. Perciò, nei punti della trasformazione abbiamo $P = a + bV \rightarrow \frac{nRT}{V} = a + bV \rightarrow T = \frac{1}{nR}(a + bV)V$.

Il punto V_m di massima temperatura si ottiene imponendo $\frac{dT}{dV} = \frac{1}{nR}(a + 2bV) = 0$ da cui

$V_m = -\frac{a}{2b} = 15$ l (notare che $\frac{d^2T}{dV^2} = \frac{2b}{nR} < 0$). Infine $P_m = a + bV_m = 15$ atm.

Si noti che si poteva giungere allo stesso risultato considerando l'intersezione tra una isoterma e la trasformazione data, imponendo che l'intersezione (normalmente costituita da due punti distinti) si riduca ad un unico punto.

Energia interna e calori specifici

L'energia interna E_{int} di un sistema è la somma delle energie cinetiche e potenziali (dovute alle interazioni) delle particelle che lo compongono.

In generale, è una funzione complicata delle variabili di stato.

Per un gas ideale, si può mostrare sperimentalmente e con un modello microscopico (*teoria cinetica dei gas*) che *l'energia interna è funzione solo della temperatura*.

Il calore Q scambiato da un gas con l'ambiente può essere scritto come $Q = nc\Delta T$, dove c è il *calore specifico molare* che in generale *dipende dalla trasformazione seguita*

Per una trasformazione a volume costante (isocora): $Q = nc_V\Delta T$, dove c_V è il *calore specifico molare a volume costante*. Dalla prima legge della termodinamica, dato che $L = 0$, segue che $\Delta E_{int} = Q$, da cui, assumendo che c_V non dipenda da T :

$$E_{int} = nc_V T$$

In un gas ideale c_V è effettivamente una costante, il cui valore dipende solo dal tipo di molecole del gas: se il gas è *monoatomico*, $c_V = \frac{3}{2}R$; se è *biatomico*, $c_V = \frac{5}{2}R$; se formato da molecole poliatomiche, $c_V = 3R$.

Calore specifico a pressione costante

Consideriamo ora una *trasformazione a pressione costante*.

Possiamo scrivere $Q = nc_P\Delta T$, con c_P *calore specifico molare a pressione costante*.

In una trasformazione isobara il lavoro fatto dal gas è $L = P\Delta V$. Dalla prima legge della termodinamica otteniamo $\Delta E_{int} = Q - L$, da cui $nc_V\Delta T = nc_P\Delta T - P\Delta V$.

Usiamo la legge dei gas ideali: $P\Delta V = nR\Delta T$ e quindi $nc_V\Delta T = nc_P\Delta T - nR\Delta T$, e infine:

$$c_P = c_V + R$$

ovvero, per un gas ideale monoatomico, $c_P = \frac{5}{2}R$; per uno biatomico, $c_P = \frac{7}{2}R$; per uno poliatomico, $c_P = 4R$.

Gas ideali e prima legge della termodinamica: applicazione (2)

Una mole di gas monoatomico a pressione $P_A = 1.0 \text{ atm}$, volume $V_A = 22.4 \text{ l}$ e temperatura $T_A = 273 \text{ K}$ compie le seguenti trasformazioni reversibili:

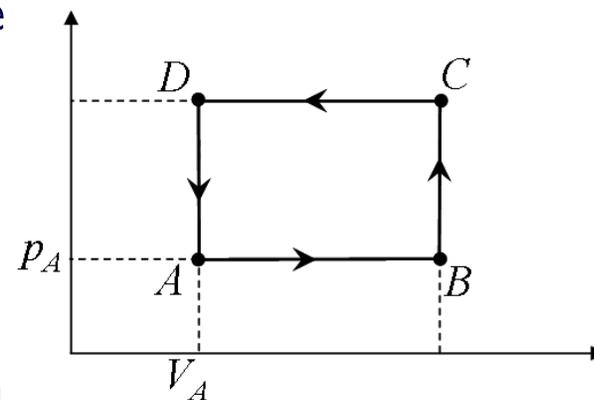
$A \rightarrow B$ isobara con $V_B = 1.2V_A$;

$B \rightarrow C$ isocora con $P_C = 1.2P_A$;

$C \rightarrow D$ isobara con $V_D = V_A$;

$D \rightarrow A$ isocora per chiudere il ciclo.

Calcolare: (a) la massima T del ciclo; (b) il lavoro fatto nel ciclo; (c) il calore scambiato.



Prima di tutto notiamo che i valori di volume, pressione e temperatura per i punti B , C e D sono:

$$V_B = 1.2V_A, \quad P_B = P_A \quad \text{e} \quad T_B = \frac{P_B V_B}{nR} = 1.2 \frac{P_A V_A}{R} = 1.2T_A;$$

$$V_C = V_B = 1.2V_A, \quad P_C = 1.2P_A \quad \text{e} \quad T_C = \frac{P_C V_C}{nR} = 1.44 \frac{P_A V_A}{R} = 1.44T_A = 393 \text{ K};$$

$$V_D = V_A, \quad P_D = P_C = 1.2P_A \quad \text{e} \quad T_D = 1.2 \frac{P_A V_A}{nR} = T_B.$$

Si noti che C è il punto più a destra e in alto del ciclo; esso quindi sarà anche il punto alla temperatura massima pari a $T_C = 393 \text{ K}$. Dato che lungo le isocore non viene prodotto lavoro, il lavoro complessivo in un ciclo è pari a quello prodotto nelle due isobare. Quindi

$$L = L_{AB} + L_{CD} = P_A(V_B - V_A) + P_C(V_D - V_C) = (P_A - P_C)(V_B - V_A) = -91 \text{ J}.$$

In un ciclo, il calore scambiato è pari al lavoro compiuto. Quindi $Q = L = -91 \text{ J}$. D'altra parte si poteva anche calcolare direttamente come segue

$$\begin{aligned} Q &= Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA} \\ &= n_{CP}(T_B - T_A) + n_{CV}(T_C - T_B) + n_{CP}(T_D - T_C) + n_{CV}(T_A - T_D) \\ &= n \frac{5}{2} R(0.2T_A) + n \frac{3}{2} R(0.24T_A) - n \frac{5}{2} R(0.24T_A) - n \frac{3}{2} R(0.2T_A) \\ &= nRT_A \left(\frac{5}{2} 0.2 + \frac{3}{2} 0.24 - \frac{5}{2} 0.24 - \frac{3}{2} 0.2 \right) = -91 \text{ J} \end{aligned}$$

Gas ideali e prima legge della termodinamica: applicazione (3)

Un recipiente cilindrico con pareti adiabatiche, di sezione $A = 0.3 \text{ m}^2$ e lunghezza $l = 1.0 \text{ m}$, è suddiviso in due camere uguali per mezzo di un pistone a tenuta (di spessore e massa trascurabili). Il pistone è adiabatico e può scorrere senza attrito lungo le pareti del cilindro. In una delle camere viene inserita una molla di costante elastica $k = 100 \text{ N/cm}$, di lunghezza a riposo pari a $l/2$. L'altra camera viene riempita con n moli di un gas ideale monoatomico.

Sapendo che all'immissione del gas la molla si accorcia di 15 cm e che per farla riallungare di 5 cm la temperatura del gas deve essere diminuita di 120 K, determinare:

- il numero di moli n di gas ideale immesso;
- la temperatura T_0 iniziale del gas;
- la quantità di calore Q persa dal gas durante la diminuzione di temperatura.

Indicando con $\Delta l_1 = 15$ cm e $\Delta l_2 = 10$ cm gli accorciamenti della molla (rispetto alla lunghezza a riposo), le pressioni del gas nei due casi sono

$$P_1 = \frac{k\Delta l_1}{A} = 5.0 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2; \quad P_2 = \frac{k\Delta l_2}{A} = 3.3 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$$

Analogamente i corrispondenti volumi del gas sono:

$$V_1 = A(l/2 + \Delta l_1) = 0.195 \text{ m}^3; \quad V_2 = A(l/2 + \Delta l_2) = 0.18 \text{ m}^3.$$

Applicando la legge dei gas ideali nei due casi avremo

$$\begin{cases} P_1 V_1 = nRT_0; \\ P_2 V_2 = nR(T_0 - 120). \end{cases} \Rightarrow \frac{T_0}{T_0 - 120} = \frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} \rightarrow T_0 = \frac{P_1 V_1}{P_1 V_1 - P_2 V_2} 120 = 312 \text{ K}.$$

Conseguentemente

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT_0} = 0.38 \text{ mol}$$

Infine per la prima legge della termodinamica abbiamo

$$\Delta E_{int} = Q - L \Rightarrow Q = \Delta E_{int} + L = n c_V \Delta T + \frac{1}{2} k (\Delta l_2^2 - \Delta l_1^2) = -6.31 \cdot 10^2 \text{ J},$$

dove si è usato il fatto che il lavoro compiuto dal gas è pari alla variazione di energia potenziale subita dalla molla.