

Primo Principio

CALORE E LAVORO NELLE TRASFORMAZIONI DEI GAS

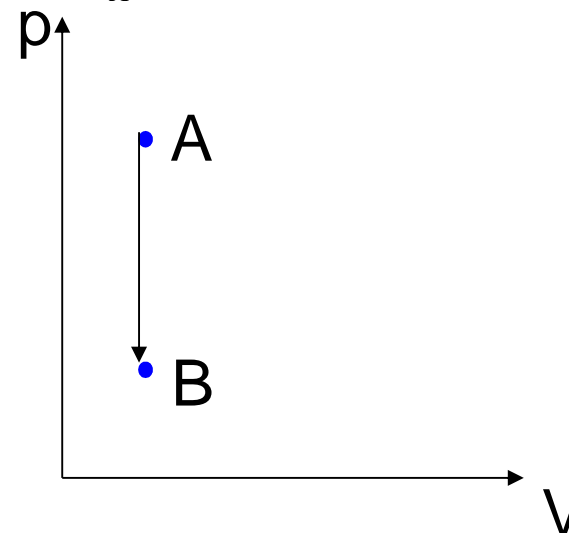
Calore scambiato in una TQS isocora per il *gas ideale*

- Il calore specifico appropriato è c_v
- Il calore scambiato è:

$$Q = m \int_{T_A}^{T_B} c_v(T) dT = mc_v \int_{T_A}^{T_B} dt = mc_v (T_B - T_A)$$

- Per una mole:

$$Q = C_v (t_B - t_A)$$



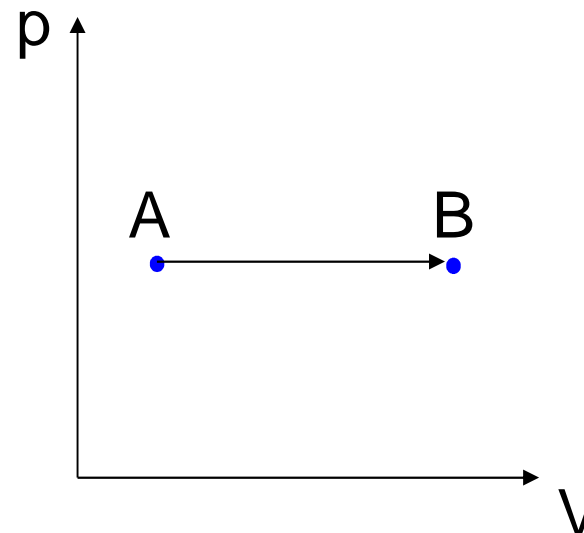
Calore scambiato in una TQ isobara per il *gas ideale*

- Il calore specifico appropriato è c_p
- Il calore scambiato è:

$$Q = m \int_{T_A}^{T_B} c_p(T) dT = mc_p \int_{T_A}^{T_B} dt = mc_p (T_B - T_A)$$

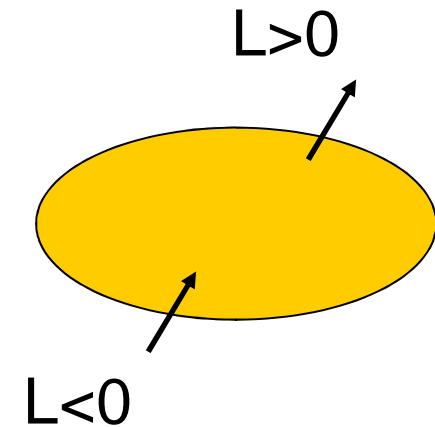
- Per una mole:

$$Q = C_p (T_B - T_A)$$



Lavoro termodinamico

- È una generalizzazione del lavoro meccanico
- In TD si considera:
 - il lavoro *fatto dal sistema* sull'ambiente (innalzamento di un peso, compressione di una molla), assegnandogli convenzionalmente valore **positivo**
 - il lavoro *fatto dall'ambiente* sul sistema (abbassamento di un peso, decompressione di una molla), assegnandogli convenzionalmente valore **negativo**

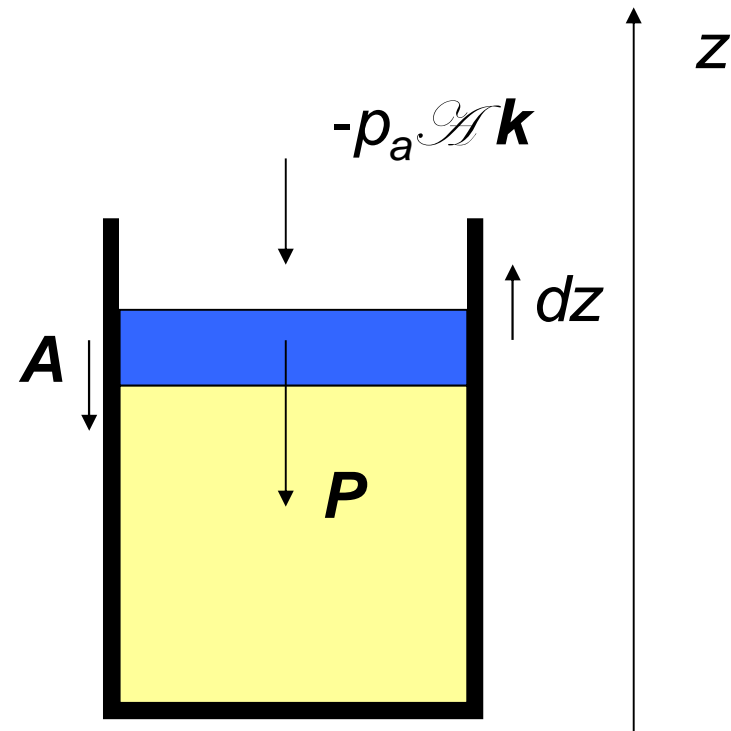


Lavoro termodinamico

- È detto anche *lavoro esterno* in quanto non vengono considerati gli scambi energetici fra le varie parti del sistema o il lavoro delle forze intermolecolari del sistema

Esempio di lavoro

- Un cilindro riempito di gas, chiuso da un coperchio mobile pesante
- Si riscalda il gas e se ne osserva l'espansione
- Il gas solleva il coperchio ed esegue lavoro
 - contro la forza della pressione atmosferica $-p_a \mathcal{A} \mathbf{k}$
 - contro il peso \mathbf{P} del coperchio
 - contro un'eventuale forza d'attrito \mathbf{A} del coperchio sul cilindro
- Diciamo \mathbf{F}_e la risultante delle forze esterne e p_e la pressione equivalente
- Le forze esterne fanno *lavoro resistente* e danno contributo negativo, poiché' hanno verso opposto allo spostamento



$$dL_{res} = \vec{F}_e \cdot d\vec{z} = -F_e dz = -p_e \mathcal{A} dz = -p_e dV$$

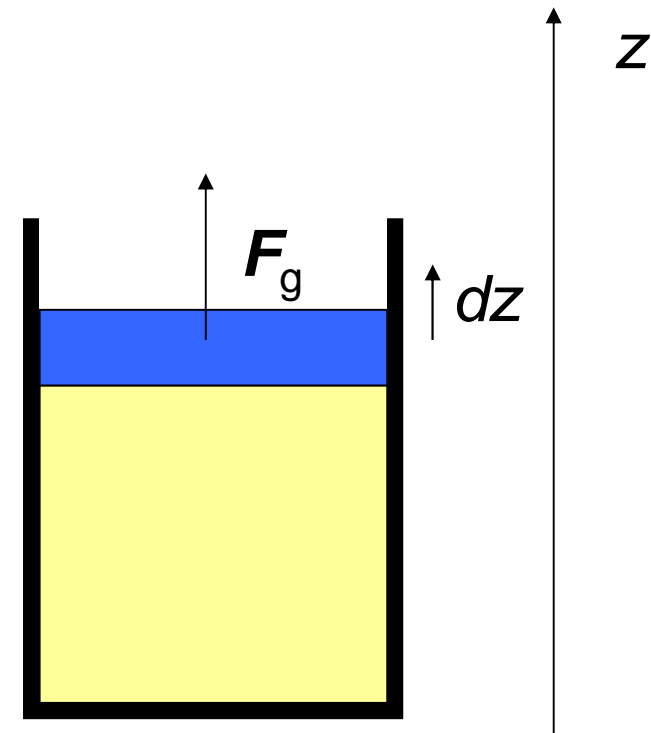
Esempio di lavoro

- Il contributo positivo al lavoro è dato dalla pressione del gas, che fa *lavoro motore*
- Supponiamo di voler valutare il lavoro compiuto dal gas tra due stati, iniziale e finale, in cui il coperchio sia fermo
- La variazione dell'energia cinetica del coperchio è nulla e quindi, per il teorema dell'energia cinetica, anche il lavoro totale delle forze che agiscono su di esso è nullo

$$dL_{tot} = (\vec{F}_{gas} + \vec{F}_e) \cdot d\vec{z} = dL_{gas} + dL_{res} = 0$$

- Il lavoro del gas è quindi

$$dL_{gas} = p_e dV$$



Esempio di lavoro

- Per uno spostamento finito del coperchio, dal volume iniziale V_A a quello finale V_B , corrisponde il lavoro

$$L = \int_{V_A}^{V_B} p_e dV$$

- Le considerazioni fatte si possono generalizzare, *qualunque sia la forma del corpo* che subisce una variazione di volume sotto una pressione esterna
- In generale non si sa calcolare questo integrale, tranne alcuni casi semplici

Esempio di lavoro

- è nota la relazione tra la pressione esterna e volume del sistema, in particolare:

- il sistema si espande liberamente (la pressione esterna è nulla)

$$L = 0$$

- La pressione esterna è uniforme

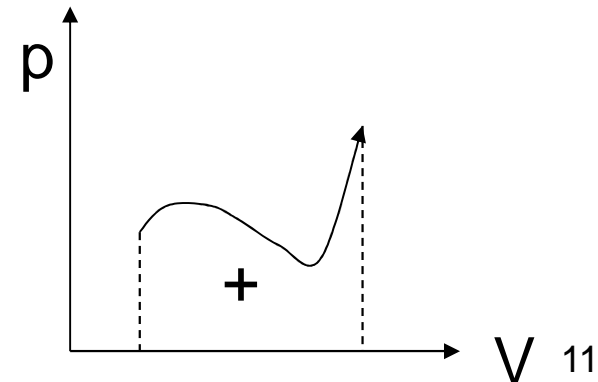
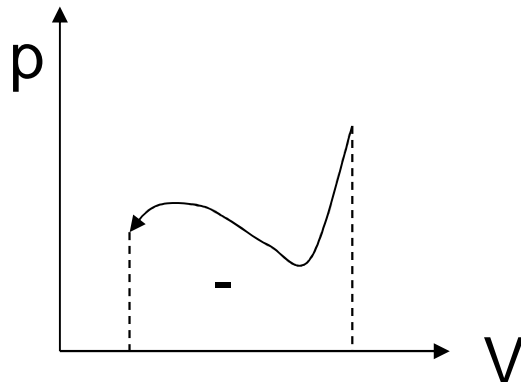
$$L = \int_{V_A}^{V_B} p_e dV = p_e \int_{V_A}^{V_B} dV = p_e (V_B - V_A)$$

- la trasformazione è quasi-statica, quindi la pressione esterna è uguale a quella del sistema, e si conosce la relazione che lega la pressione al volume *durante tutta la trasformazione*

$$L = \int_{V_A}^{V_B} p_e dV = \int_{V_A}^{V_B} p(V) dV$$

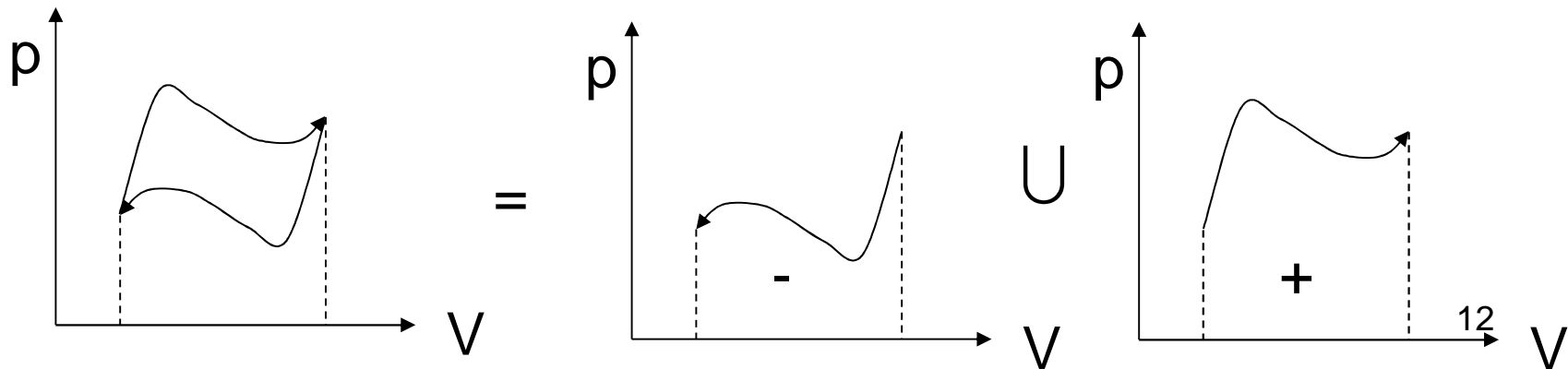
Interpretazione geometrica del lavoro

- Nel piano p, V e per trasformazioni quasi-statiche
- È l'area sottesa dalla curva che rappresenta la trasformazione
- Se il volume finale è minore di quello iniziale, il lavoro è negativo



Interpretazione geometrica del lavoro

- Per un ciclo è l'area contenuta dalla curva chiusa
- Basta pensare al ciclo come unione di due trasformazioni opportune
- È positivo o negativo a seconda del verso di percorrenza, orario o antiorario



Proprietà del lavoro

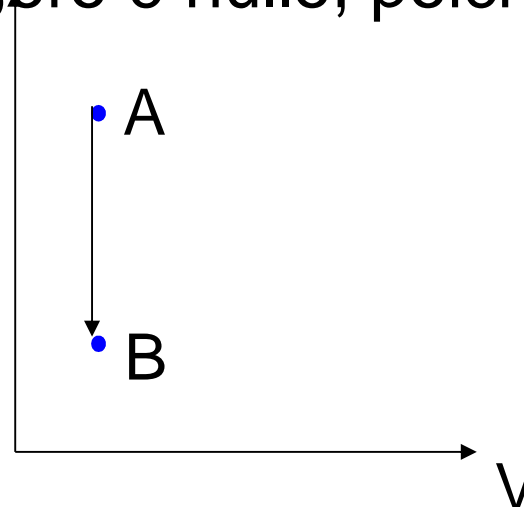
- In un ciclo il lavoro non è nullo
- Quindi:
 - le forze agenti non sono conservative
 - il lavoro TD non è una funzione di stato
- Il lavoro elementare non può essere espresso come differenziale esatto
- Per evidenziare questo fatto useremo il simbolo δL invece che dL

Lavoro in una TQS isocora

- Dall'interpretazione geometrica del lavoro, o dalla formula generale

$$L = \int_{V_A}^{V_B} p(V) dV$$

- segue banalmente che il lavoro è nullo, poiché dV è nullo
- Vale per un sistema qualunque, non solo per il gas ideale

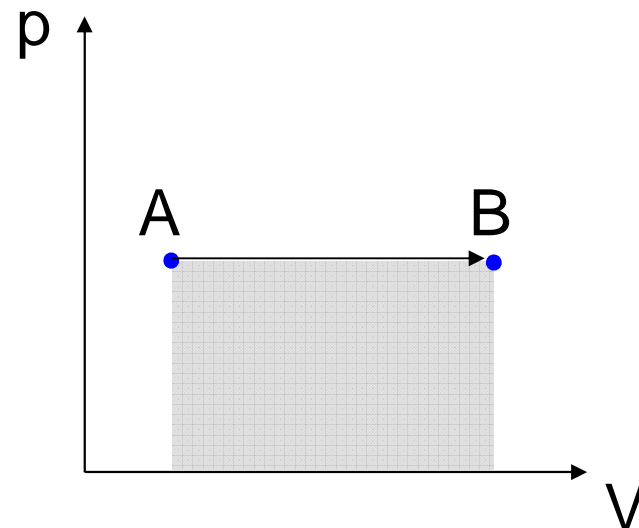


Lavoro in una TQS isobara

- Poiché p è costante, il lavoro è

$$L = \int_{V_A}^{V_B} p(V) dV = p \int_{V_A}^{V_B} dV = p(V_B - V_A)$$

- Vale per un sistema qualunque, non solo per il gas ideale

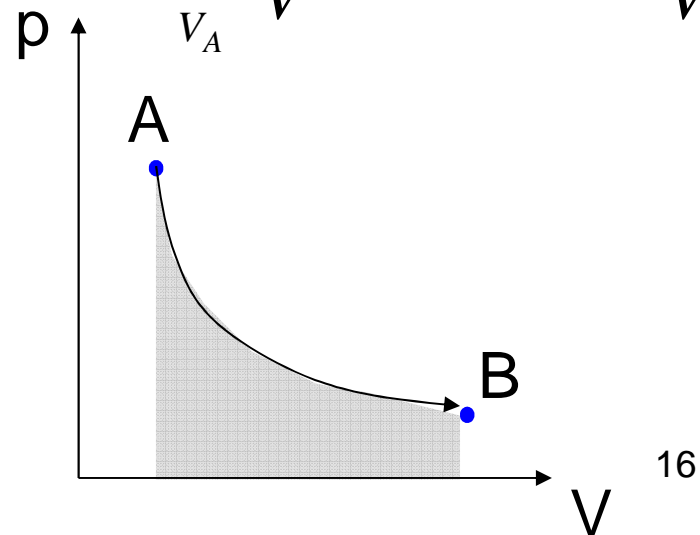


Lavoro in una TQS isoterma per il *gas ideale*

- Usiamo l'espressione generale del lavoro, ove la pressione può essere espressa in funzione della variabile di integrazione V , grazie all'equazione di stato

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

$$pV = nRT$$



L'energia si conserva?

- Ci sono chiare evidenze sperimentali che l'energia (meccanica, elettromagnetica, ecc.) non si conserva
- A volte (attrito) sparisce, altre volte (macchina a vapore) è generata
- Ma in tutti i casi questi sbilanci di energia sono accompagnati dalla presenza di calore
- Nacque così l'idea che il calore fosse a sua volta una forma di energia e che la somma di tutte le forme di energia, termica inclusa, si conservasse rigorosamente
- Questo rappresenta *un'estensione del principio di conservazione dell'energia meccanica*

Equivalenza calore-lavoro

- L'equivalenza calore-energia (meccanica, elettromagnetica, ecc.) o calore-lavoro, ha due aspetti
 - **Qualitativo**: le due grandezze sono omogenee, nonostante i diversi ambiti fisici e le diverse unità, e sono convertibili una nell'altra
 - **Quantitativo**: ad una data quantità dell'una corrisponde sempre la stessa quantità dell'altra

Aspetto quantitativo

- Per poter dire che “tanta” energia si è trasformata in “tanto” calore bisognerebbe misurare entrambi con la stessa unità di misura
- Altrimenti, usando unità indipendenti, dobbiamo attenderci una *proporzionalità costante* tra le misure di energia (espressa, p.e., in joule) e le misure di calore (espresse in calorie)

Aspetto quantitativo

- Verificare questa rigorosa proporzionalità tra le due grandezze è evidentemente un punto essenziale
- È questa proporzionalità che stabilisce come un fatto sperimentale che *il calore è energia* e quindi ci induce a postulare il principio di conservazione dell'energia
- Naturalmente il valore della costante di proporzionalità dipenderà dalle unità scelte per le due grandezze

Le esperienze di Joule

- Joule si propose di studiare gli effetti termici del lavoro eseguendo una serie di esperimenti
- 1) Il lavoro impiegato per muovere un mulinello a palette immerso in un liquido, viene dissipato, a causa dell'attrito interno del liquido, con conseguente aumento della temperatura del liquido
 - Il lavoro L viene misurato dall'abbassamento di un peso che muove il mulinello
 - Il recipiente contenente il liquido è un calorimetro, con cui si misura il cambiamento di stato termico del liquido

Le esperienze di Joule

- 2) due pulegge di ferro immerse in un calorimetro pieno di mercurio ruotano l'una contro l'altra. Per attrito il mercurio si riscalda
- 3) un nucleo di ferro si muove in un campo magnetico. Questo moto produce correnti indotte che riscaldano il ferro

Le esperienze di Joule

- In tutti i casi abbiamo dissipazione di lavoro e cambiamento di stato del sistema
- Cambiamento che però può essere ottenuto per via puramente termica riscaldando il sistema
- Possiamo quindi far passare un sistema da uno stato A ad uno stato B o fornendo lavoro L o fornendo calore Q
- Queste quantità L e Q sono sempre proporzionali:

$$\frac{L}{Q} = J$$

Aspetto quantitativo

- Se $Q=1$ *caloria*, si ha $L=J$, cioè J è il numero di joule che equivale a una caloria. Per questo è detto *equivalente meccanico della caloria*
- Il suo valore nel SI è

$$J = 4.185 \frac{J}{cal}$$

Aspetto quantitativo

- Grazie a questa costante possiamo esprimere *ogni misura di calore in unità di energia*, cioè le stesse unità del lavoro
- L'equazione $L/Q = J$
- equivalente a $JQ = L$
- verrà ora scritta semplicemente $Q = L$
- restando sottinteso che il calore è espresso nelle unità dell'energia

Energia interna U

- Supponiamo di avere un sistema termodinamico in un determinato stato A
- Il sistema sia delimitato da una superficie che lo contiene interamente, in modo che il flusso di energia (meccanica e termica) attraverso di essa sia misurabile con operazioni esterne al sistema
- *Ammettiamo senz'altro che il sistema posseda una ben determinata energia U in ciascuno stato in cui possa trovarsi*
- *Ammettiamo che l'energia termodinamica sia una funzione di stato*

Energia interna U

- La quantità totale di energia del sistema in uno stato arbitrario è generalmente ignota
- Si può però conoscere la differenza

$$U_B - U_A$$

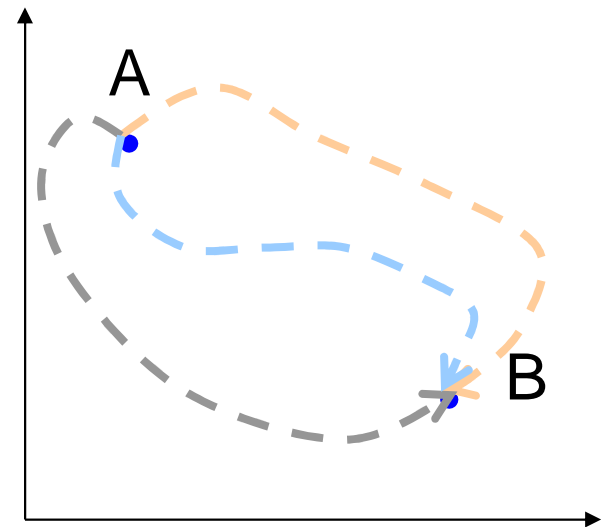
- che l'energia subisce quando il sistema passa dallo stato A a quello B , in quanto possiamo misurare il flusso di energia attraverso la superficie che limita il sistema

Primo principio della termodinamica

- Durante la trasformazione che porta il sistema dallo stato A allo stato B , sia Q l'energia che entra nel sistema come calore e L il lavoro che il sistema compie verso l'esterno
- Se l'energia si conserva, deve valere l'equazione $U_B - U_A = Q - L$

Primo principio della termodinamica

- Il sistema può andare da A a B seguendo trasformazioni diverse, in cui il calore Q_i e il lavoro L_i assumono valori in ciascun caso diversi
- per ogni trasformazione deve però valere la stessa equazione $U_B - U_A = Q_i - L_i$



Primo principio della termodinamica

- Le ipotesi che facciamo per ottenere questo risultato sono:
 - *Il calore è una forma di energia*
 - *L'energia si conserva*
 - *Lo stato del sistema è determinato univocamente dalle variabili termodinamiche*
 - *U dipende solo dallo stato del sistema*
- Queste ipotesi sono indotte dai fatti sperimentali e si riassumono nel primo principio della termodinamica

Primo principio della termodinamica

- La variazione di energia U che un sistema subisce nel passare da uno stato A ad uno B è uguale alla differenza tra l'energia termica e il lavoro meccanico scambiati con l'ambiente
- Questa variazione dipende solo dallo stato iniziale A e finale B e non dalla particolare trasformazione seguita nel passare dall'uno all'altro
- Il calore e il lavoro scambiati per andare da A a B in generale dipendono invece dalla particolare trasformazione seguita

Forme alternative

- Il primo principio della TD può essere espresso anche così:

$$Q = (U_B - U_A) + L = \Delta U + L$$

- e interpretato dicendo che il calore *scambiato* da un sistema durante una trasformazione da A a B in parte va a *cambiare* l'energia interna del sistema e in parte in lavoro *scambiato* con l'ambiente

Forme alternative

- Per trasformazioni infinitesime il principio si scrive

$$\delta Q = dU + \delta L$$

- Ove si è fatto uso del simbolo δ sia per il lavoro che per il calore
- Abbiamo visto infatti che calore e lavoro dipendono dalla particolare trasformazione seguita, quindi non sono funzioni di stato, quindi i relativi differenziali non sono esatti
- L'energia interna è invece una funzione di stato e pertanto il suo differenziale è esatto

Caso particolare: cicli

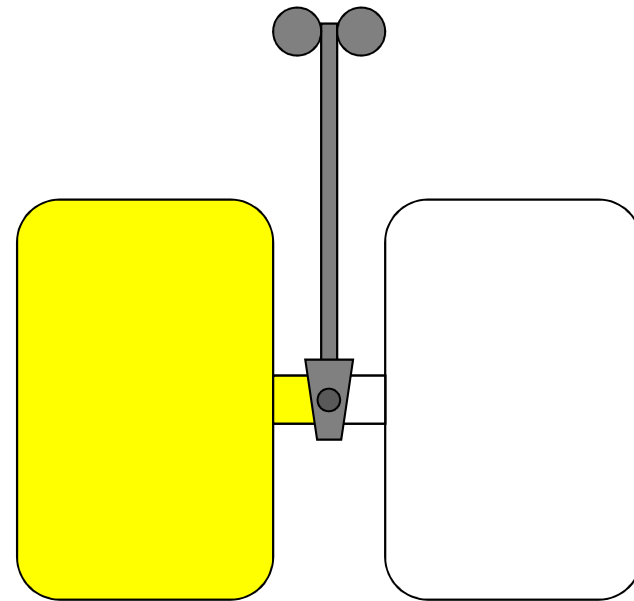
- Se la trasformazione è ciclica, allora lo stato iniziale e finale coincidono e il principio assume la forma $Q = L$
- Cioè tutto il calore si trasforma in lavoro (o viceversa) e l'energia interna del sistema non cambia $\Delta U = 0$

Espansione libera del gas ideale

- Joule e Thomson (lord Kelvin) eseguirono un'importante esperimento per determinare la dipendenza dell'energia interna di un gas ideale dalle coordinate termodinamiche

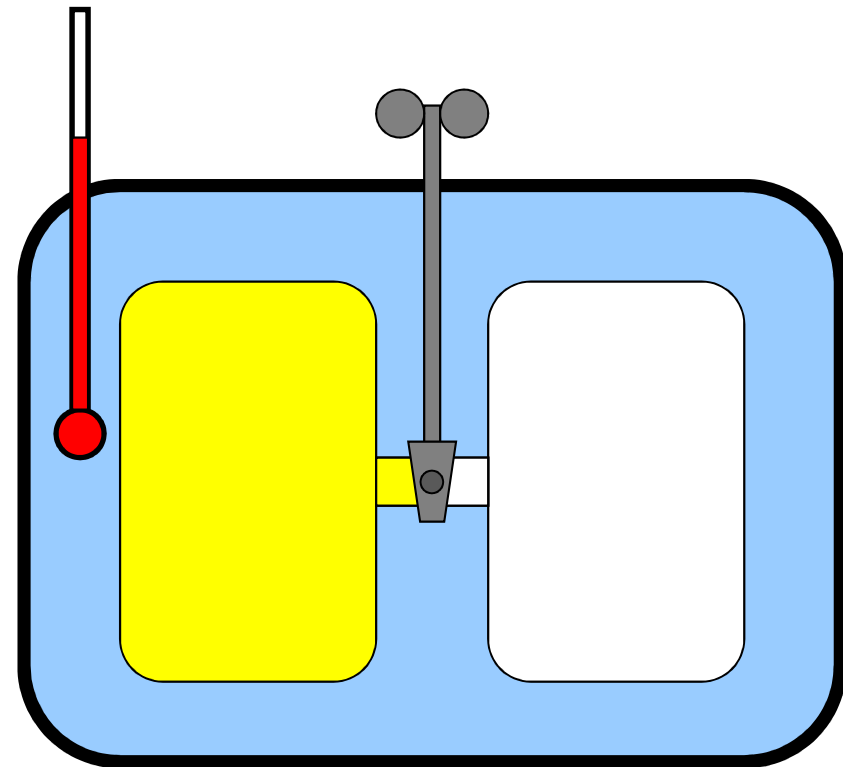
Espansione libera del gas ideale

- Un contenitore a pareti rigide e diatermiche è costituito da due parti (non necessariamente uguali) separate da un rubinetto
- La parte sinistra contiene gas, in quella destra è stato fatto il vuoto



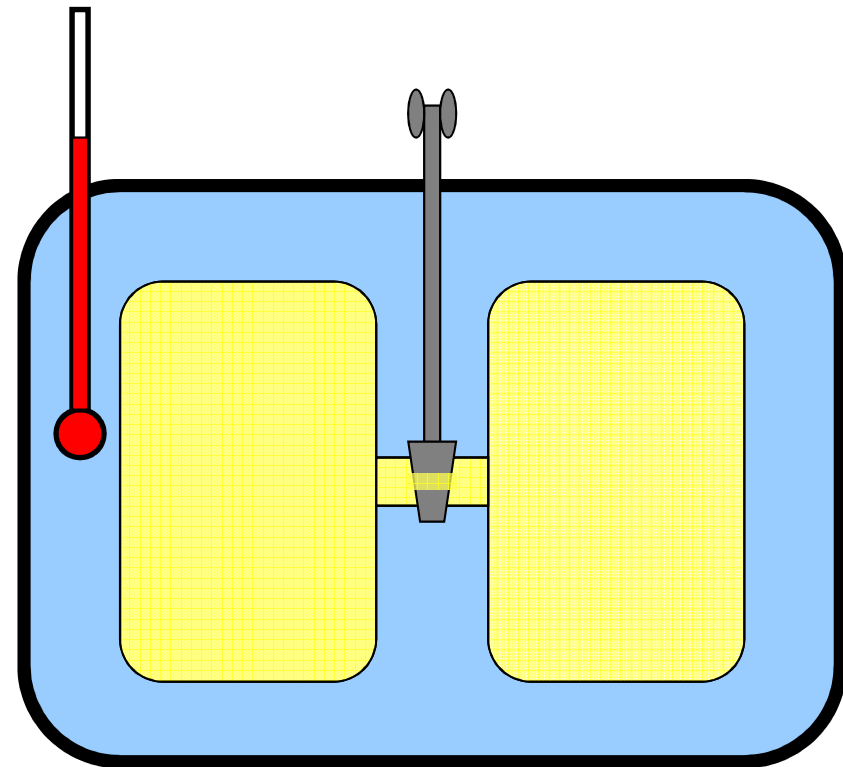
Espansione libera del gas ideale

- Il contenitore è immerso in un calorimetro
- Il termometro permette di rilevare l'eventuale cambiamento di temperatura del fluido calorimetrico segnalando in tal modo uno scambio di calore tra gas e calorimetro
- La temperatura di equilibrio sia T



Espansione libera del gas ideale

- Si apre il rubinetto e si lascia espandere il gas nella parte destra del contenitore
- Il processo è irreversibile
- L'espansione è detta *libera* perché non ci sono forze esterne agenti sul gas



Espansione libera del gas ideale

- Sperimentalmente si osserva che la temperatura rimane invariata
- Il gas quindi non scambia calore con l'ambiente (il calorimetro): $Q=0$
- Inoltre non scambia lavoro con l'ambiente (le pareti del contenitore sono rigide): $L=0$
- Dal 1° principio segue che $\Delta U=0$
- *Nell'espansione libera l'energia interna di un gas ideale non varia*

Espansione libera del gas ideale

- In realtà si osserva una piccola variazione di temperatura, tanto più piccola quanto più il gas è vicino alle condizioni di idealità
- Si assume quindi che per un gas ideale si avrebbe variazione di temperatura rigorosamente nulla

Espansione libera del gas ideale

- Nella trasformazione il gas cambia sia pressione che volume, ma l'energia interna non varia
- Se ne conclude che *l'energia interna del gas ideale può dipendere solo dalla temperatura*

$$U = U(T)$$

Relazione tra C_V e U

- Consideriamo una *trasformazione isocora quasistatica* di n moli di una *sostanza generica*
- Esprimiamo il 1° principio in forma differenziale

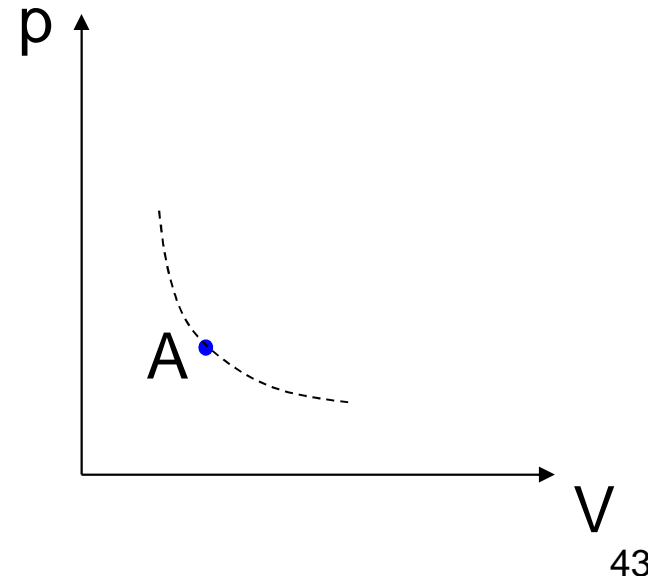
$$\delta Q = dU + \delta L$$

- Sia dT la variazione di temperatura corrispondente allo scambio di calore δQ
- Per una trasformazione isocora avremo che il lavoro scambiato è nullo: $\delta L = pdV = 0$
- e che il rapporto tra calore scambiato e variazione di temperatura è (n volte) il calore molare a volume costante:

$$nC_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

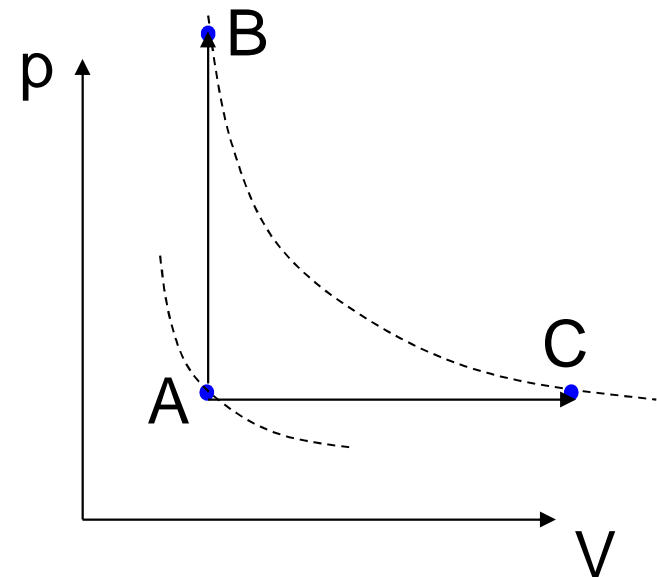
Relazione di Mayer

- Mediante il 1° principio è possibile dimostrare un'importante relazione tra i calori molari del *gas ideale*
- Supponiamo di avere *una mole* di gas nello stato iniziale A posto sull'isoterma T_1



Relazione di Mayer

- Consideriamo due TQS
 - la prima isocora verso lo stato B
 - la seconda isobara verso lo stato C
- Entrambi gli stati B e C si trovino sull'isoterma T_2



- Per l'esperienza di Joule-Thomson, l'energia interna del gas dipende solo da T , ne segue che

$$\Delta U_{AB} = \Delta U_{AC}$$

Relazione di Mayer

- Applichiamo il 1° principio a entrambe le trasformazioni nella forma $\Delta U = Q - L$

- Per l'isocora abbiamo

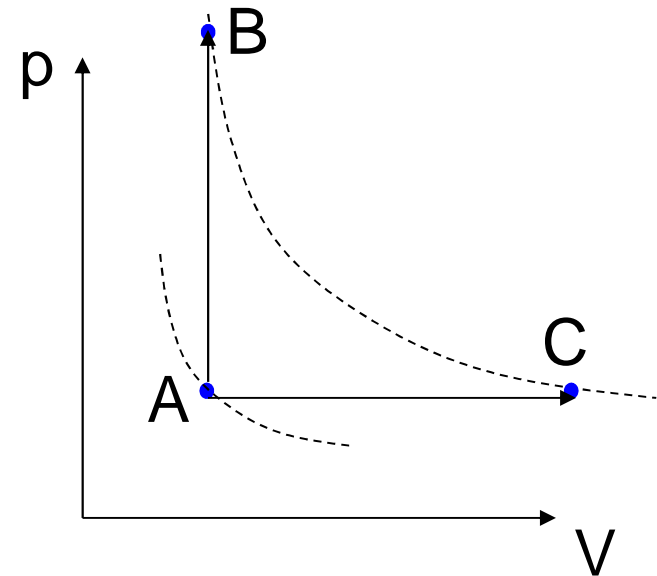
$$Q = C_v (T_2 - T_1)$$

$$L = 0$$

- Per l'isobara

$$Q = C_p (T_2 - T_1)$$

$$L = p(V_C - V_A) = R(T_2 - T_1)$$



Relazione di Mayer

- Imponendo l'uguaglianza delle differenze di energia interna:

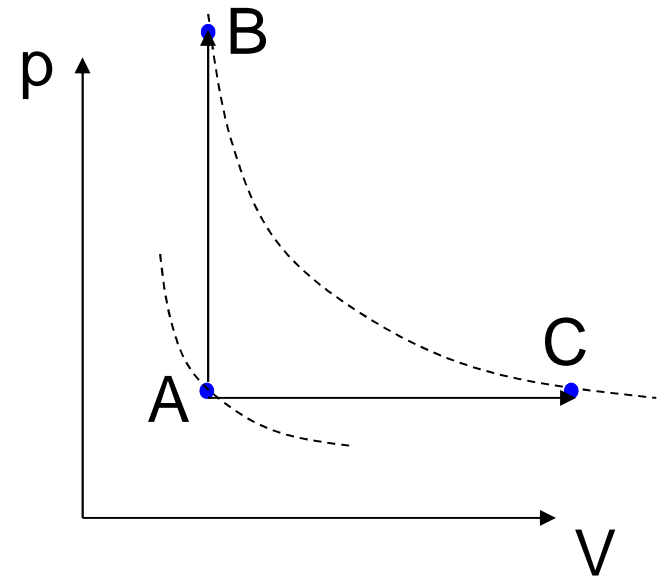
$$C_v (T_2 - T_1) = C_p (T_2 - T_1) - R(T_2 - T_1)$$

- E semplificando

$$C_p = C_v + R$$

- Da cui segue
 $C_p > C_v$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1$$



Applicazioni al gas ideale

- Possiamo ora calcolare
 - il calore scambiato in una trasformazione isoterma
 - la legge delle trasformazioni adiabatiche e le relazioni intercorrenti tra p , V , T
 - il lavoro scambiato in una trasformazione adiabatica

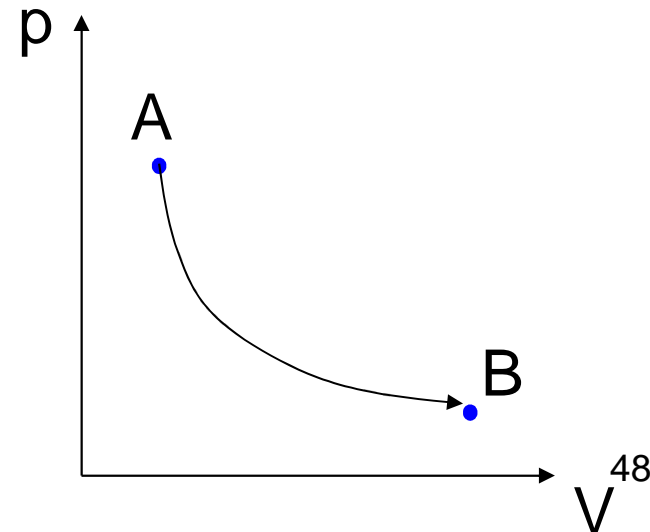
Calore scambiato in una TQS isoterma per il *gas ideale*

- Grazie all'esperienza di Joule-Thomson possiamo concludere che l'energia interna di un gas ideale non cambia in una trasformazione isoterma
- Il 1° principio, in questo caso, si scrive dunque

$$Q = L$$

- Ricordando l'espressione del lavoro, ne segue

$$Q = nRT \log \frac{V_B}{V_A}$$



Legge delle adiabatiche per il *gas ideale*

- Il 1° principio per una trasformazione adiabatica infinitesima è

$$dL = -dU$$

- Il lavoro in una TQS è $dL = pdV$
- Scegliendo V e T come variabili indipendenti, scriviamo la variazione infinitesima dell'energia interna

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

Legge delle adiabatiche per il *gas ideale*

- L'esperienza di Joule stabilisce che U dipende solo da T , quindi la derivata rispetto a V è nulla, quella rispetto a T è (n volte) il calore molare a volume costante:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = nC_V dT$$

- Tornando al 1° principio e esprimendo p in funzione di V e T (eq. di stato), otteniamo:

$$pdV = n \frac{RT}{V} dV = -nC_V dT$$

Legge delle adiabatiche per il *gas ideale*

- Ovvero
$$R \frac{dV}{V} = -C_V \frac{dT}{T}$$
- L'integrazione di questa equazione dà

$$\frac{R}{C_V} \log \frac{V}{V_0} = -\log \frac{T}{T_0}$$

- Dove l'indice 0 si riferisce ad uno stato arbitrario
- Ricordando la relazione di Mayer

$$\frac{R}{C_V} = \gamma - 1$$

Relazioni tra p , V , T per il *gas ideale*

- Otteniamo infine $\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_0}{T}$

- Ovvero la legge delle adiabatiche

$$TV^{\gamma-1} = T_0V_0^{\gamma-1} = \text{const.}$$

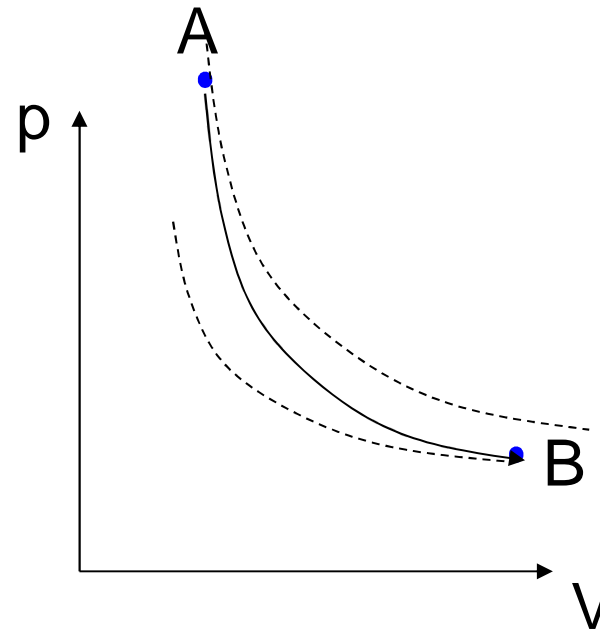
- Sfruttando l'equazione di stato, possiamo esprimere la legge in termini di p e V :

$$pV^\gamma = p_0V_0^\gamma = \text{const.}$$

Equazione di Poisson per il *gas ideale*

- L'equazione di Poisson $pV^\gamma = \text{const.}$ è un'iperbole di grado superiore, il cui andamento è abbozzato in figura

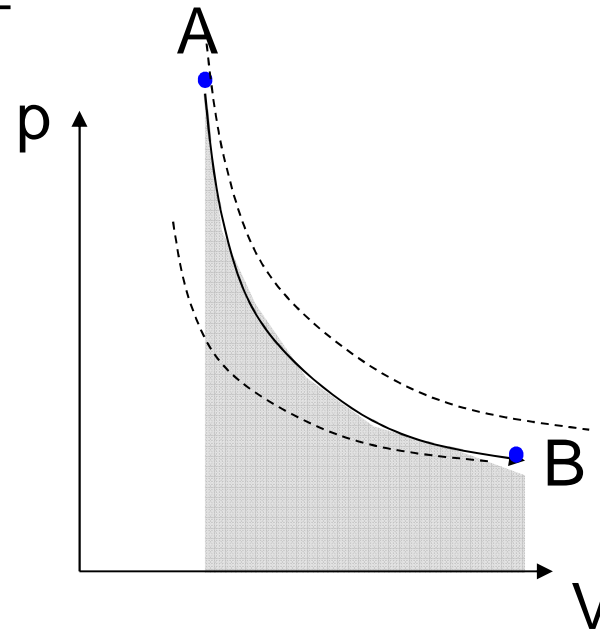
- Le isoterme su cui stanno gli stati A e B sono state tratteggiate per chiarezza



Lavoro in una TQS adiabatica per il *gas ideale*

- Prendiamo A come stato 0: $pV^\gamma = p_A V_A^\gamma$
- Il lavoro compiuto per andare da A a B è

$$\begin{aligned} L &= \int_{V_A}^{V_B} p(V) dV = p_A V_A^\gamma \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V^\gamma} = \\ &= \frac{p_A V_A^\gamma}{\gamma-1} \left[-\frac{1}{V^{\gamma-1}} \right]_{V_A}^{V_B} = \\ &= \frac{p_A V_A^\gamma}{\gamma-1} \left[\frac{1}{V_A^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_B^{\gamma-1}} \right] \end{aligned}$$



Lavoro in una TQS adiabatica per il *gas ideale*

- Ovvero

$$L = \frac{p_A V_A - p_B V_B}{\gamma - 1}$$

- E facendo uso dell'equazione di stato:

$$L = \frac{nR(T_A - T_B)}{\gamma - 1}$$

- Un modo più rapido è partire dal 1° principio

$$dL = -dU = -nC_V dT$$

- e integrare tra gli stati A e B:

$$L = -nC_V (T_B - T_A)$$

- Espressione che coincide con quella ottenuta in precedenza (usare la relazione di Mayer)