Prof. Roberto Capone



# Termodinamica

Precorso di Fisica 2011/2012 Facoltà di Agraria

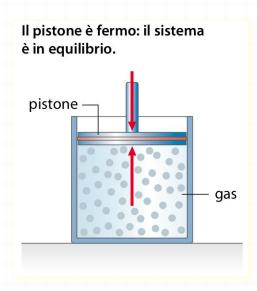
### Termodinamica

- 1. L'equilibrio dei gas
- 2. L'effetto della temperatura sui gas
- 3. La teoria cinetica dei gas
- 4. Lavoro e calore
- 5. Il rendimento delle macchine termiche
- 6. Il secondo principio della termodinamica

Lo stato di equilibrio di una data massa di gas è caratterizzato da un volume, una pressione e una temperatura

#### OUn gas esercita una pressione sul recipiente che lo contiene

hoLe molecole di gas si muovono disordinatamente, urtano le pareti del recipiente, esercitando così su di esse, nel complesso, una forza  $\pmb{F_p}$ 



La pressione del gas è: 
$$p = \frac{F_p}{A}$$

Gas in un recipiente chiuso da un pistone mobile. Il pistone esercita una pressione a causa del suo peso. In condizione di equilibrio :

pressione del gas = pressione pistone + pressione atmosferica

⊘Lo stato di un gas in equilibrio è caratterizzato dai valori di quattro grandezze: pressione, volume, temperatura e quantità di gas

OUna trasformazione fa passare il gas da uno stato a un altro: modifica alcune o tutte le grandezze caratteristiche

Trasformazione isotermica: a temperatura costante

Trasformazione isobarica: a pressione costante

Trasformazione isovolumica: a volume costante



il volume che esso occupa

aumenta.

OLa quantità di gas viene espressa in termini di numero di moli

*O*Una mole di gas è una quantità di gas che contiene un numero di molecole pari al numero di Avogadro  $N_A=6,02\times 10^{23}$ 

#### Legge di Avogadro

Una mole di gas, nelle stesse condizioni di pressione e temperatura, occupa sempre lo stesso volume, qualunque sia il tipo di gas

Alla pressione di 1 atm, e alla temperatura di 0° C una mole di qualunque gas occupa un volume di 22,4 litri.

La massa di una mole di gas è una caratteristica di ogni gas

#### Legge di Boyle

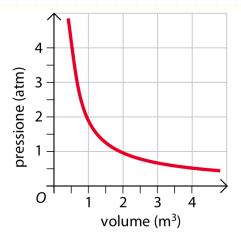
A temperatura costante, il volume che una certa massa di gas occupa è inversamente proporzionale alla pressione del gas

pressione 
$$\left(\frac{N}{m^2}\right)$$
 $p \cdot V = costante$ 

volume (m<sup>3</sup>)

Il valore della costante dipende dalle condizioni iniziali del gas. Indicando con 1 e 2 due stati di equilibrio del gas:  $p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$ 

**ESEMPIO 2** Se un gas in equilibrio occupa un volume di 2 m³ alla pressione di 1 atm, la costante vale 2 atm·m³. In una nuova situazione di equilibrio il volume e la pressione saranno diversi però il loro prodotto sarà sempre uguale a 2 atm·m³.



Rappresentazione grafica della legge di Boyle.

Rappresentazione grafica della legge di Boyle, nel piano cartesiano *pressionevolume* (piano di Clapeyron)

A pressione costante, una variazione di temperatura fa aumentare o diminuire il volume di un gas; a volume costante, invece, fa aumentare o diminuire la pressione

#### Legge di Gay-Lussac

A pressione costante, il volume di una quantità di gas varia secondo la legge

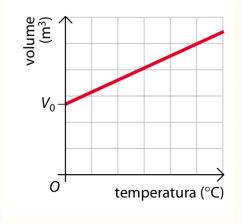
$$V = V_0 \cdot (1 + \alpha \cdot T)$$

$$V = V_0 \cdot \alpha \cdot T + V_0$$

 $V_0$  è il volume a 0 ° C. T è espressa in ° C.

Il coefficiente di espansione  $\alpha$  è identico per tutti i gas e vale circa 1/273  $^{\circ}$  C<sup>-1</sup>

A pressione costante, volume e temperatura sono in correlazione lineare.



**ESEMPIO 1** Se un gas alla temperatura di 0 °C occupa un volume di 1,0 m³, a 20 °C e alla stessa pressione occupa il volume:

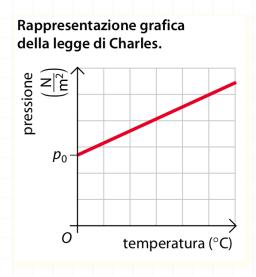
$$V = (1.0 \text{ m}^3) \times [1 + (0.00366 \text{ C}^{-1}) \times (20 \text{ °C})] = 1.0732 \text{ m}^3$$

#### Legge di Charles

A volume costante, la pressione **p** di una quantità di gas varia secondo la legge

$$p = p_0 \cdot (1 + \beta \cdot T)$$

 $p_0$  è la pressione a 0 ° C. T è espressa in ° C. Il **coefficiente di compressione**  $\beta$  è identico per tutti i gas e vale circa 1/273 ° C<sup>-1</sup>



**ESEMPIO 2** Una bomboletta spray contiene del gas in un recipiente chiuso (volume costante). Se viene buttata sul fuoco, esplode perché aumenta la temperatura del gas e quindi aumenta la pressione interna.

∠Le leggi di Boyle, di Gay-Lussac e di Charles sono leggi sperimentali.

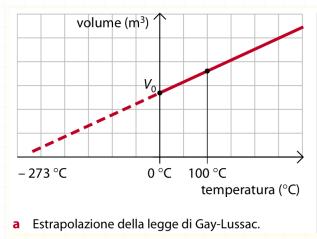
I gas reali seguono con buona approssimazione queste leggi, soprattutto quando sono lontani dalle condizioni di liquefazione

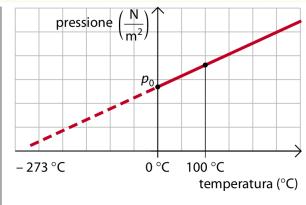
**OUn gas perfetto è un gas ideale** che segue esattamente le tre leggi dei gas. In un **gas perfetto** le **molecole** hanno **volume nullo** e le **forze di coesione** molecolari sono **nulle**

*O*Per i **gas perfetti** le leggi di Gay-Lussac e Charles possono essere **estese** fino alle condizioni, rispettivamente, di **volume nullo** e **pressione nulla** 

**Estrapolazione delle le leggi di Gay-Lussac e di Charles** 

oGli stati di **volume nullo** e **pressione nulla** si raggiungono a una temperatura  $T = -1/\alpha = -273,15$  °C. Questa **temperatura limite** viene definita **zero assoluto** e **scelta come zero** della scala Kelvin





**b** Estrapolazione della legge di Charles.

Estrapolando le due leggi, i grafici toccano l'asse delle ascisse in corrispondenza del valore –273 °C.

Temperatura assoluta: temperatura espressa in kelvin

Legge di Gay-Lussac

Il volume di un gas mantenuto a pressione costante è direttamente proporzionale alla sua temperatura assoluta

#### Legge di Charles

La pressione di un gas mantenuto a volume costante è direttamente proporzionale alla sua temperatura assoluta

#### Equazione di stato dei gas perfetti

Riassume tutte le leggi dei gas e stabilisce una relazione tra le quattro grandezze caratteristiche per i gas

pressione 
$$\left(\frac{N}{m^2}\right)$$
 costante volume (m³)  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$  temperatura (K) numero di moli

Rè la costante universale dei gas e, in unità SI, vale 8,31 J/(moli·K)

 $R = N_A \cdot k$ , con  $k = 1.38 \times 10^{23} \text{ J/K}$  (costante di Boltzmann)

La temperatura di una sostanza, solida, liquida o aeriforme, è legata all'energia cinetica delle particelle che la costituiscono; l'energia interna della sostanza dipende dalla temperatura

#### OTeoria cinetica molecolare.

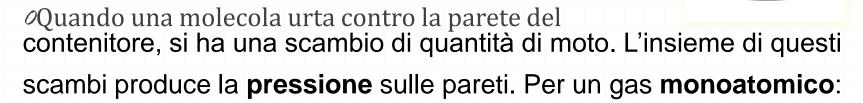
- Un gas è costituito da un elevato numero di molecole.
- Le molecole si muovono in modo disordinato in tutte le direzioni.
- Le molecole si urtano fra di loro e urtano sulle pareti del recipiente senza perdere energia cinetica.
- Il moto delle molecole segue le leggi della dinamica newtoniana.
- Il diametro delle molecole è molto piccolo rispetto alla distanza media tra le molecole (molecole puntiformi)

∠La teoria cinetica fornisce un'interpretazione microscopica del comportamento macroscopico dei gas.

#### **Teoria cinetica e pressione**

OLe molecole di un gas sono in continuo movimento:

Ociascuna molecola ha una certa energia cinetica.



$$p = \frac{2}{3} \cdot \frac{E_{c \, media} \cdot N}{V}$$

 $E_{c media}$  è l'energia cinetica media delle molecole, V il volume e N il numero di molecole.

**Teoria cinetica e temperatura** 

hoCombinando l'equazione  $p=\frac{2}{3}\cdot\frac{E_{c\ media}\cdot N}{V}$  n l'equazione di stato dei gas perfetti, si ottiene l'espressione dell'energia cinetica media:

$$E_{c media} = \frac{3}{2} k \cdot T$$

 $k = 1,38 \times 10^{23} \text{ J/K}$  è la costante di Boltzmann.

L'energia cinetica media di una molecola è direttamente proporzionale alla temperatura assoluta del gas.

#### OEnergia Interna

OL'energia interna U di un sistema è la somma delle energie, cinetiche e potenziali, di tutte le particelle che lo compongono.

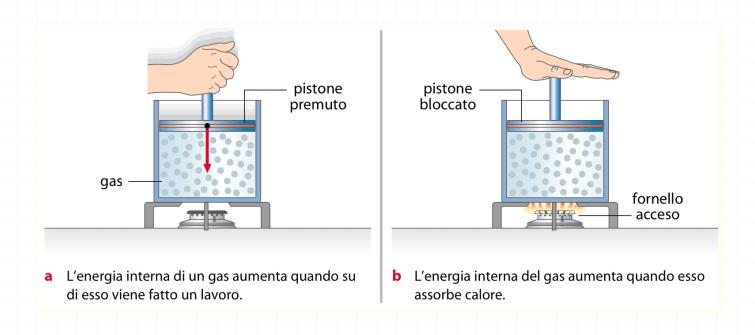
OGas perfetto: le molecole non interagiscono, energia potenziale nulla

$$U = N \cdot E_{c media} = \frac{3}{2} \cdot N \cdot k \cdot T$$

L'energia cinetica media di un gas perfetto dipende solo dalla temperatura assoluta ed è direttamente proporzionale ad essa.

A ogni variazione di energia interna corrisponde una variazione di temperatura:  $\Delta U = \frac{3}{2} N \cdot k \cdot \Delta T$ 

*o*L'**energia interna** *U* di un sistema di particelle **cambia** quando il sistema **acquista o perde calore**, quando il sistema **compie o subisce un lavoro.** 



*O*L'energia interna *U* è una funzione di stato: dipende solamente dalle grandezze che caratterizzano lo stato del sistema.

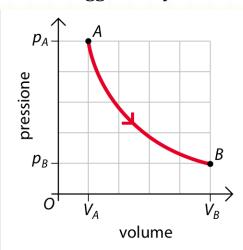
- Se la **trasformazione** è **ciclica**, cioè lo stato iniziale e quello finale coincidono, l'**energia interna** non varia.

Un sistema può acquistare o cedere calore, può fare o subire lavoro; lavoro e calore scambiati fanno aumentare o diminuire l'energia interna del sistema

## Lezione 4 - Lavoro e calore

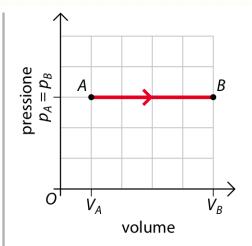
ORappresentazione grafica delle **leggi dei gas** nel **piano di Clapeyron** (piano cartesiano pressione-volume)

Legge di Boyle



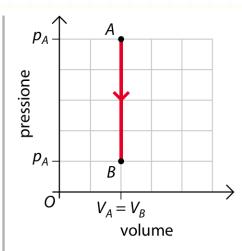
**a** Trasformazione isotermica, la temperatura è costante.

Legge di Gay-Lussac



**b** Trasformazione isobarica, la pressione è costante.

Legge di Charles

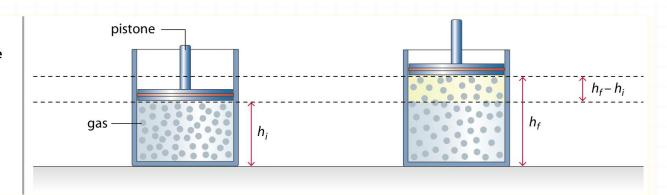


**c** Trasformazione isovolumica, il volume è costante.

### Lezione 4 - Lavoro e calore

⊘In una trasformazione a pressione costante (isobarica) il lavoro compiuto dal sistema è uguale al prodotto fra pressione e variazione di volume

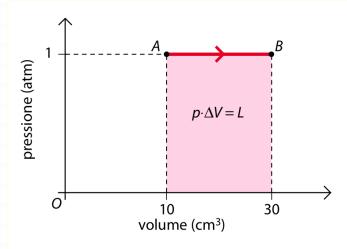
Mentre il gas si espande, spinge il pistone di un tratto  $h_f - h_{ii}$  compiendo un lavoro positivo.



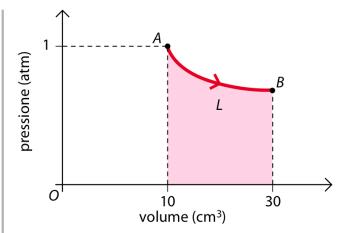
Se A è la superficie del pistone,  $F = p \cdot A$ 

$$L = F \cdot s = p \cdot A \cdot (h_f - h_i) = p \cdot (A \cdot h_f - A \cdot h_i) \longrightarrow L = p \cdot (V_f - V_i)$$

Nel grafico di una trasformazione nel piano pressione-volume, l'area al di sotto del grafico rappresenta il lavoro compiuto



 L'area del rettangolo colorato è uguale al lavoro compiuto dal gas.



La pressione non rimane costante; il lavoro è uguale all'area compresa tra la curva e l'asse del volume.

Il lavoro compiuto dal sistema nella trasformazione tra gli stati A e B è uguale all'area colorata.

*⊙*In una **trasformazione ciclica** il sistema compie delle trasformazioni e ritorna nello stato iniziale.

Lavoro nella trasformazione in figura:

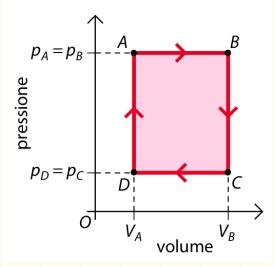
$$L_{ciclo} = L_{AB} + L_{BC} + L_{CD} + L_{DA}$$

Si ha  $L_{AB} > 0$ ,  $L_{BC} = 0$  ,  $L_{CD} < 0$ ,  $L_{DA} = 0$ 

$$L_{ciclo} = L_{AB} + L_{CD} \qquad L_{ciclo} = L_{AB} - L_{DC}$$

Il lavoro è uguale all'area del rettangolo ABCD

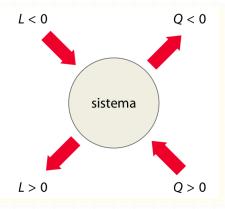
Il lavoro nella trasformazione ABCD è uguale all'area del rettangolo colorato.



Nel grafico pressione-volume di una trasformazione ciclica, il lavoro è uguale all'area racchiusa dalla curva

#### OScambi di calore e lavoro

- L è positivo se il lavoro è fatto dal sistema sull'esterno;
- *L* è negativo se il lavoro è fatto dall'esterno sul sistema;
- *Q* è positivo se il calore è assorbito dal sistema;
- Q è negativo se il calore è ceduto dal sistema.



#### Primo principio della termodinamica

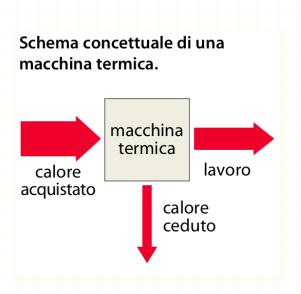
variazione di energia interna (J)

lavoro scambiato (J)
$$\Delta U = Q - L$$
calore scambiato (J)

- Trasformazione a volume costante (isovolumica)
- *O*Il sistema non compie lavoro perché  $\Delta V = 0$   $\longrightarrow$   $\Delta U = Q$
- Trasformazione a temperatura costante (isotermica)
- *O*La temperatura del sistema, e quindi l'energia interna U rimangono costanti, quindi  $\Delta U = 0$   $\longrightarrow$  Q = L
- Trasformazione senza scambio di calore (adiabatica)
- $\circ$ Se il sistema non scambia calore, allora Q=0  $\longrightarrow$   $\Delta U=-L$
- **OTrasformazione** ciclica
- ${}^{\circ}$ Il sistema attraversa diversi stati di equilibrio,  ${}^{\circ}$ Q =  ${}^{\circ}$ L sono uguali a quelle finali, quindi  $\Delta U$  = 0

Una macchina termica preleva calore da una sorgente calda e ne trasforma una parte in lavoro; la quantità di calore trasformata dipende dal rendimento della macchina

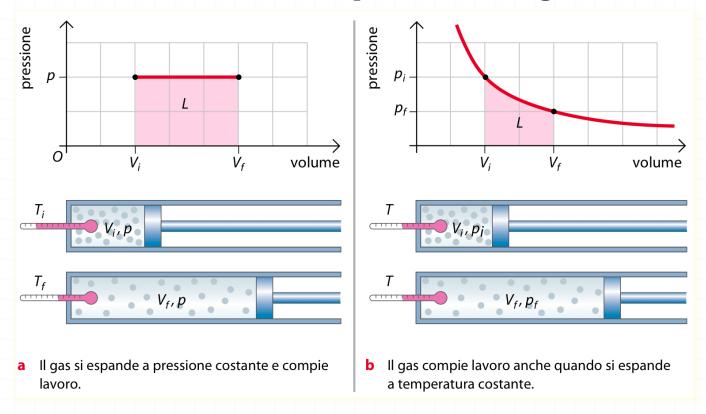
*O*Una macchina termica trasforma calore (energia termica) in lavoro (energia meccanica)



#### Una macchina termica:

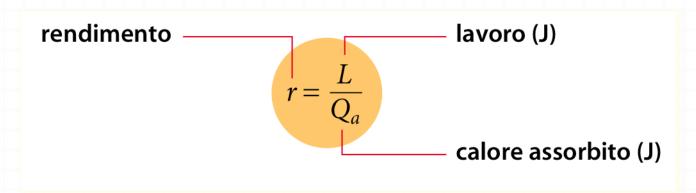
- assorbe calore da una caldaia
- utilizza una parte del calore assorbito per compiere un lavoro meccanico;
- durante il funzionamento cede una parte del calore assorbito a un corpo più freddo della caldaia.

OLavoro in una macchina termica: espansione di un gas



OPer compiere lavoro **con continuità**, le macchine termiche devono lavorare in **modo ciclico**.

Oll rendimento di una macchina termica è il rapporto fra il lavoro eseguito e il calore assorbito durante il ciclo.



**ESEMPIO 2** Se una macchina assorbe 100 J di calore e compie un lavoro di 45 J, il suo rendimento è:

$$r = \frac{45 \text{ J}}{100 \text{ J}} = 0.45$$

cioè un rendimento del 45%.

 ${\it O}$ In una **trasformazione ciclica**:  $L=Q_{scambiato}=Q_{assorbito}-Q_{ceduto}$ 

Quindi il **rendimento** 
$$r$$
 è:  $r = \frac{Q_{assorbito} - Q_{ceduto}}{Q_{assorbito}} = 1 - \frac{Q_{ceduto}}{Q_{assorbito}} < 1$ 

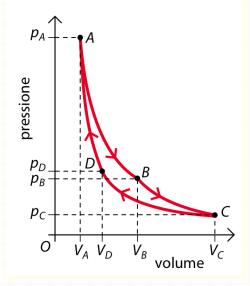
Il rendimento di una macchina termica è sempre minore di 1

#### OCiclo di di Carnot

Oll ciclo di Carnot è un ciclo reversibile (percorribile nei due sensi) costituito da:

- Espansione isotermica (AB)
- Espansione adiabatica (BC)
- Compressione isotermica (CD)
- Compressione adiabatica (DA)

Il ciclo di Carnot è formato da due espansioni (isotermica AB e adiabatica BC) e due compressioni (isotermica CD e adiabatica DA).



Oll rendimento  $r_{teorico}$  della macchina di Carnot (e di ogni macchina termica ideale reversibile) dipende solo dalle temperature assolute delle due sorgenti di calore  $T_c$  (sorgente calda) e  $T_f$  (sorgente fredda)

$$r_{teorico} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Qualunque macchina termica reale funzionante tra le temperature  $T_c$  e  $T_f$  ha un rendimento inferiore a quello della macchina di Carnot

$$r_{reale} < r_{teorico}$$

Tutto il lavoro fatto su un sistema si può trasformare in calore; viceversa, non tutto il calore acquistato da un sistema può essere trasformato in lavoro

 $lavoro \rightarrow calore$ 

La trasformazione è sempre possibile senza limitazioni

Per attrito si può trasformare completamente lavoro in calore

calore  $\rightarrow$  lavoro

La trasformazione è possibile, ma con limitazioni

In una macchina termica si ha  $L = Q_{acquistato} - Q_{ceduto}$ .

Per trasformare tutto il calore acquistato in lavoro,  $Q_{ceduto} = 0$ .

In base al secondo principio della termodinamica questo è impossibile

Secondo principio della termodinamica Enunciato di Lord Kelvin

È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia solo quello di convertire in lavoro il calore prelevato da una sola sorgente

Una macchina termica ha un rendimento teorico inferiore a 1, perché deve necessariamente cedere calore a una sorgente fredda.

Il rendimento è limitato da ragioni termodinamiche e non tecnologiche: nessun affinamento delle macchine può portare a 1 il rendimento

Secondo principio della termodinamica Enunciato di Clausius

È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia il passaggio di calore da un corpo a una data temperatura a un altro a temperatura maggiore del primo

 Nel frigorifero questo passaggio avviene, ma non è l'unico risultato della trasformazione, che non è spontanea ma richiede lavoro dall' esterno (dal compressore del frigorifero)

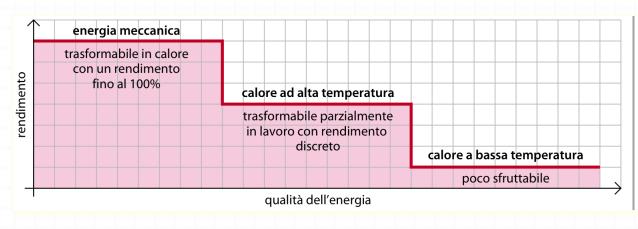
Si dimostra che gli enunciati di Kelvin e di Clausius sono equivalenti

Rendimento teorico di una macchina termica:

$$r_{teorico} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

A parità di  $T_f$ , più è alta  $T_c$ , maggiore è il rendimento.

Il calore si può trasformare in energia meccanica con maggiore efficienza se è prelevato da una sorgente ad alta temperatura



Scala qualitativa dell'energia. Sul gradino più alto si trova l'energia meccanica, sul gradino intermedio c'è il calore ad alta temperatura e sul gradino inferiore c'è il calore a bassa temperatura.

Entropia: funzione di stato legata allo stato di disordine microscopico del sistema; maggiore è il disordine del sistema, maggiore è l'entropia Quando un sistema compie una trasformazione irreversibile (per esempio una combustione) l'energia totale si conserva, ma l'entropia cresce, e diminuisce la capacità del sistema di trasformare calore in lavoro (l'energia diventa meno sfruttabile)

Secondo principio della termodinamica in termini di entropia In un sistema isolato l'entropia (e quindi il disordine microscopico) non può mai diminuire

## Termodinamica

