

In un dispositivo cilindro pistone, uno squilibrio di forze infinitesimo tra forze esterne e forza interna ($P \cdot A$) provoca uno spostamento infinitesimo del pistone a cui corrisponde un lavoro

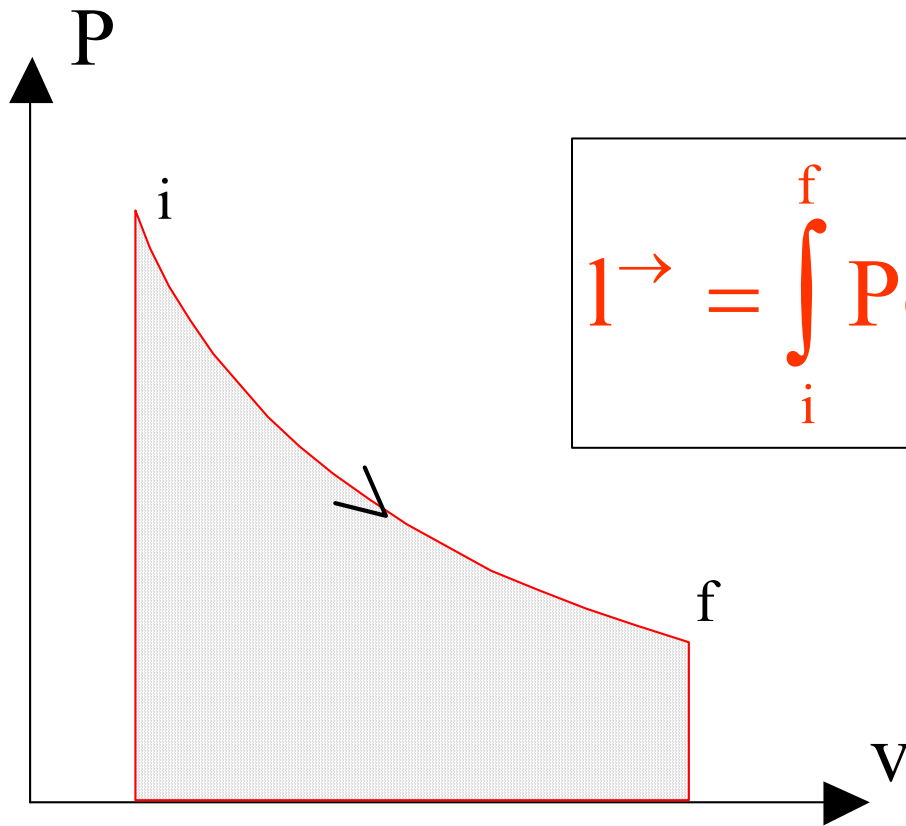
$$\delta L^{\rightarrow} = P \cdot A \cdot ds = P \cdot dV$$

(Si è considerato il sistema composto dal solo fluido comprimibile e la trasformazione quasi statica.)

Quando il sistema evolve da uno stato iniziale i a uno stato finale f attraverso una successione di stati di equilibrio sarà possibile esprimere una legge detta equazione di trasformazione tra le variabili di stato P e v e la sua integrazione rappresenterà il lavoro scambiato durante la trasformazione.

Il lavoro termodinamico

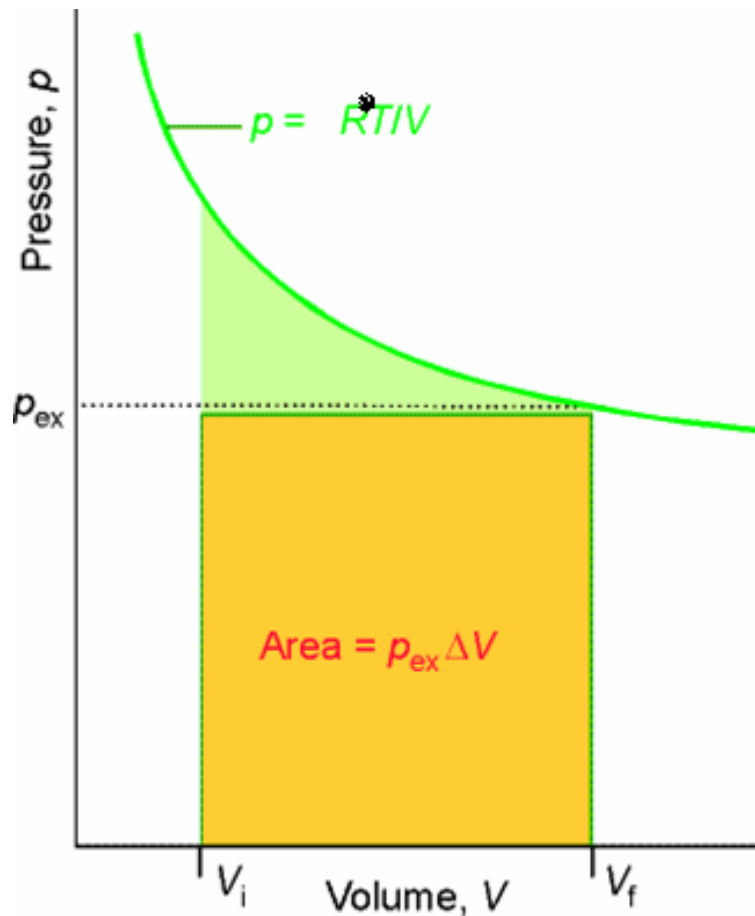
$$\delta l^{\rightarrow} = P \cdot dv$$



$$l^{\rightarrow} = \int_i^f P dv$$

Il calcolo dell'integrale al secondo membro richiede la conoscenza della funzione $P=P(v)$ detta equazione della trasformazione

Espansione Isoterma Reversibile



- Consideriamo ora un'espansione isoterma reversibile da V_i a V_f

$$l = R^* \int_{V_i}^{V_f} \frac{T}{v} dv = R^* T \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

- Se espandiamo il gas in modo irreversibile, il lavoro compiuto è $l = - p_{\text{ex}} \Delta v$
- Il Lavoro Reversibile è maggiore del lavoro irreversibile (vero in generale)

Funzione di Stato

- Una **funzione di stato** è una proprietà del sistema che dipende solamente dallo stato in considerazione, e non dalla natura del processo (**cammino**) attraverso il quale il sistema è arrivato allo stato attuale
- Un banale esempio di funzione di stato è l'altezza



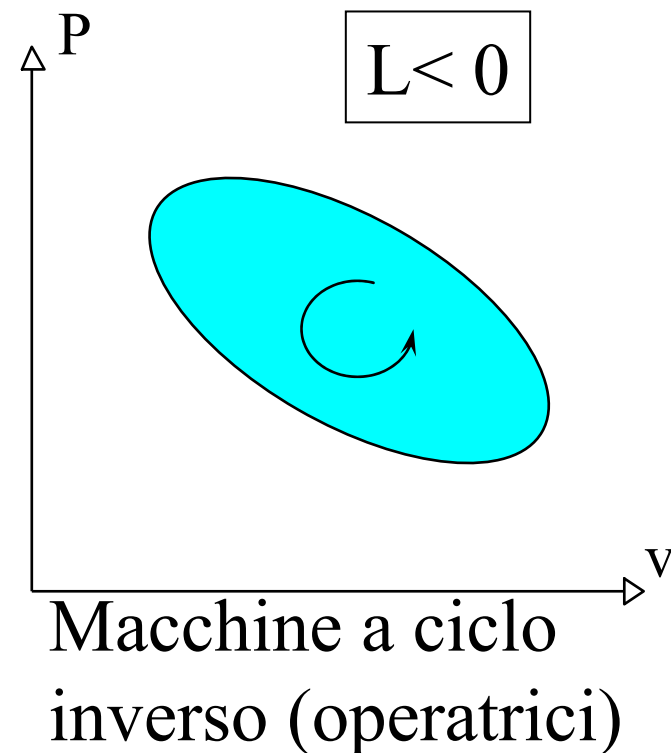
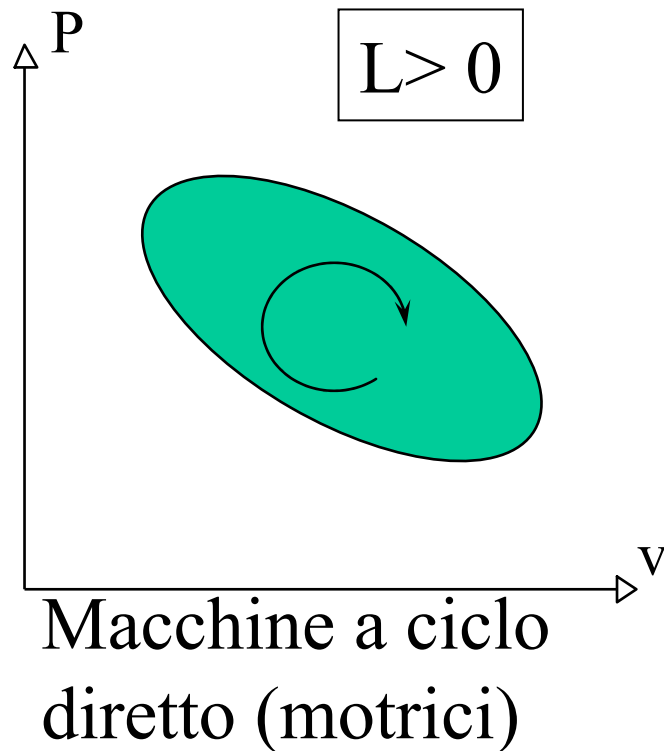
Il Lavoro **NON** e' una funzione di stato

- Il Lavoro compiuto **dipende** dal cammino
- L'altezza finale **non dipende** dal cammino
- Il tempo trascorso **dipende** dal cammino



δl non è un differenziale esatto e il lavoro L non è una funzione di stato in quanto l'area sottesa dipende dall'equazione di trasformazione

Il lavoro termodinamico in un ciclo



La Natura del Calore

- Per lungo tempo **Calore** e **Temperatura** furono confusi
- Ora noi sappiamo che il calore è una forma di energia, dovuta all'incessante movimento degli atomi e delle molecole di cui sono composti i vari oggetti. Essendo una particolare forma di energia, non ci deve sorprendere che non si conservi, così come non si conservano altre forme di energia.

La Natura del Calore

- L'idea che il calore e il lavoro fossero interconvertibili si sviluppò piano piano nel corso dei secoli, ma con un cammino ben lungi dall'essere lineare e semplice come spesso viene presentato sui libri di testo.

Sir Francis Bacon e il Calore



Francis Bacon (1561-1626)
Nato nel 1561 da una potente famiglia alla corte della Regina Elisabetta I di Inghilterra.

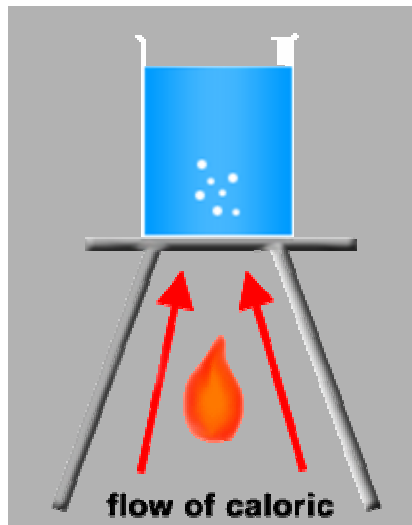
- Nel 1620 Bacon ebbe l'intuizione che il calore era nient'altro che *“movimento, rapida e vigorosa agitazione delle particelle di cui è composta la materia”*
- Mori' di bronchite sperimentando l'idea che il freddo potesse prevenire la putrefazione della carne e permetterne la sua conservazione.
- La sua teoria del calore venne dimenticata

La Teoria del Calorico

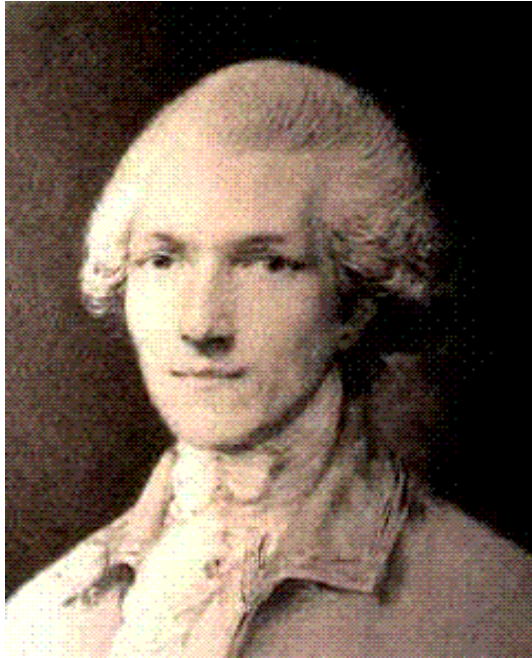
- l'opinione prevalente (Lavoisier, Fourier, Laplace e Poisson), era che il calore fosse una sorta di fluido misterioso, il *calorico*, che fluiva in ogni sostanza e spontaneamente passava da un corpo caldo ad un corpo freddo.
- La *teoria del calorico* assegnava a questo fluido strane proprietà. Prima di tutto non aveva peso: scaldare un etto di ferro non portava ad un aumento del suo peso; però occupava spazio. I corpi, infatti, aumentavano di volume se riscaldati.
- Nonostante i numerosi tentativi, il calorico sfuggiva ad ogni sforzo per essere isolato e investigato direttamente. Pian piano aumentava l'evidenza sperimentale e teorica che la teoria del calorico fosse errata.

La Teoria del Calorico

- I corpi caldi contengono piu' calorico del corpi freddi
- Mettendo a contatto un corpo caldo con un corpo freddo, il calorico fluisce dal corpo caldo a quello freddo



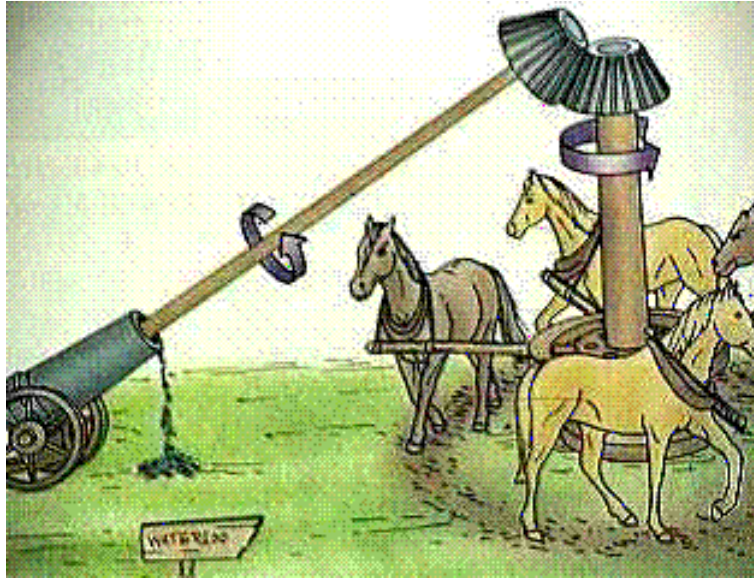
La Teoria del Calorico



Benjamin Thompson
(1754-1814)
nato nella colonia del
Massachusetts. Trasferitosi in
Europa, lavorò al servizio del
Duca di Baviera. Fu nominato
"Conte del Sacro Romano
Impero", e scelse di chiamarsi
"Conte Rumford"

- Benjamin Thompson, Conte Rumford, supervisionava la fabbricazione di cannoni.
- Il corpo di un cannone veniva fabbricato a partire da un cilindro di metallo, in cui veniva prodotto meccanicamente un foro del diametro desiderato.
- L'attrito meccanico generava moltissimo calore.

Il Conte Rumford



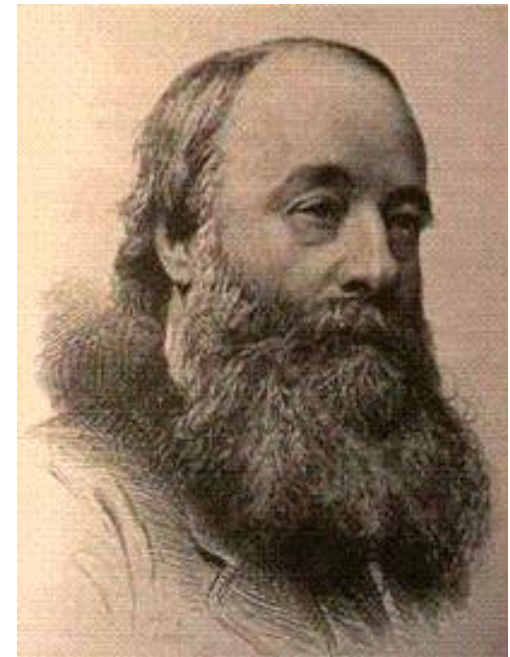
- La teoria del calorico sosteneva che, la polvere di metallo poteva "contenere" meno calorico del blocco di metallo originale. Durante la lavorazione del cannone, il calorico non poteva più essere immagazzinato nella polvere metallica, e veniva disperso sotto forma di calore.
- Thompson immerse un blocco metallico in acqua, e dimostrò che era necessaria la stessa quantità di calore per innalzare di un grado la polvere metallica generata, oppure un blocco di metallo dello stesso peso. La polvere metallica non era meno capace di immagazzinare calore rispetto al pezzo di metallo non polverizzato. Il calore prodotto proveniva semplicemente dal lavoro meccanico compiuto per forare il cannone.

Il Calorico

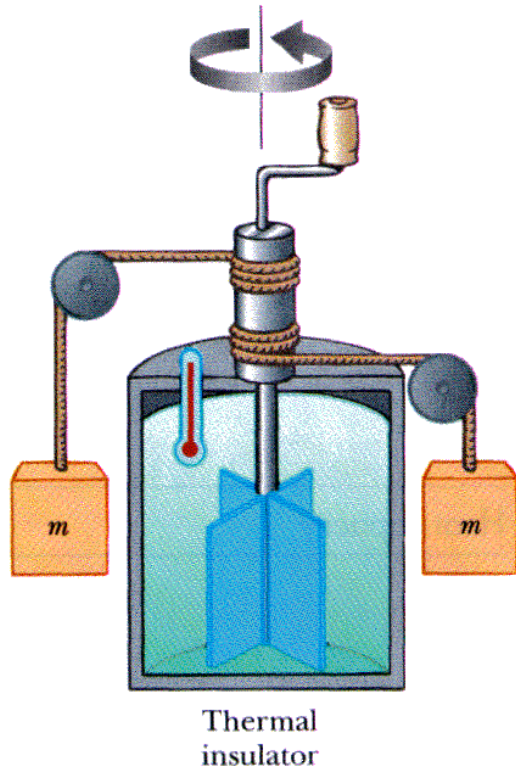
- Il calore quindi non era una sostanza.
- Le idee sbagliate però sono dure a morire, e la teoria del calorico sopravvisse ancora un poco.
- Ancora oggi, nel linguaggio comune, sono presenti dei “resti linguistici” di quella teoria. Parliamo infatti di calore che “entra” ed “esce” dai corpi, o dalle finestre aperte. L’uso della *caloria* (cal) come unità di energia è una vestigia di quel passato.

James Prescott Joule

- Il riconoscimento e l'enunciazione del principio universale della conservazione dell'energia è dovuto principalmente a James Prescott Joules (1818-1889), birraio e appassionato di scienza.
- In suo onore oggi usiamo il *joule* come unità di misura del lavoro e dell'energia del *Sistema Internazionale* (SI). Tuttavia in alcuni campi sono ancora utilizzate le *calorie*, ad esempio nelle etichette dei cibi, (*in realtà Kilocalorie*).



L'Esperimento di Joule



- Joules provò l'equivalenza tra calore e lavoro meccanico

Il lavoro eseguito per far ruotare le pale, causa un aumento della temperatura dell'acqua

- Joules mostrò anche che la quantità di calore prodotto era proporzionale alla quantità di lavoro

Joules e la Conservazione dell'Energia

"I fenomeni della natura, siano essi meccanici, chimici o vitali (biologici), consistono quasi interamente nella continua conversione di attrazione nello spazio (energia potenziale), forza vitale (energia cinetica) e calore, uno nell'altro. Questo è il modo in cui l'ordine viene mantenuto nell'universo: nulla è sbilanciato, nulla viene perso, ma l'intero meccanismo, per quanto complicato, lavora incessantemente e armoniosamente. E sebbene, come nella terribile profezia di Ezechiele, "ruote potranno incastrarsi in altre ruote", e ogni cosa possa apparire complicata e implicato nell'apparente confusione e nella varietà quasi senza fine di cause, effetti, conversioni e arrangiamenti, tuttavia la più perfetta regolarità viene preservata. Il tutto governato dal volere superiore di Dio"

Il Principio di Conservazione dell'Energia

- Julius Robert von Mayer fu il primo a enunciare esplicitamente il principio di conservazione dell'energia

Le varie forme di energia (Chimica, Elettrica, Magnetica, Meccanica, Calore) si possono trasformare una nell'altra, ma l'energia totale rimane costante



Julius Robert von Mayer
(1814-1878)

Il calore

Capacità termica =
rapporto tra il calore fornito
al sistema e la variazione di
temperatura del sistema
stesso

$$C_x = \left(\frac{\delta Q^{\leftarrow}}{dT} \right)_x$$

Calore specifico =
rapporto tra la capacità
termica del sistema e la
sua massa

$$c_x = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q^{\leftarrow}}{dT} \right)_x$$

Calore specifico a volume costante

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

$$c_v = c_v(T, P)$$

Infatti ...

$$u = u(T, v)$$

$$\delta q^{\leftarrow} = du + Pdv$$

$$\delta q^{\leftarrow} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv + Pdv$$

$$dv = 0 \quad (\text{volume costante})$$

$$\delta q^{\leftarrow} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT$$

$$\left(\frac{\delta q^{\leftarrow}}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = c_v$$

Entalpia

$$\mathbf{h = u + Pv}$$

Calore specifico a pressione costante

$$c_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \qquad c_P = c_P(T, P)$$

$$dh = du + v dP + P dv$$

$$dh = \delta q^{\leftarrow} + v dP$$

$$\delta q^{\leftarrow} = dh - v dP$$

$$\delta q^{\leftarrow} = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP - v dP$$

$$dP = 0 \quad (\text{pressione costante})$$

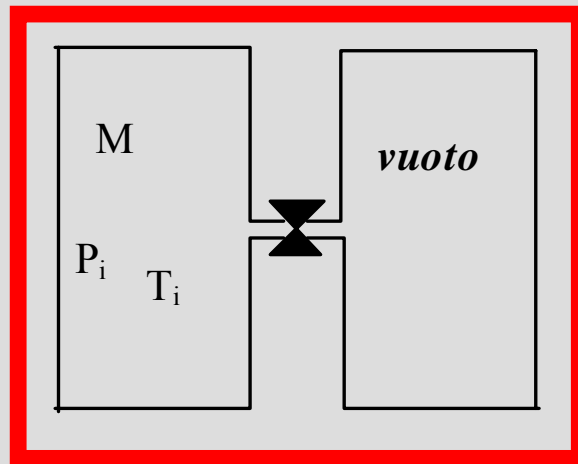
$$\delta q^{\leftarrow} = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT$$

$$\left(\frac{\delta q^{\leftarrow}}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P = c_P$$

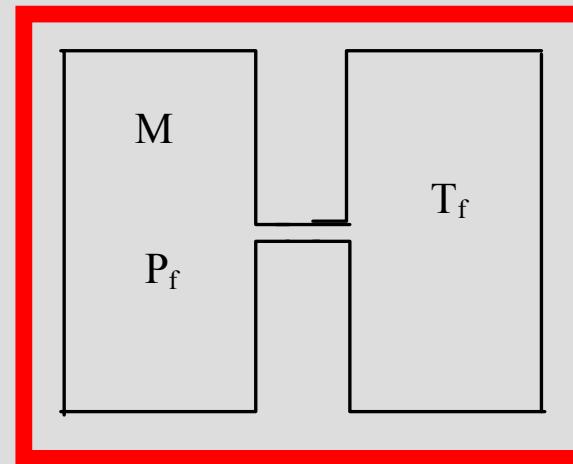
L'energia interna di un gas ideale

Espansione libera

Bagno termostatico



stato iniziale



stato finale

$$u = u(T)$$

**I calori specifici a volume e
pressione costante per i gas ideali**

$$c_v = c_v(T)$$

$$c_p = c_p(T)$$

Se $u=u(T)$ anche c_v e c_p risulteranno funzione della sola temperatura per il gas ideale. Infatti:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{du}{dT} \right)$$

E poiché l'entalpia specifica sarà funzione della sola temperatura per il gas ideale essendo:

$$h = u + Pv = u + R^*T$$

$$h = h(T)$$

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{dh}{dT} \right)$$

Relazione di Mayer

$$c_P = c_v + R^*$$

Dimostrazione della relazione di Mayer

$$\begin{aligned} c_P &= \\ &= \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{dh}{dT} \right) = \left(\frac{du + d(Pv)}{dT} \right) = \left(\frac{du + d(R^*T)}{dT} \right) = \left(\frac{du}{dT} \right) + R^* = \\ &= c_v + R^* \end{aligned}$$

Il gas perfetto

gas ideale con c_p e c_v costanti

gas monoatomico

$$c_v = \frac{3}{2} R^*$$
$$c_p = \frac{5}{2} R^*$$

gas biatomico o poliatomico lineare

$$c_v = \frac{5}{2} R^*$$
$$c_p = \frac{7}{2} R^*$$

gas poliatomico non lineare

$$c_v = \frac{6}{2} R^*$$
$$c_p = \frac{8}{2} R^*$$

Il calore specifico del liquido incomprimibile ideale

$$c_v = c_p = c(T)$$

liquido incomprimibile perfetto

liquido incomprimibile ideale con $c = \text{costante}$

Si consideri una generica trasformazione quasi-statica per un sistema costituito da un gas ideale

$$\begin{array}{lcl} \delta q^{\leftarrow} = du + Pdv & & \delta q^{\leftarrow} = c_x dT \\ \delta q^{\leftarrow} = dh - v dP & \xrightarrow{\quad} & \delta q^{\leftarrow} = c_v dT + Pdv \\ & & \delta q^{\leftarrow} = c_p dT - v dP \\ & & \downarrow \\ & & (c_x - c_p) dT = -v dP \\ & & (c_x - c_v) dT = Pdv \end{array}$$

Il rapporto $\frac{c_x - c_p}{c_x - c_v}$ viene definito n , indice della politropica (trasformazione di un gas ideale per la quale c_x è costante)

La trasformazione politropica

trasformazione quasi-statica per la quale c_x è costante

**per un gas ideale si
definisce un indice
della politropica:**

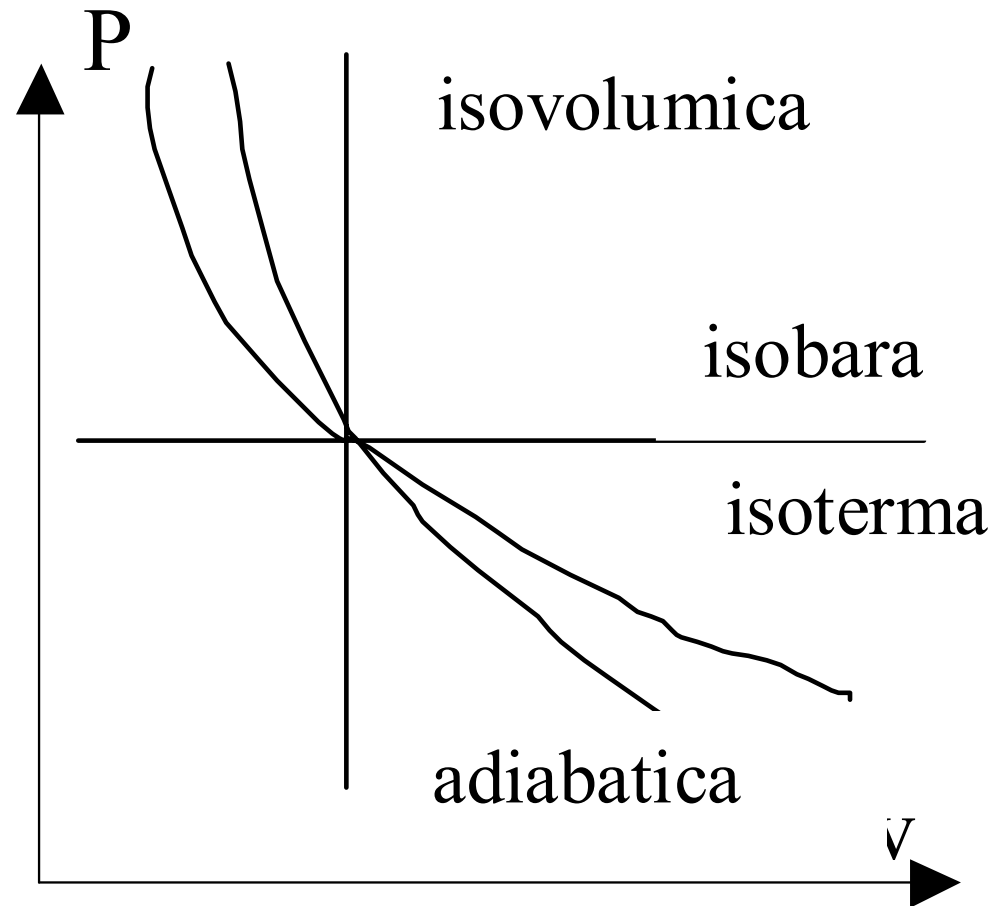
$$n = \frac{c_x - c_P}{c_x - c_v} = - \frac{vdP}{Pdv}$$

Separando le variabili e integrando:

$$\frac{ndv}{v} = -\frac{dP}{P}$$

$$n \ln v = -\ln P$$

$$Pv^n = \text{cost}$$

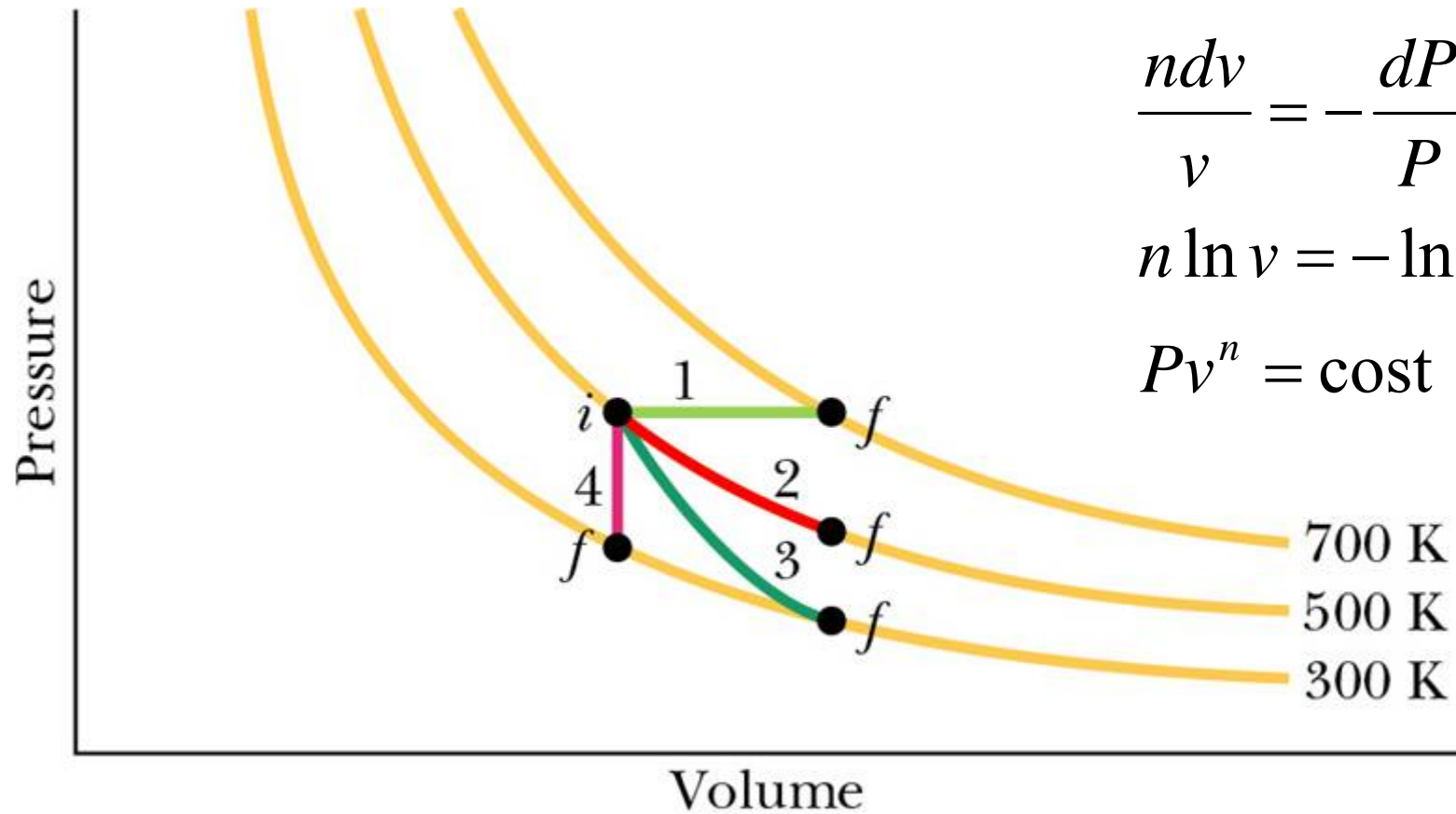


Separando le variabili e integrando:

$$\frac{ndv}{v} = -\frac{dP}{P}$$

$$n \ln v = -\ln P$$

$$Pv^n = \text{cost}$$



1:Isobaro 2:Isoterma 3:Adiabatico 4:Isocoro

Trasformazione	c_x	$n = \frac{c_x - c_p}{c_x - c_v}$
Isoterma $T=\text{cost}$	$\pm\infty$	1
Isocora $v=\text{cost}$	c_v	$\pm\infty$
Isobara $P=\text{cost}$	c_p	0
Adiabatica $q=\text{cost}$	0	$K=c_p/c_v$

Lavoro scambiato lungo una generica politropica

$$l^{\rightarrow} = \int_1^2 P dv$$

$$l^{\rightarrow} = \frac{P_1 v_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{n-1} \right]$$

$$l^{\rightarrow} = \frac{P_1 v_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right]$$

Per $n=1$ (trasformazione isoterma)
l'integrale del lavoro diventa:

$$l = P_1 v_1 \ln \frac{v_2}{v_1} = P_1 v_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Dimostrazione

$$Pv^n = \text{cost}$$

$$Pv = R^*T$$

$$Pvv^{n-1} = \text{cost}'$$

$$R^*Tv^{n-1} = \text{cost}'$$

$$Tv^{n-1} = \text{cost}''$$

$$T \left(\frac{R^*T}{P} \right)^{n-1} = \text{cost}''$$

$$\frac{T^n}{P^{n-1}} = \text{cost}'''$$

$$P^{1-n}T^n = \text{cost}'''$$

$$PT^{\frac{n}{1-n}} = \text{cost}''''$$

$$l = \int_{v_1}^{v_2} P dv$$

$$Pv^n = P_1v_1^n$$

$$P = P_1v_1^n v^{-n}$$

$$l = \int_{v_1}^{v_2} P_1v_1^n \frac{dv}{v^n} = P_1v_1^n \left[\frac{v^{-n+1}}{-n+1} \right]_1^{v_2} = \frac{P_1v_1^n}{1-n} \left[v_2^{1-n} - v_1^{1-n} \right] =$$

$$l = \frac{P_1v_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{n-1} \right] = \frac{P_1v_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right]$$

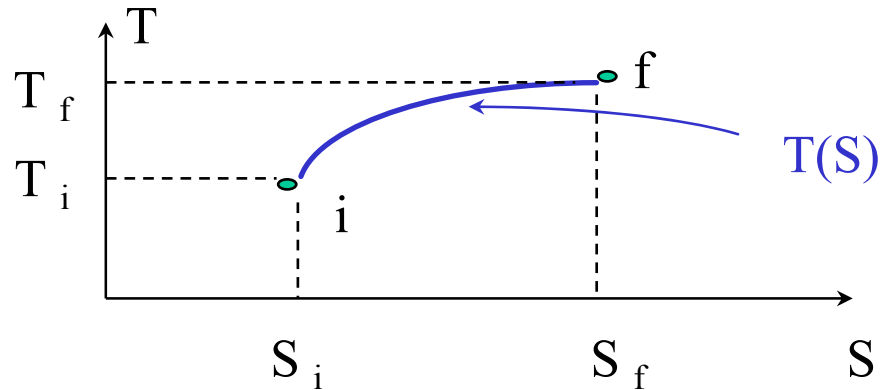
Per $n=1$ (trasformazione isoterma)
l'integrale del lavoro diventa:

$$Pv = P_1v_1$$
$$l = \int_{v_1}^{v_2} P dv$$
$$P = P_1 \frac{v_1}{v}$$
$$l = \int_{v_1}^{v_2} P_1 v_1 \frac{dv}{v} = P_1 v_1 \left[\ln v \right]_1^2 = P_1 v_1 [\ln v_2 - \ln v_1] =$$

$$l = P_1 v_1 \ln \frac{v_2}{v_1} = P_1 v_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Diagramma T-S :

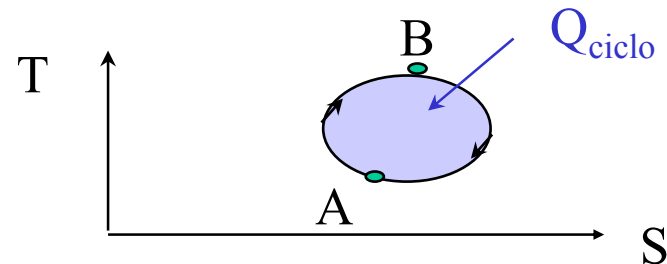
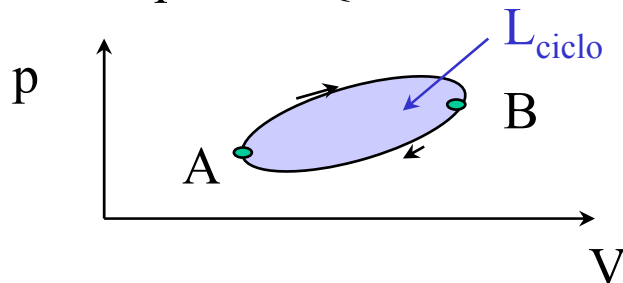
Gli stati termodinamici e le trasformazioni termodinamiche possono essere rappresentati in un “**diagramma T-S**” :



In un diagramma T-S, l'area sottesa dalla curva rappresentativa di una **trasformazione reversibile** è uguale al **calore scambiato** dal sistema nella trasformazione:

$$\int_i^f T(S) dS \equiv \int_i^f \delta Q = Q$$

Per una **trasformazione ciclica reversibile**, le aree incluse nelle curve chiuse rappresentative del ciclo **nei diagrammi p-V e T-S sono uguali**, essendo, per il 1° Principio: $L=Q$



$$Tds = c_x dT$$

Separando le variabili e integrando si ottiene l'equazione della politropica nel piano T, s

$$\frac{dT}{T} = \frac{ds}{c_x} \quad \longrightarrow \quad \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = \int_{s_0}^s \frac{ds}{c_x}$$

$$\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = \frac{s - s_0}{c_x}$$

$$T = T_0 \cdot e^{\frac{s - s_0}{c_x}}$$

$$T = T_0 \cdot e^{\frac{s-s_0}{c_x}}$$

Nel piano T,s tutte le politropiche sono rappresentate da esponenziali.

In particolare le isoterme avendo $c_x = \infty$ sono rette orizzontali e così, per il gas ideale, anche le isentalpiche dato che $h=h(T)$.

Le isentropiche invece sono rette verticali visto che $c_x = 0$.

Le isocore essendo $c_v < c_p$ sono più ripide delle isobare.

3.2.5.7 Rappresentazione delle trasformazioni termodinamiche sui piani Pv e Ts

La figura 3.2 mostra la rappresentazione geometrica delle trasformazioni politropiche nei piani Pv e Ts .

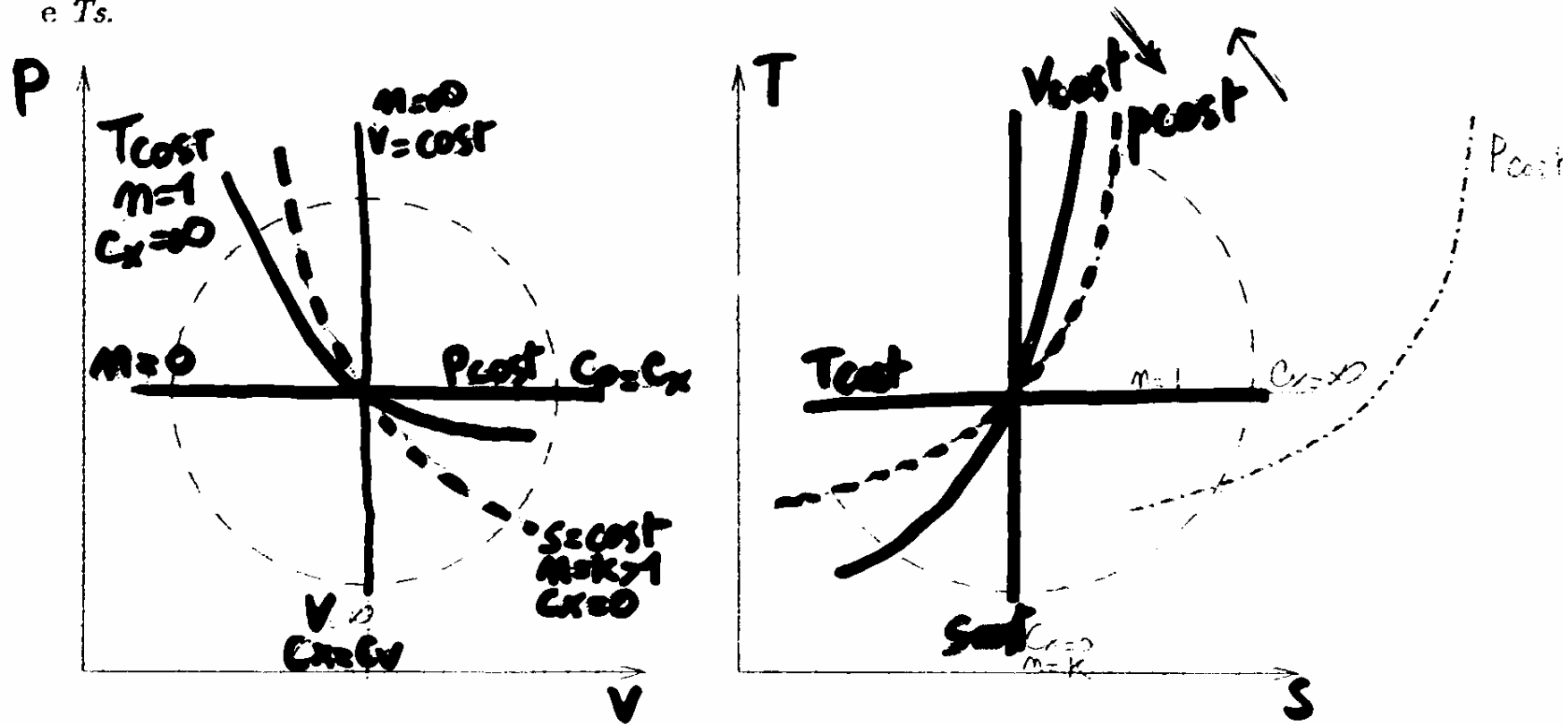


Figura 3.2: Trasformazioni politropiche dei gas ideali: rappresentazione nei piani Pv e Ts .

	$l = \int p dv$	$q = \int dq$	Δu	Δh	Δs
P=cost	$p \Delta v$	$c_p \Delta T$	$c_v \Delta T$	$c_p \Delta T$	
V=cost	-	$c_v \Delta T$	$c_v \Delta T$	$c_p \Delta T$	
T=cost	$R \cdot T \ln(v_2/v_1)$ oppure $- R \cdot T \ln(p_2/p_1)$	$R \cdot T \ln(v_2/v_1)$ oppure $- R \cdot T \ln(p_2/p_1)$	-	-	
dQ=0	$-c_v \Delta T$	-	$c_v \Delta T$	$c_p \Delta T$	-
c_x=cost	$(c_x - c_v) \Delta T$	$c_x \Delta T$	$c_v \Delta T$	$c_p \Delta T$	

Valide per il gas perfetto

Entropia

in un *processo reversibile* si ha:

$$du = Tds - Pdv$$

ovvero

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{P}{T} dv$$

Gas ideale: $du = c_v dT$ $Pv = R^* T$

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R^* \frac{dv}{v}$$

oppure:

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R^* \frac{dP}{P}$$

$$ds = c_p \frac{dv}{v} + c_v \frac{dP}{P}$$

Infatti...

in un *processo reversibile* si ha:

$$dh = Tds + v dP$$

ovvero

$$ds = \frac{dh}{T} - \frac{v}{T} dP$$

Gas ideale:

$$dh = c_p dT$$

$$Pv = R^* T$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R^* \frac{dP}{P}$$

Infatti... $ds = c_v \frac{dT}{T} + R^* \frac{dv}{v}$

$$Pv = R^* T$$

$$Pdv + vdP = R^* dT$$

$$dT = \frac{P}{R^*} dv + \frac{v}{R^*} dP$$

$$ds = c_v \left(\frac{P}{R^* T} dv + \frac{v}{R^* T} dP \right) + R^* \frac{dv}{v} =$$

$$ds = c_v \frac{dv}{v} + c_v \frac{dP}{P} + R^* \frac{dv}{v}$$

$$ds = c_p \frac{dv}{v} + c_v \frac{dP}{P}$$

Integrando

$$s = s_0 + c_v \ln \frac{T}{T_0} + R^* \ln \frac{v}{v_0}$$

$$s = s_0 + c_p \ln \frac{T}{T_0} - R^* \ln \frac{P}{P_0}$$

$$s = s_0 + c_p \ln \frac{v}{v_0} + c_v \ln \frac{P}{P_0}$$

La variazione di entropia (funzione di stato) è indipendente dal cammino che porta il sistema tra lo stato iniziale e lo stato finale.

Liquido incompressibile ideale:

$$du = c dT \quad v = \text{cost}$$

$$ds = c \frac{dT}{T}$$

$$s = s_0 + c \ln \frac{T}{T_0}$$

	$l = \int p dv$	$q = \int dq$	Δu	Δh	Δs
P=cost	$p \Delta v$	$c_p \Delta T$	$c_v \Delta T$	$c_p \Delta T$	$c_p \ln(T_2/T_1)$
V=cost	-	$c_v \Delta T$	$c_v \Delta T$	$c_p \Delta T$	$c_v \ln(T_2/T_1)$
T=cost	$R^* T \ln(v_2/v_1)$ oppure $- R^* T \ln(p_2/p_1)$	$R^* T \ln(v_2/v_1)$ oppure $- R^* T \ln(p_2/p_1)$	-	-	$R^* \ln(v_2/v_1)$ oppure $- R^* \ln(p_2/p_1)$
dQ=0	$-c_v \Delta T$ $(R^* T_1)/(k-1)[1-(p_2/p_1)^{(k-1/k)}]$	-	$c_v \Delta T$	$c_p \Delta T$	-
$c_x = \text{cost}$	$(c_x - c_v) \Delta T$ $(R^* T_1)/(n-1)[1-(p_2/p_1)^{(n-1/n)}]$	$c_x \Delta T$	$c_v \Delta T$	$c_p \Delta T$	$c_p \ln(T_2/T_1) - R^* \ln(p_2/p_1)$ oppure $c_v \ln(T_2/T_1) + R^* \ln(v_2/v_1)$

Valide per il gas perfetto