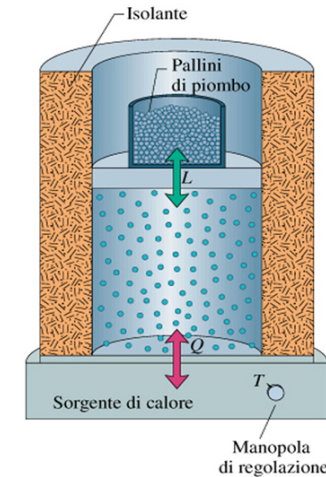


# Calore, lavoro e trasformazioni termodinamiche (1)

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*).



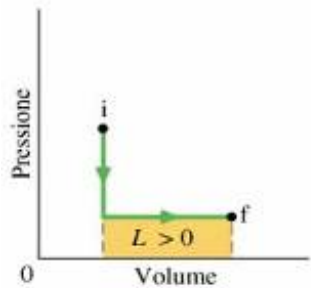
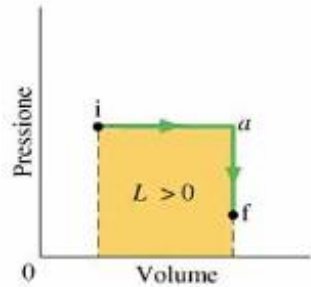
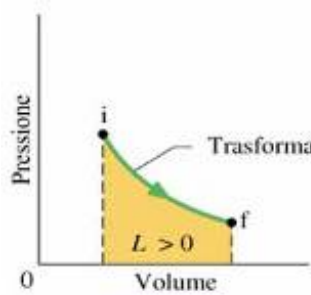
Lo *stato iniziale*  $i$  del gas è caratterizzato dalle variabili di stato: pressione  $p_i$ , volume  $V_i$ , temperatura  $T_i$ . Diminuendo il peso sul pistone, il gas si espanderà fino a un volume finale  $V_f$ . In questo processo il gas compie un lavoro  $L$  tramite la forza che esercita sul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

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

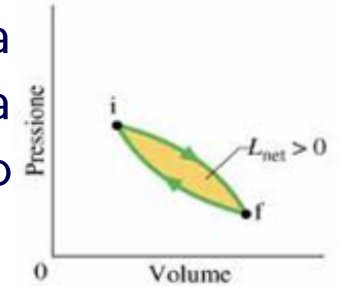
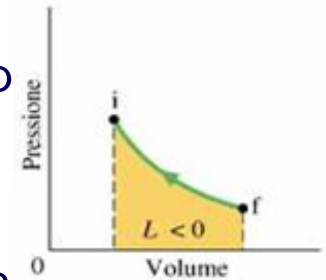
Il calcolo dell'integrale richiede la conoscenza di  $p(V)$ , pressione del gas in funzione del volume. Si noti anche che in generale  $T_f$ , temperatura finale,  $\neq T_i$ .

## 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:  $dE_{int} = dQ - dL$ .<sup>1</sup>

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

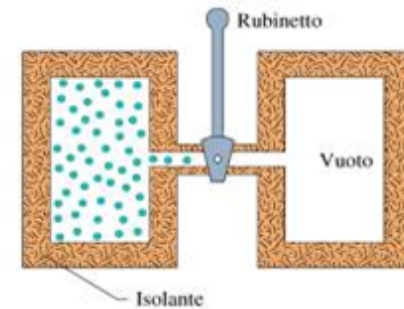
La validità della prima legge della termodinamica comporta anche che, sebbene sia  $Q$  che  $L$  dipendano dalla trasformazione, la loro differenza  $Q - L$  è da essa indipendente

---

<sup>1</sup>Si usa anche la notazione  $dE = \delta Q - \delta L$  per mettere in evidenza che i due termini di destra non sono differenziale di una funzione di stato, 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 S.I..

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 stato<sup>2</sup> dei gas ideali*

$$pV = nRT$$

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*,  $k_B = R/N_A = 1.3806 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ , e scrivendo  $N = nN_A$ , la legge dei gas ideali diventa

$$pV = Nk_B T$$

---

<sup>2</sup>In 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* ( $T = \text{costante}$ ): vale

$$p = p(V) = nRT \frac{1}{V}.$$

Il lavoro  $L$  compiuto dal gas in un'espansione dal volume  $V_i$  al volume  $V_f$  è

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

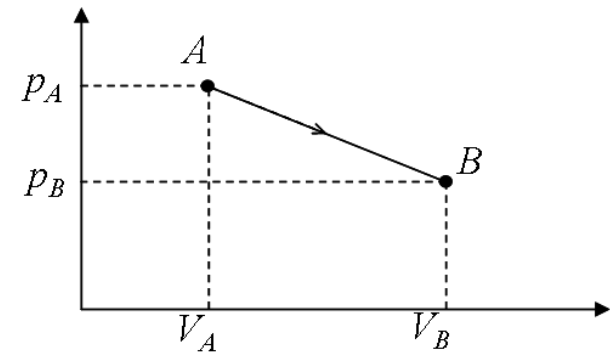
- *Lavoro svolto in una trasformazione isobara* ( $p = \text{costante}$ ):

$$L = \int_{V_i}^{V_f} p dV = p \int_{V_i}^{V_f} dV = p(V_f - V_i)$$

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

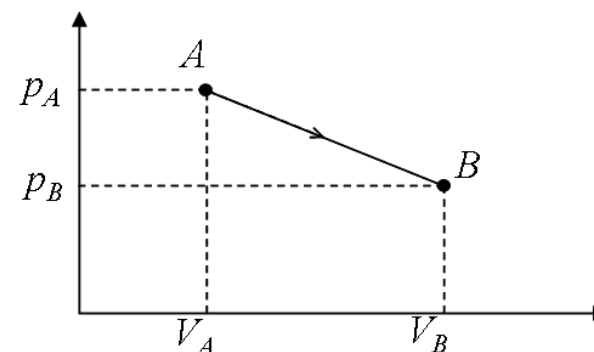
## Gas ideali e prima legge della termodinamica: applicazione (1)

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.



La trasformazione è reversibile e quindi in ogni suo punto posso scrivere  $T = \frac{pV}{nR}$ .

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  $\frac{dT}{dV} = \frac{1}{nR}(a + 2bV) = 0$ ;

$$\frac{d^2T}{dV^2} = \frac{2b}{nR} < 0 \Rightarrow V_m = -\frac{a}{2b} = 15 \text{ l. Infine } p_m = a + bV_m = 15 \text{ atm.}$$

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.



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

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:

- (a) il numero di moli  $n$  di gas ideale immesso;
- (b) la temperatura  $T_0$  iniziale del gas;
- (c) la quantità di calore  $Q$  persa dal gas durante la diminuzione di temperatura.<sup>3</sup>

---

<sup>3</sup>Per rispondere a quest'ultima domanda è necessario conoscere l'espressione dell'energia interna di un gas ideale:  $E_{int} = nc_vT$ , dove  $c_v$  è il calore specifico a volume costante

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

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

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