



POLITECNICO
MILANO 1863

Lezione 03 - Trasformazioni

Corso di Fisica Tecnica
a.a. 2019-2020

Prof. Gaël R. Guédon
Dipartimento di Energia, Politecnico di Milano

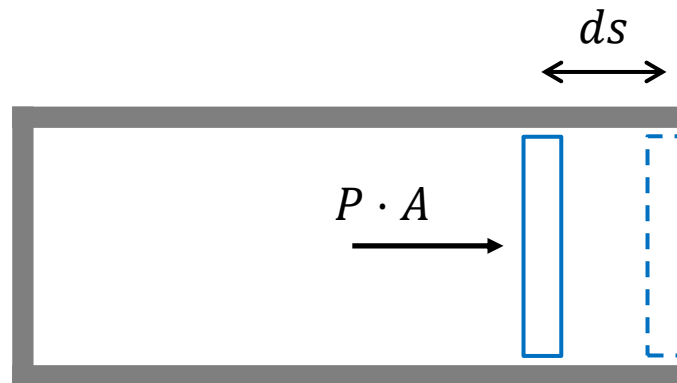
Obiettivi della lezione

- Calcolare **lavoro** e **calore** scambiato
- Definire i **calori specifici** ed i loro valori per un **gas perfetto**
- Definire le **trasformazioni politropiche**

Il lavoro termodinamico

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

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



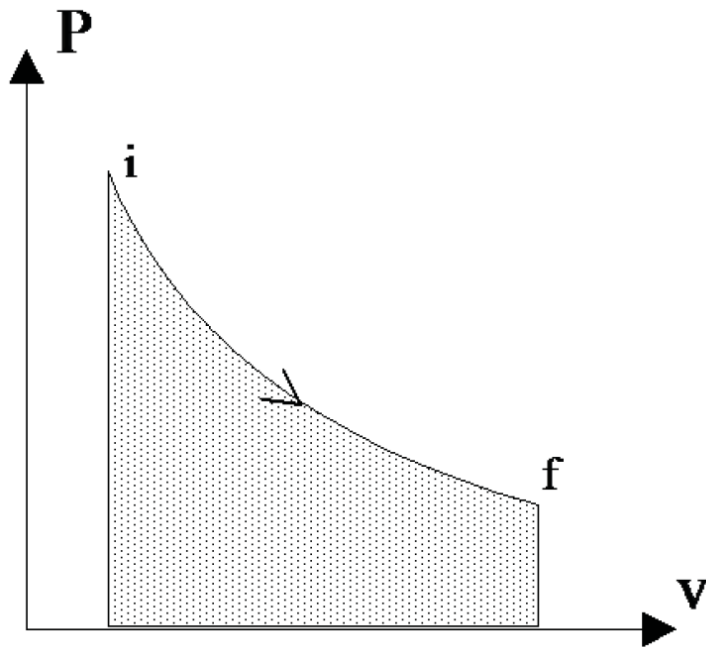
Il lavoro termodinamico

Si è considerato il sistema costituito dal solo fluido comprimibile e la **trasformazione quasi statica**. In termini di **grandezze specifiche**, la relazione diventa

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

Quando il sistema evolve da uno **stato iniziale (*i*)** ad uno **stato finale (*f*)** attraverso una **successione di stati di equilibrio**, allora sarà possibile esprimere una legge, detta **equazione della trasformazione**, tra le variabili di stato P e v e la integrazione di Pdv rappresenterà il lavoro scambiato durante la trasformazione.

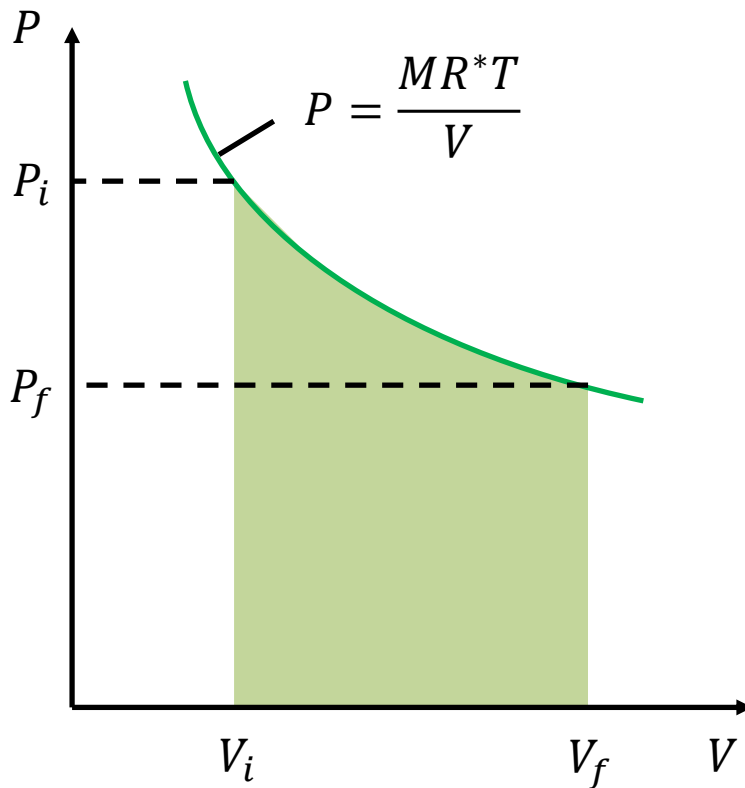
Il lavoro termodinamico



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

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

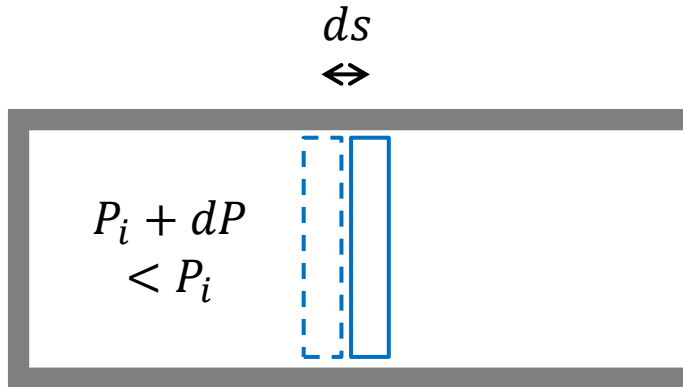
Trasformazione reversibile vs irreversibile



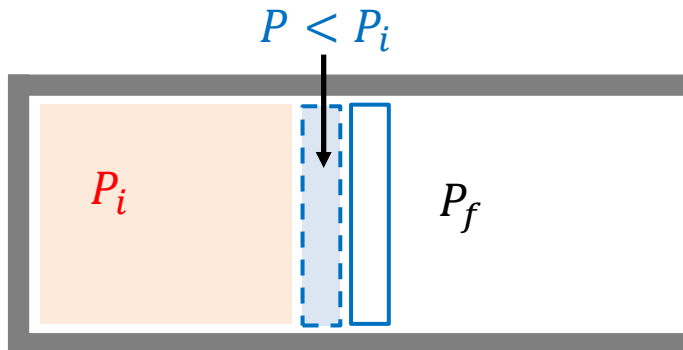
Consideriamo ora un'espansione isoterma reversibile da V_i a V_f

$$L^{\rightarrow} = Ml^{\rightarrow} = MR^* \int_{v_i}^{v_f} \frac{T}{v} dv = MR^* T \ln \left(\frac{v_f}{v_i} \right)$$

Trasformazione reversibile vs irreversibile

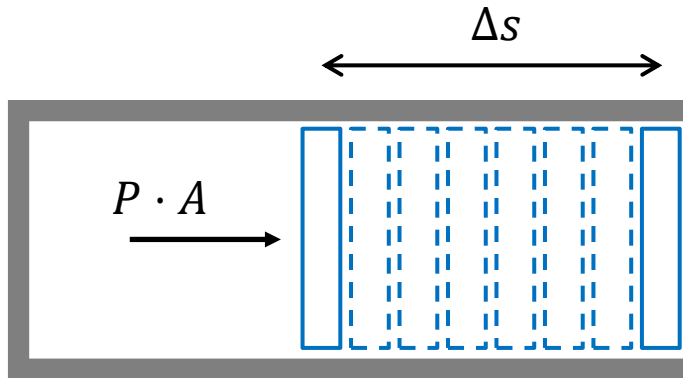


Trasformazione reversibile (lenta): ad ogni istante le molecole dentro il pistone hanno il tempo di andare in uno stato di equilibrio

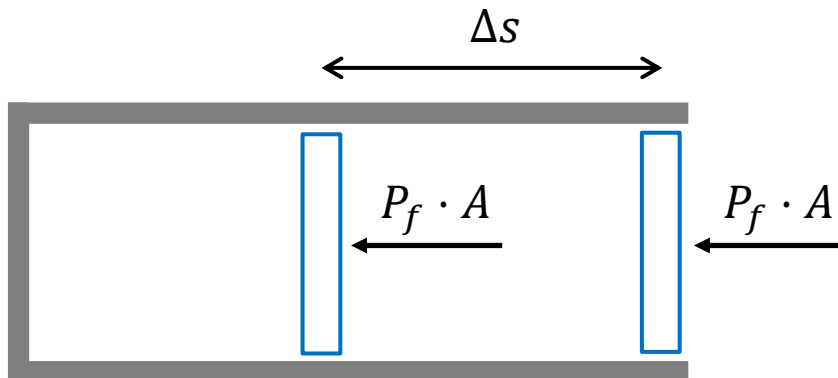


Trasformazione irreversibile (veloce): le molecole vicine al pistone non hanno il tempo sufficiente per seguire il movimento di esso e si rarefanno nelle immediate vicinanze, provocando una diminuzione di pressione nei pressi del pistone

Trasformazione reversibile vs irreversibile

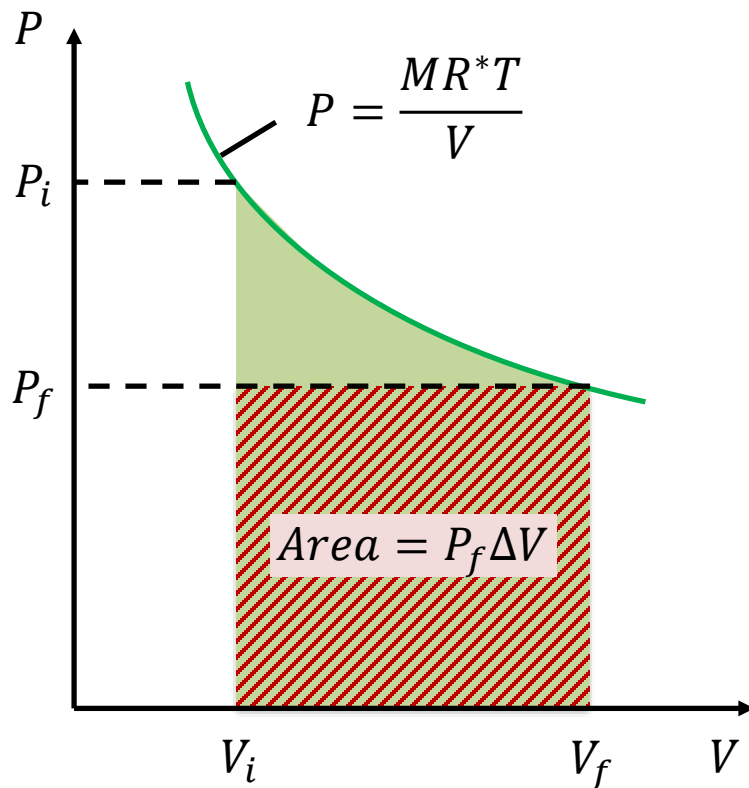


Trasformazione reversibile: lenta con pressione all'interno del sistema ben definita



Trasformazione irreversibile: veloce con ambiente a $P = P_f$, la forza applicata sul pistone è uguale a $P_f \cdot A$ dall'inizio alla fine

Trasformazione reversibile vs irreversibile



Consideriamo ora un'espansione isoterma reversibile da V_i a V_f

$$L^{\rightarrow} = Ml^{\rightarrow} = MR^* \int_{v_i}^{v_f} \frac{T}{v} dv = MR^* T \ln \left(\frac{v_f}{v_i} \right)$$

Se espandiamo il gas in modo irreversibile, il lavoro compiuto è

$$L_{irr}^{\rightarrow} = Ml_{irr}^{\rightarrow} = MP_f \Delta V$$

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.



Funzione di stato

- Il lavoro **NON** è una funzione di stato

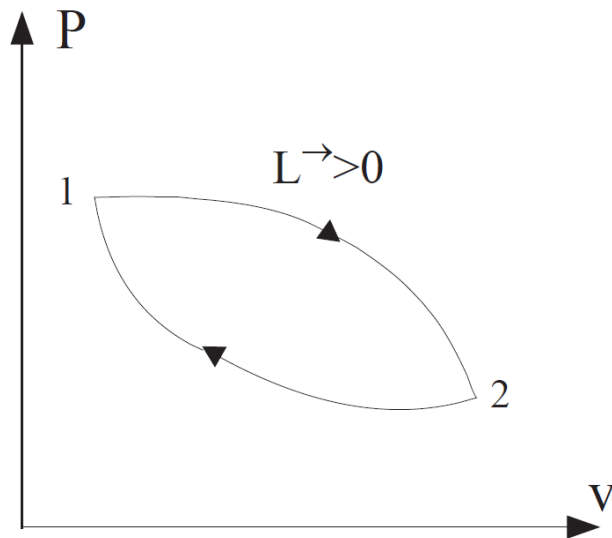
L'altezza finale **NON DIPENDE** dal cammino.

- Il lavoro compiuto **DIPENDE** dal cammino (trasformazione)

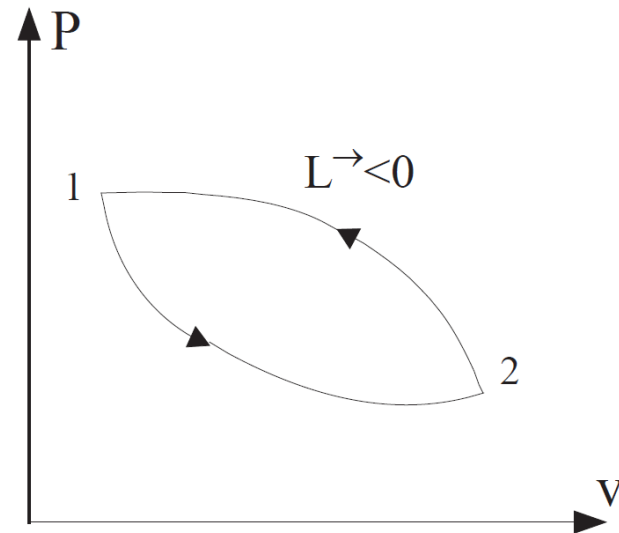
Il tempo trascorso **DIPENDE** dal cammino.

Il lavoro termodinamico in un ciclo

δl^{\rightarrow} **non** è un differenziale esatto e il **lavoro** L^{\rightarrow} **non** è una funzione di stato in quanto l'area sottesa dipende dall'**equazione della trasformazione**.



Macchine a ciclo
diretto (motrici)



Macchine a ciclo
inverso (operatrici)

Il calore

➤ Non va confuso con la temperatura

➤ **Capacità termica** =
rapporto tra il calore fornito al
sistema e la variazione di
temperature 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

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

Il pedice x precisa la **trasformazione** lungo la quale viene scambiato il calore δQ .

Calori specifici a pressione costante ed a volume costante

$$c_P = \frac{1}{M} \left(\frac{\delta Q^{\leftarrow}}{dT} \right)_P \quad c_V = \frac{1}{M} \left(\frac{\delta Q^{\leftarrow}}{dT} \right)_V$$

$$\underline{c_P} = \left(\frac{\delta \underline{q^{\leftarrow}}}{dT} \right)_P \quad \underline{c_V} = \left(\frac{\delta \underline{q^{\leftarrow}}}{dT} \right)_V$$

I calori specifici c_P e c_V possono essere interpretati come **derivate parziali di funzioni termodinamiche**.

Calore specifico a volume costante

Essendo u funzione di stato e come tale esprimibile in funzione di due qualsivoglia variabili termodinamiche, si può scrivere $u = u(T, v)$ e di conseguenza

$$\delta q^{\leftarrow} = \underline{du} + \underbrace{Pdv}_{\rightarrow \oint \rightarrow}$$

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

Nel caso di una trasformazione a volume costante ($dv = 0$), si ha

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

La funzione entalpia

$$h = u + Pv$$

L'entalpia è una **funzione di stato** che esprime la quantità di energia che un sistema termodinamico può scambiare con l'ambiente.

Per le **trasformazioni che avvengono a pressione costante**, la variazione di entalpia è uguale al calore scambiato dal sistema con l'ambiente esterno.

Calore specifico a pressione costante

Il suo differenziale permette di riscrivere in forma diversa il primo principio

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

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

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

$$h = h(T, P)$$

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

Nel caso di una trasformazione a pressione costante ($dP = 0$), si ha

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

Calori specifici a pressione costante ed a volume costante

$$c_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \quad c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V$$

Per essere **derivate di funzioni di stato**, possono in generale essere espresse come funzioni di una coppia di variabili termodinamiche (in particolare dalla coppia di variabili termodinamiche intensive T, P)

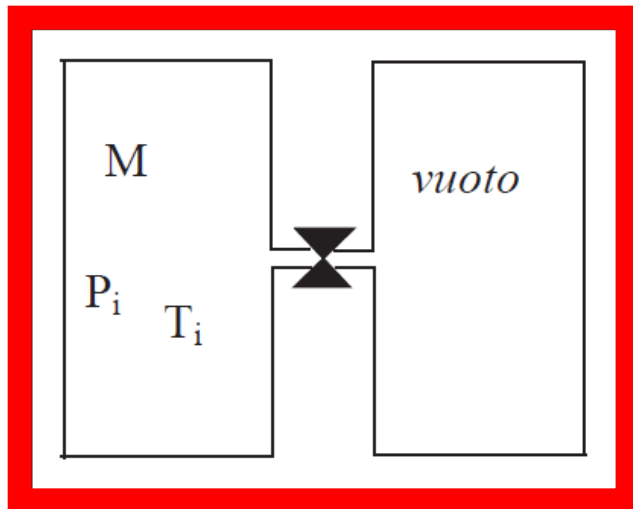
$$c_V = c_V(T, P)$$

$$c_P = c_P(T, P)$$

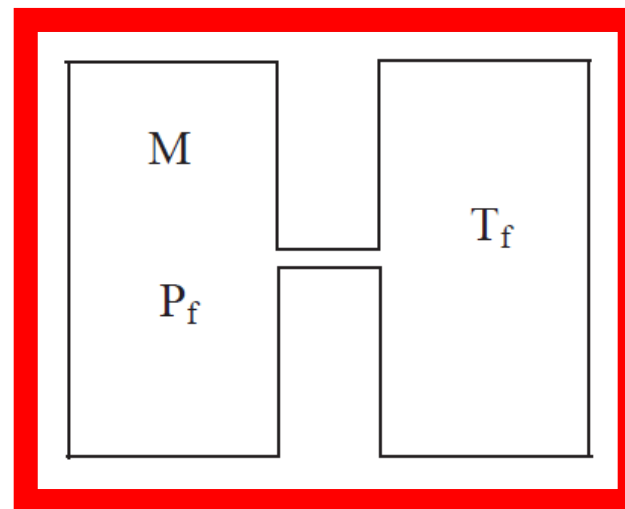
Energia interna del gas ideale

➤ Esperienza di Joule sull'espansione libera

bagno termostatico (sistema composto isolato)



Stato iniziale



Stato finale

Energia interna del gas ideale

➤ Esperienza di Joule sull'espansione libera

bagno termostatico (sistema composto isolato)

$$\Delta U = 0$$

Tra istante iniziale e finale, abbiamo

$$\Delta P \neq 0 \leftarrow$$

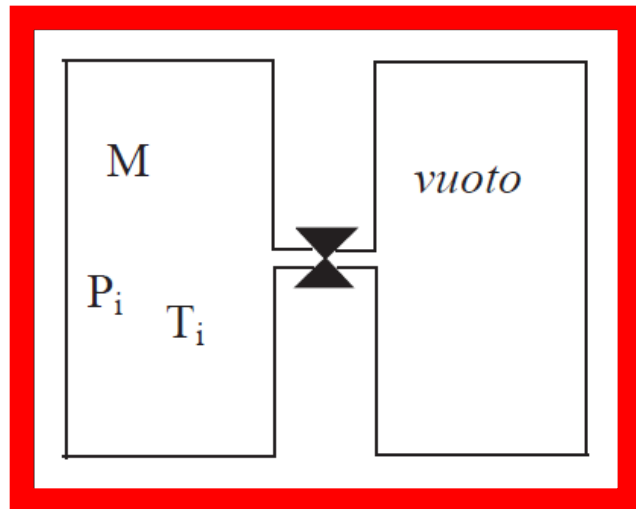
$$\Delta V \neq 0$$

$$\Delta T = 0$$

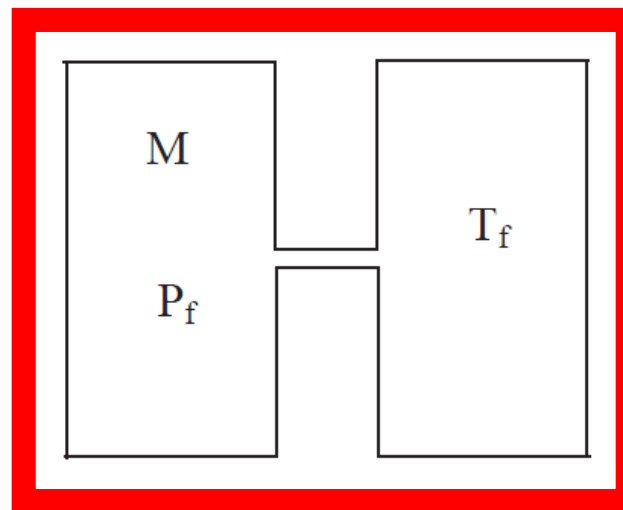
$$u = u(T, P)$$



$$u = u(T)$$



Stato iniziale



Stato finale

**Il calore specifico a volume e pressione
costante per i gas ideali**

$$c_V = c_V(T)$$

$$c_P = c_P(T)$$

Calori specifici di un **gas ideale**

$$u = u(T)$$

- Calore specifico a volume costante

$$c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V \overset{\text{G.I.}}{=} \left(\frac{du}{dT} \right)$$

- Entalpia specifica per un gas ideale

$$h = u + Pv$$

$$Pv = R^*T$$

$$h = h(T)$$

Calori specifici di un **gas ideale**

$$h = h(T)$$

➤ Calore specifico a pressione costante

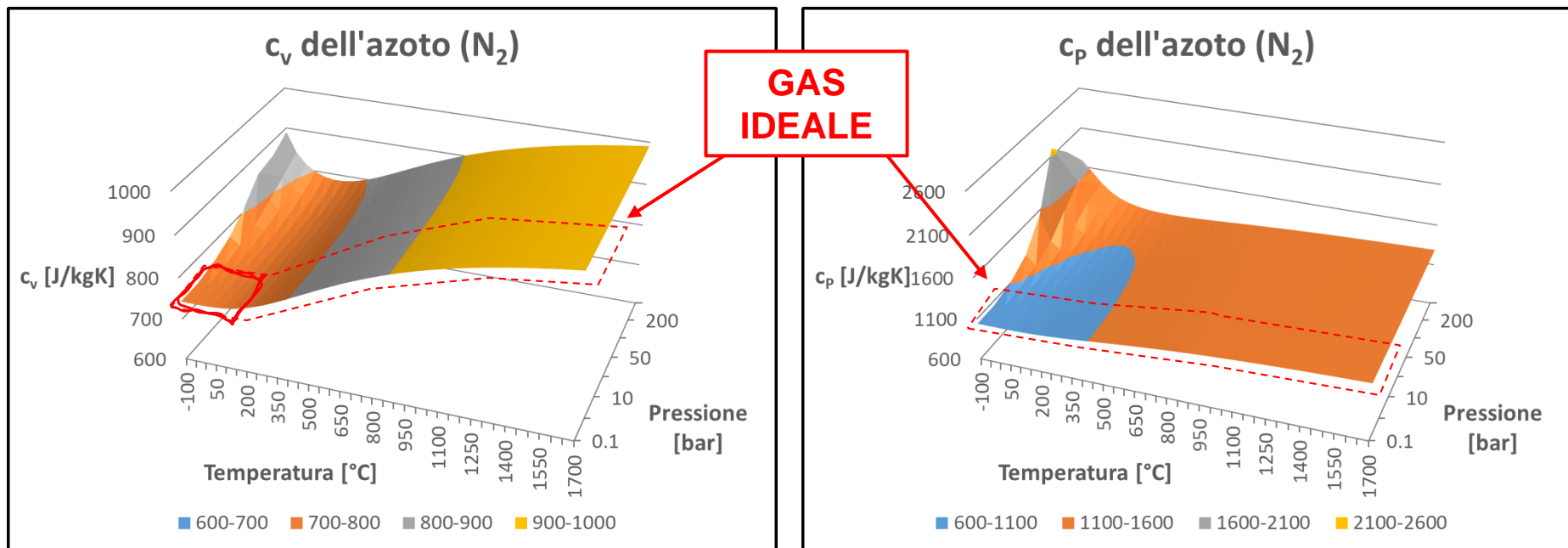
$$c_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \stackrel{\text{E.I.}}{=} \left(\frac{dh}{dT} \right)$$

➤ Relazione di Mayer

$$c_P = c_V + R^*$$

$$c_P = \left(\frac{dh}{dT} \right) = \left(\frac{du + d(Pv)}{dT} \right) = \left(\frac{du + d(R^*T)}{dT} \right) = \left(\frac{du}{dT} \right) + R^*$$

Calori specifici di un **gas ideale**



Fonte: <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>

Calori specifici di un **gas perfetto**

- I calori specifici di un **gas ideale** dipendono della temperatura
- Questa dipendenza dalla temperatura è normalmente abbastanza debole
- In intervalli ristretti di temperatura i calori specifici dei gas ideali si ritengono **spesso costanti**: in questo caso il gas viene definito **perfetto**
- I gas reali a pressioni basse si comportano come ideali, in quanto per essi si annullano le interazioni molecolari ed i calori specifici risultano funzione della sola temperatura

Calori specifici di un gas perfetto

➤ Gas Monoatomico *He, Ar*

$$c_V = \frac{3}{2} R^*$$

$$c_P = \frac{5}{2} R^*$$

➤ Gas Biatomico o Poliatomico lineare

N₂, O₂, CO₂

$$c_V = \frac{5}{2} R^*$$

$$c_P = \frac{7}{2} R^*$$

➤ Gas Poliatomico non lineare *CH₄, ...*

$$c_V = \frac{6}{2} R^*$$

$$c_P = \frac{8}{2} R^*$$

Il calore specifico del **liquido incompressibile ideale**

$$c_V = c_P = c(T)$$

Il calore specifico del **liquido incompressibile perfetto**

$$c_V = c_P = c = \text{costante}$$

vale anche per solidi

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

$$\delta q^{\leftarrow} = c_x dT$$

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

$$\delta q^{\leftarrow} = dh - vdP$$

$$\delta q^{\leftarrow} = c_V dT + Pdv$$

$$\delta q^{\leftarrow} = c_P dT - vdP$$

$$\left[\begin{array}{l} (c_x - c_P)dT = -vdP \\ (c_x - c_V)dT = Pdv \end{array} \right.$$

$$\frac{c_x - c_P}{c_x - c_V} = -\frac{vdP}{Pdv}$$

Si definisce **trasformazione politropica**, la trasformazione **quasi-statica** di un **gas ideale** per la quale $c_x = \text{costante}$

- In tale caso è anche possibile definire l'**indice della politropica** n con la relazione:

$$n = \frac{c_x - c_P}{c_x - c_V}$$

- Separando le variabili e integrando, si ottiene l'**equazione della politropica**:

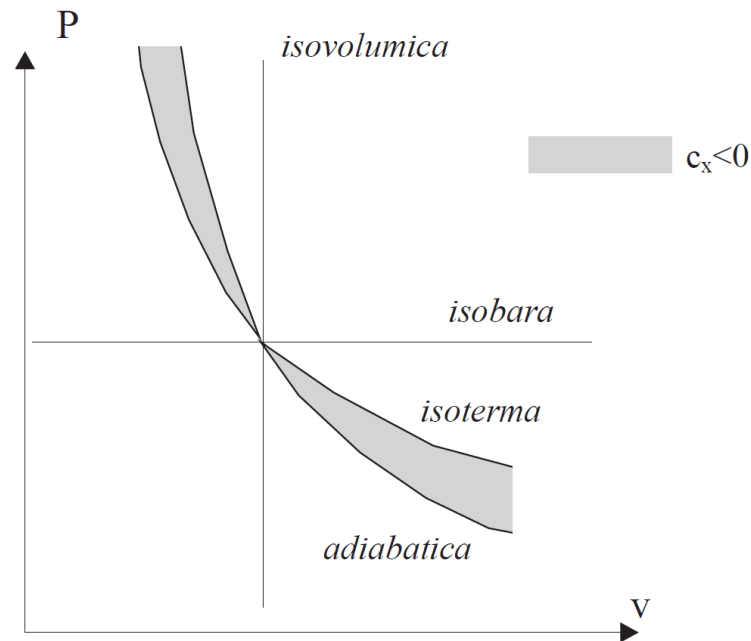
$$\frac{ndv}{v} = -\frac{dP}{P}$$

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

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

Le trasformazioni politropiche per un **gas perfetto**

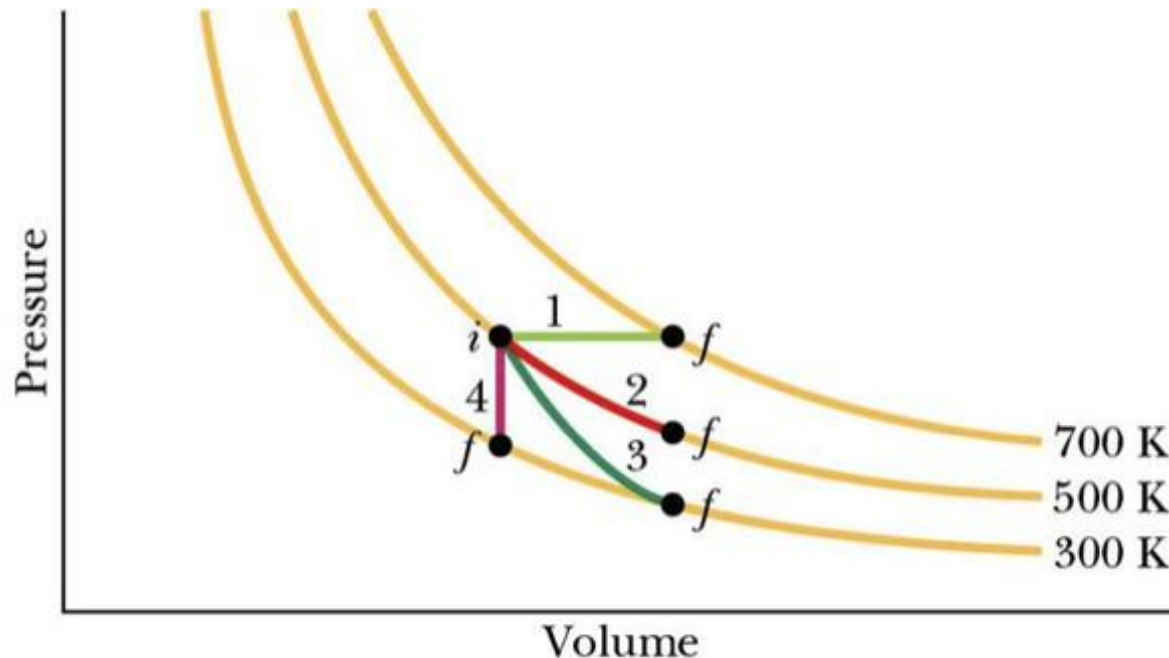
- Per un gas perfetto, il valore di n è calcolabile



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

Le trasformazioni politropiche per un gas perfetto

- Per un gas perfetto, il valore di n è calcolabile



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

$$P = \frac{\text{costante}}{v^n}$$

iperbole

1: Isobaro

2: Isotermo

3: Adiabatico

4: Isocoro

Le altre espressioni dell'equazione della politropica

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

$$Pvv^{n-1} = \text{costante}$$

$$Tv^{n-1} = \text{costante}$$


$$T \left(\frac{R^* T}{P} \right)^{n-1} = \text{costante}$$

$$\frac{T^n}{P^{n-1}} = \text{costante}$$

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



Le trasformazioni elementari

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 $q = 0$	0	$k = \frac{c_P}{c_V}$ 

Lavoro scambiato lungo una generica politropica

Per $n \neq 1$ l'integrale del lavoro diventa

$$P v^n = \text{cost}$$

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

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

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

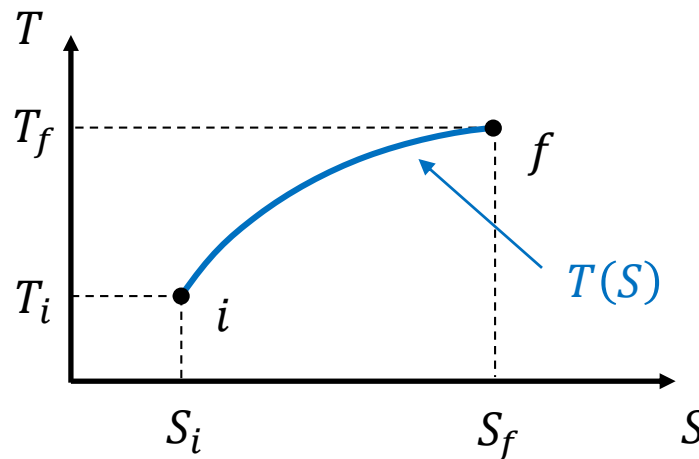
Lavoro scambiato lungo una generica politropica

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

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

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

Gli stati termodinamici e le trasformazioni termodinamiche possono essere rappresentati in un «**diagramma $T - S$** »

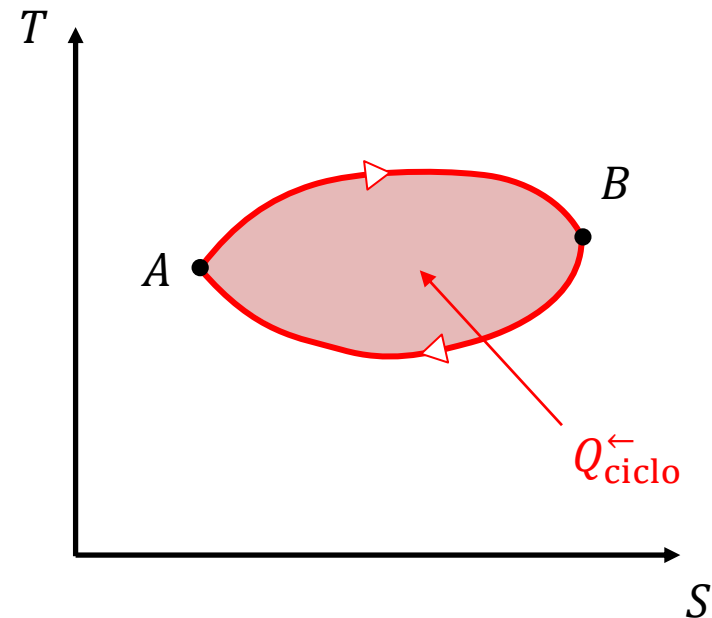
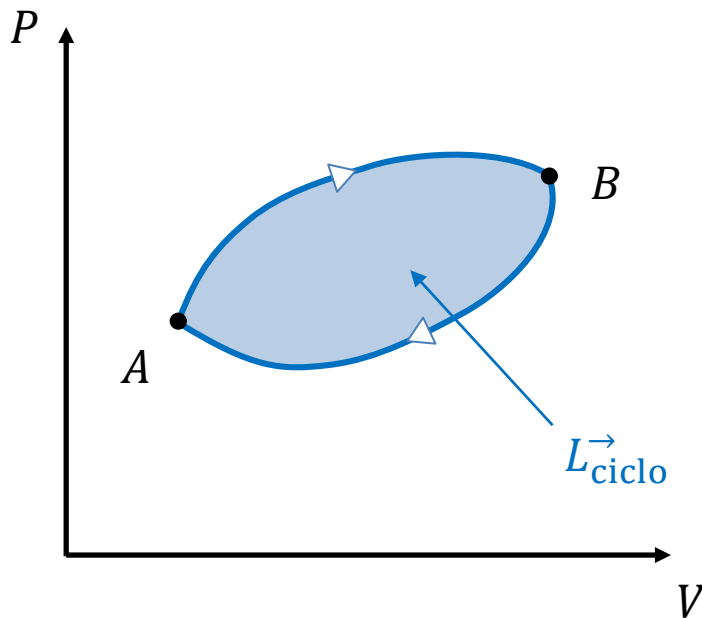


- In un diagramma $T - S$, **l'area sottesa dalla curva** rappresentativa di una **trasformazione internamente reversibile** è uguale al **calore scambiato** dal sistema nella trasformazione

$$dS_{rev} = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$$Q_{rev} = \int_i^f \delta Q_{rev} = \int_i^f T(S) dS$$

- Per una **trasformazione ciclica internamente reversibile**, le aree incluse nelle curve chiuse rappresentative del ciclo **nei diagrammi $P - V$ e $T - S$ sono uguali**, essendo, per il primo principio: $L^{\rightarrow} = Q^{\leftarrow}$



➤ **Equazione della politropica nel piano $T - S$**

Nel caso di **trasformazione internamente reversibile**, possiamo scrivere dalla relazione $\delta q^{\leftarrow} = c_x dT$

$$T ds = c_x dT$$

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

$$\begin{aligned} \frac{dT}{T} &= \frac{ds}{c_x} & \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} &= \int_{s_0}^s \frac{ds}{c_x} \\ \ln \frac{T}{T_0} &= \frac{s - s_0}{c_x} \\ T &= T_0 e^{\frac{s - s_0}{c_x}} \end{aligned}$$

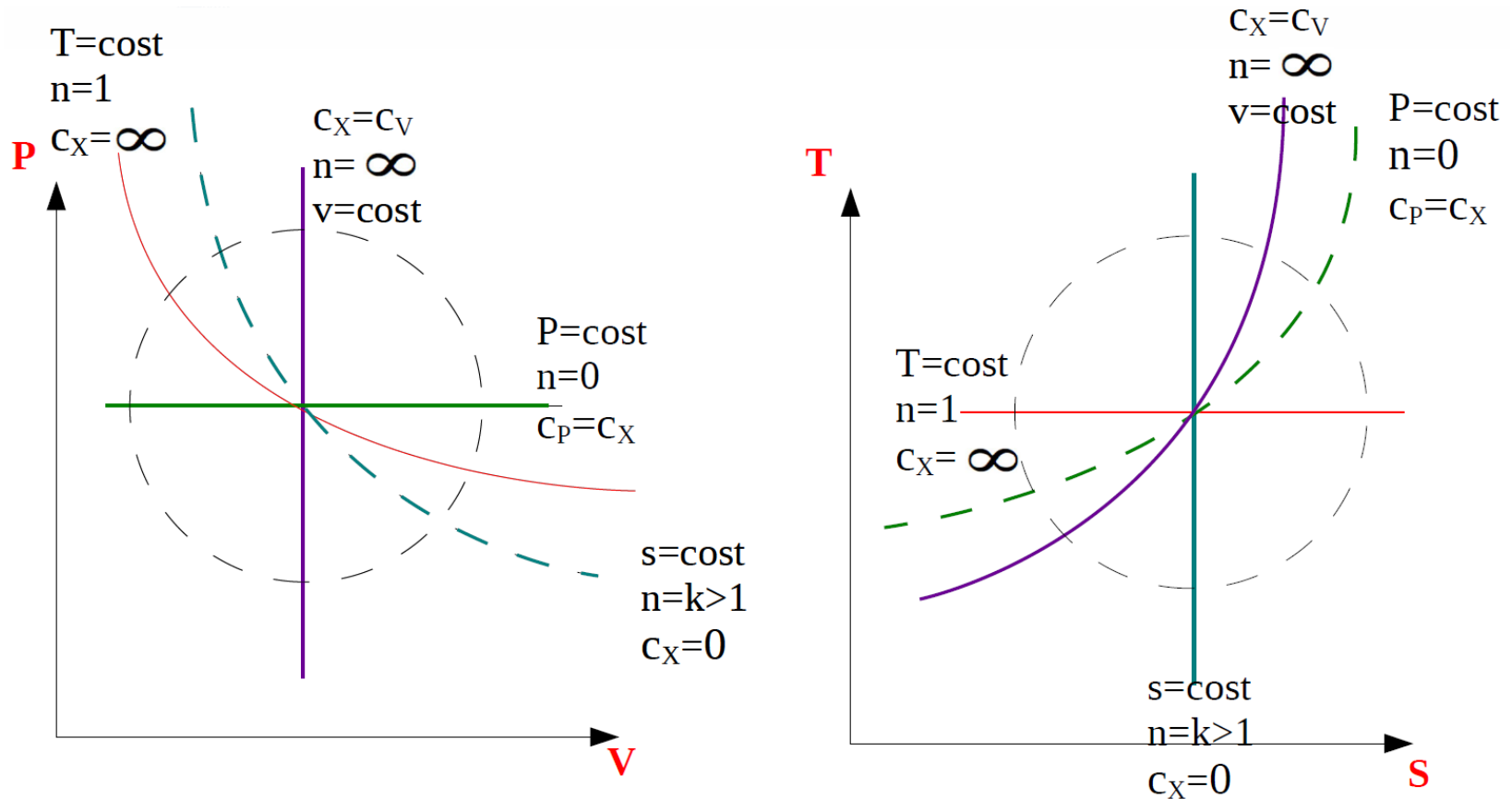
➤ **Equazione della politropica nel piano $T - S$**

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

Nel piano $T - s$ (oppure $T - S$) 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 isoentalpiche dato che $h = h(T)$.
- Le **adiabatiche reversibili (isoentropiche)** invece sono **rette verticali** visto che $c_x = 0$.
- Le **isocore**, essendo $c_V < c_P$ sono **più ripide** delle **isobare**.

Rappresentazioni delle politropiche nei piani $P - V$ e $T - S$



TRASF. INTERN. REVERSIBILE	$l = \int P dv$	$q = \int dq$
$P = \text{cost}$	$P\Delta v$	$c_P\Delta T$
$v = \text{cost}$	0	$c_V\Delta T$
$T = \text{cost}$	$R^*T \ln \frac{v_2}{v_1}$ <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> $-R^*T \ln \frac{P_2}{P_1}$	$R^*T \ln \frac{v_2}{v_1}$ <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> $-R^*T \ln \frac{P_2}{P_1}$
$q = 0$	$-c_V\Delta T$	0
$c_x = \text{cost}$	$(c_x - c_V)\Delta T$	$c_x\Delta T$

$$\Delta u = c_v\Delta T$$

$$\Delta h = c_p\Delta T$$

$$\Delta s = ?$$

*Sempre valide per
GAS PERFETTI, essendo
funzioni di stato !*

*Valide solo per **SISTEMI CHIUSI**,
determinate trasformazioni e
per **GAS PERFETTI***

Per il calcolo della **variazione di entropia**, sfruttiamo il fatto che essa sia una **funzione di stato**, e quindi calcolabile considerando una **generica trasformazione reversibile**. In tale caso, il primo principio si scrive

$$du = Tds - Pdv$$

$$\int \delta q - p \rightarrow$$

Ovvero

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

Questa è l'espressione differenziale della variazione di entropia di un **generico sistema**

- Nel ipotesi di **gas ideale** abbiamo $du = c_V dT$ e $Pv = R^*T$. Per cui

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

- Per un **gas perfetto** ($c_V = \text{cost}$ e $c_P = \text{cost}$) possiamo integrare l'espressione sopra riportata

$$\Delta s = s_2 - s_1 = c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R^* \ln \frac{v_2}{v_1}$$

Sfruttando l'equazione di stato del gas ideale ($Pv = R^*T$) si ricavano altre espressioni della variazione di entropia

$$\Delta s = s_2 - s_1 = c_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R^* \ln \frac{v_2}{v_1}$$

$$\Delta s = s_2 - s_1 = c_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R^* \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta s = s_2 - s_1 = c_P \ln \frac{v_2}{v_1} + c_V \ln \frac{P_2}{P_1}$$

*Sempre valide per GAS PERFETTI, essendo
funzione di stato !*

Nel caso di **liquido incompressibile perfetto** ($v = \text{cost}$) abbiamo le seguenti relazioni:

$$\Delta u = c \Delta T$$

$$\Delta s = s_2 - s_1 = c \ln \frac{T_2}{T_1}$$

*Sempre valide per LIQUIDI INCOMPRESSIBILI PERFETTI
essendo **funzioni di stato** !*

*Per SOLIDI INCOMPRESSIBILI PERFETTI si possono usare
i medesimi modelli*

Note aggiuntive: trasformazioni internamente ed esternamente reversibili

Poiché una trasformazione è una interazione tra sistema e ambiente, una trasformazione reversibile esclude qualsiasi irreversibilità sia nel sistema sia nell'ambiente.

- Trasformazione **internamente reversibile**: nessuna irreversibilità si verifica all'interno del sistema
- Trasformazione **esternamente reversibile**: nessuna irreversibilità si verifica all'esterno del sistema
- Trasformazione **totalmente reversibile** (o **reversibile**): non implica alcuna irreversibilità sia all'interno che all'esterno del sistema

Fonti di irreversibilità

Le irreversibilità sono tutti quei fenomeni che rendono una trasformazione irreversibile

- Attrito (forza che si oppone al moto di corpi a contatto)
- Espansione libera
- Miscelazione di due gas
- Scambio termico attraverso una differenza finita di temperatura
- Resistenza elettrica
- Deformazioni anelastiche dei solidi
- Reazioni chimiche

Trasformazione reale (irreversibile) descrivibile tramite una politropica

In alcuni casi particolari, una trasformazione reale, soggetta ad irreversibilità, può essere descritta tramite una politropica di indice $n = \text{costante}$

In tal caso, valgono i modelli e relazioni visti durante la lezione.