

Termodinamica - Sommario

Tutto sulla termodinamica: dalla teoria cinetica del gas alla trasmissione del calore.

A. TEORIA CINETICA DEI GAS

A1. Modello Preliminare

Modello della Teoria Cinetica dei Gas

Modello della teoria cinetica dei gas: notizie storiche, ipotesi fondamentali e proprietà.

1. Notizie Storiche

Riportiamo qualche notizia storica sulla [termodinamica](#) (in particolare sulla [teoria cinetica dei gas](#))

Bernoulli. Riuscì a "inventare" i risultati principali della [termodinamica](#), purtroppo non venne ricordato dai suoi coetanei.

J. J. Waterson. Riscoprì gli scritti di [Bernoulli](#), tentò di [pubblicarli](#) ma venne rifiutato. Dopodiché venne riscoperto di nuovo e ripubblicato.

R. Clausius. Espone la sua teoria nel suo articolo "Über die Art der Bewegung die wir Wärme nennen" ("[Sul modo del muovere, di cui noi chiamiamo calore](#)")

2. Ipotesi della Teoria Cinetica dei Gas

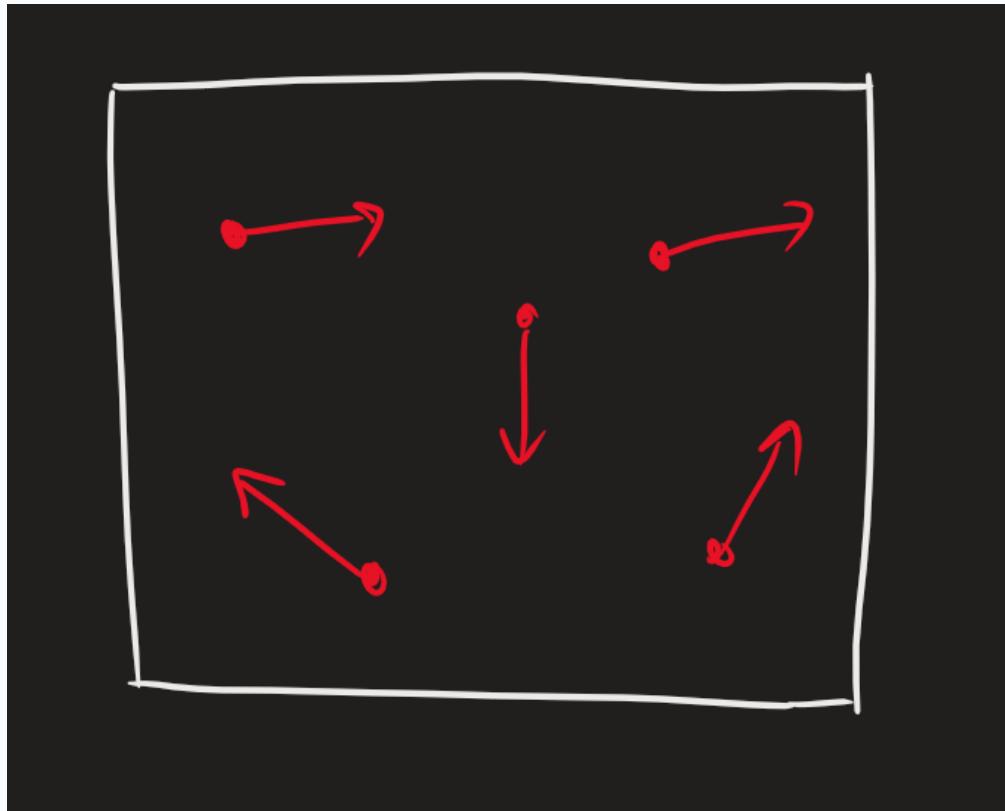
MODELLO. ([Teoria cinetica dei gas](#))

Come modello per la [teoria cinetica dei gas](#) prendiamo una [scatola](#) con delle [piccole particelle dentro](#). Conosciamo i seguenti dati:

- Il numero N di particelle
- La massa m di ogni particella
- Le posizioni \vec{r}_i
- Le velocità \vec{v}_i

- Il volume della scatola V

L'esempio di un modello che rispetta queste ipotesi è la seguente figura.



3. Proprietà della Teoria Cinetica dei Gas

#Proposizione

Proposizione (proprietà della teoria cinetica dei gas).

Supponiamo di avere un modello che rispetta la teoria cinetica dei gas. Allora possiamo calcolare:

i. *Centro di massa*

$$\vec{r}_{\text{CM}} = \sum_i \frac{m\vec{r}_i}{mN} = \sum_i \frac{\vec{r}_i}{N} = \frac{1}{N} \sum_i \vec{r}_i$$

ii. *La quantità di moto del sistema*

$$\vec{p}_{\Sigma} = \sum_i m\vec{v}_i = 0 \iff \frac{d}{dt} \vec{r}_{\text{CM}} = 0$$

iii. *L'energia interna del sistema per gas monoatomici*

$$K_{\Sigma} = \sum_i \frac{1}{2} m\vec{v}_i^2 =: U$$

con U l'*energia del sistema*. Stiamo trascurando l'*energia potenziale* delle particelle. Inoltre l'ultimo vale *soltamente* per i *gas monoatomici*! Altrimenti si

dovrebbe considerare anche l'**energia di rotazione** e di **vibrazione**.

#Osservazione

Osservazione (gas neutro).

Notiamo che se **non abbiamo** forze interne, allora abbiamo un **gas neutro**.

Tra poco vedremo come **definire** la **pressione** per questo sistema.

A2. Definizione Microscopica di Pressione

Definizione Microscopica di Pressione

Definizione microscopica di pressione, basata sulla teoria cinetica dei gas. Corollario: caso monoatomico per l'energia interna.

0. Voci correlate

- Modello della Teoria Cinetica dei Gas

1. Calcoli per Definizione Microscopica della Pressione

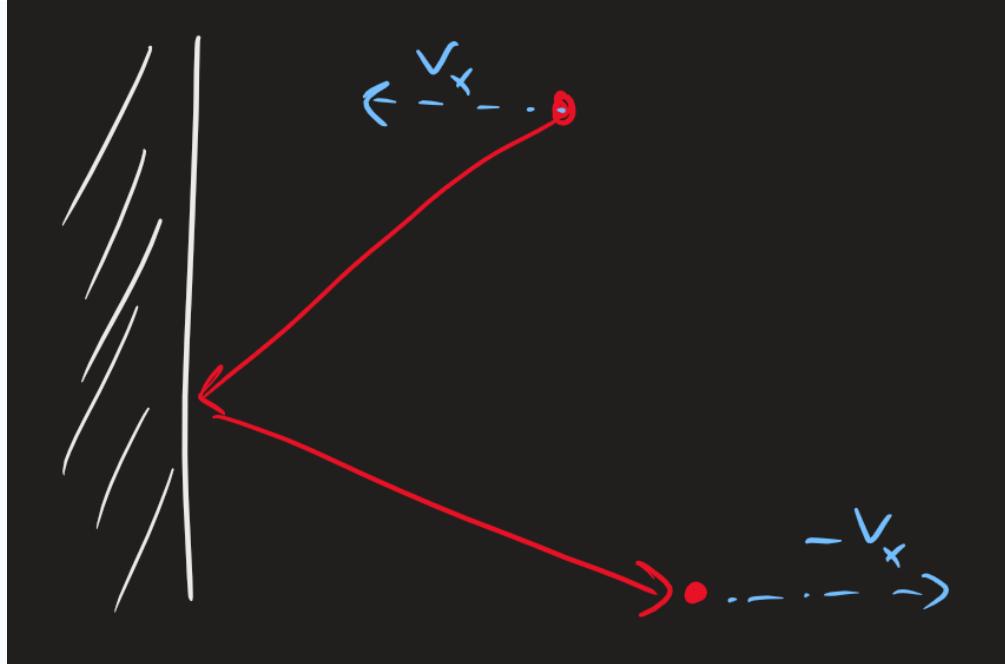
Conoscendo il **modello della teoria cinetica dei gas**, vogliamo capire come si definisce la pressione. Deriviamo questa definizione con delle considerazioni e con dei calcoli.

MODELLO. (**Pressione microscopica**)

Poniamoci una serie di domande.

1. **Cosa succede quando una particella colpisce una parete?**

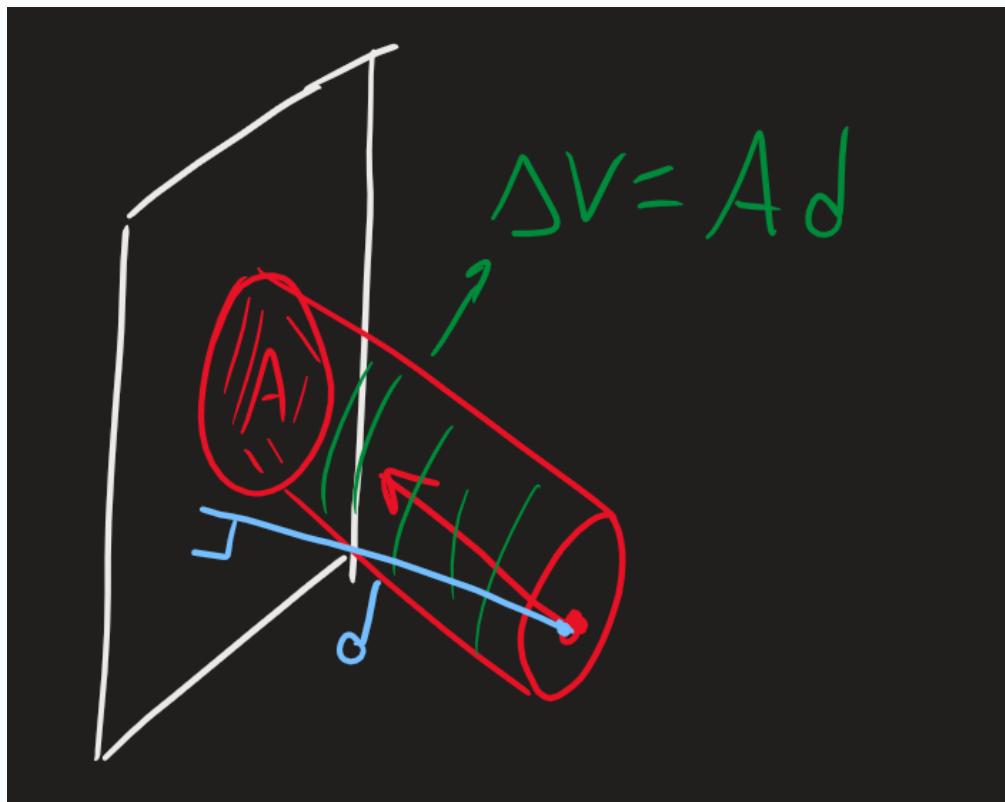
Ci immaginiamo che la particella è un corpo avente massa m e la parete un corpo con una "**massa infinita**" $M \rightarrow +\infty$ (questo è dovuto al fatto che con l'urto la **parete non si muove**). Allora quello che succede è che la pallina cambia **solo la direzione orizzontale**.



Dunque abbiamo la *variazione della quantità di moto* come

$$\Delta p = -2mv_x$$

Adesso vogliamo capire la *quantità di tempo* impiegato per raggiungere la parte. Considerando la *superficie* A proiettata sulla parte, e la distanza d normale alla parete.



Così si ha la variazione di volume $\Delta V = Ad$. Per rispondere alla nostra domanda, basta considerare le *componenti orizzontali*:abbiamo dunque

$$\Delta t = \frac{d}{v_x}$$

2. Quante molecole di particelle abbiamo in questo volume?

Semplice, basta considerare la variazione di volume appena ottenuta, dandoci

$$N \frac{\Delta V}{V} = N \frac{Ad}{V}$$

3. Quanti urti al secondo si ha con la parete?

Per semplicità consideriamo **solo** le particelle con la stessa velocità v . Dunque abbiamo

$$N \frac{Ad}{V} \frac{1}{\Delta t} = N \frac{A}{V} v_x = \xi$$

4. Calcolo finale

Adesso siamo pronti per il calcolo finale. In totale considero la **forza media esercitata dalla parete** come la **quantità di moto** per la **quantità di urti al secondo effettuati**, che è

$$F = \Delta p \cdot \xi = -2mv_x N \frac{A}{V} v_x = -\frac{2mNA}{V} v_x^2$$

Però ci secca dover conoscere la **velocità di tutte le particelle**, scegliamo dunque $v_x = \bar{v}_x$ (ovvero la sua media), che ci dà

$$\bar{F} = -\frac{2mNA}{V} \bar{v}_x^2$$

Considerando che **circa** solo il 50% delle particelle hanno una componente v_x positiva, possiamo dividere per due;

$$\boxed{\bar{F} = -\frac{mNA}{V} \bar{v}_x^2}$$

Dopodiché si generalizza tutto, generalizzando prima la componente x del vettore-velocità, ponendo

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 = 3\bar{v}_x^2$$

Adesso dividendo per l'area si ottiene la pressione

$$\bar{P} = -\frac{mN}{3V} \bar{v}^2$$

Notando che la frazione $\frac{mN}{V}$ ci dà la **densità** (infatti è massa totale su volume), abbiamo

$$\bar{P} = \frac{1}{3} \rho \bar{v}^2$$

che finisce il problema. ■

#Definizione

Definizione (pressione microscopica).

Si definisce la *pressione microscopica* di un gas come

$$\bar{P} = \frac{1}{3} \rho \bar{v}^2$$

#Osservazione

Osservazione (la velocità quadratica media).

Facciamo un breve addendum sulle medie. Come "sostituti" per la velocità media è utile utilizzare la *radice della velocità quadratica media* ("root mean square"), ovvero

$$v_{\text{rms}} := \sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i v_i^2}$$

Questo è utile, dato che in questo modo possiamo ricavare la velocità

$$P = \frac{1}{3} \rho \bar{v}^2 \rightarrow v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3P}{\rho}}$$

2. Caso Monoatomico

Ricordando l'*energia* per i *gas monoatomici* (Proposizione 1 (proprietà della teoria cinetica dei gas)), abbiamo i seguenti risultati

#Corollario

Corollario (caso monoatomico).

Per *gas monoatomici* valgono i seguenti.

i. *Energia interna*

$$U = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{2} N m \bar{v}^2$$

ii. Energia interna, altra equazione

$$PV = \frac{2}{3}U$$

#Dimostrazione

DIMOSTRAZIONE del Corollario 3 (caso monoatomico)

Si dimostra la seconda equazione. Si tratta di fare dei semplici calcoli, usando la definizione di pressione e il punto *i*:

$$PV = \frac{mNV}{3V} \bar{v}^2 = \frac{2}{3} \underbrace{\frac{1}{2} N m \bar{v}^2}_{U} = \frac{2}{3} U$$

che dimostra la tesi. ■

A3. Legge dei Gas Perfetti

Legge dei Gas Perfetti

Leggi dei Gas: legge di Boyles, di Charles e di Avogadro. Legge dei gas perfetti: forma moderna e forma storica. Definizione di costante di Avogadro

0. Voci correlate

- Definizione di Temperatura
- Modello della Teoria Cinetica dei Gas

1. Leggi dei Gas

Esponiamo prima una serie di *leggi dei Gas*.

Nota: ci servirebbe sapere cos'è la temperatura, ma per ora è sufficiente pensare all'idea intuitiva di temperatura

#Teorema

Teorema (leggi dei gas).

Le leggi dei *gas* sono delle leggi che ci dicono il *rapporto* tra la *temperatura*, la *pressione* e il *volume* di un gas.

i. Legge di Boyles

Se la temperatura è fissa, allora il **volume** è **inversamente proporzionale** alla **pressione**

$$dT = 0 \implies V \propto \frac{1}{P}$$

ii. Legge di Charles

Se la pressione è fissa, allora il **volume** è **direttamente proporzionale** alla **temperatura**

$$dP = 0 \implies V \propto T$$

iii. Legge di Avogadro

Se la temperatura e la pressione sono fissate, allora il **volume** è **direttamente proporzionale** al **numero di particelle**

$$dT, dP = 0 \implies V \propto N$$

2. Legge dei Gas Perfetti

Le **leggi dei gas** possono essere riassunte con la **legge dei gas perfetti**.

2.1. Forma Moderna

#Definizione

Teorema (legge dei gas perfetti, forma moderna).

Per un **gas perfetto** vale la formula

$$PV = Nk_B T$$

dove k_B è la **costante di Boltzmann**,

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

2.2. Forma Storica

#Osservazione

Osservazione (osservazione preliminare).

Notiamo che la **forma moderna** presuppone la conoscenza del **numero di particelle** N e la costante di Boltzmann k_B .

Tuttavia ai tempi, questi valori non erano noti. Quindi quello che facevano era quello di prendere una **quantità di riferimento** (che definiremo come la **costante di Avogadro**) e misurare la materia secondo quella quantità di riferimento. In particolare si ha

$$Nk_B = \frac{N}{N_A} k_B N_A \quad k_B N_A = R$$

Si definisce R come la **costante dei gas perfetti**, con $R = 8.31 \text{ J/(kg mol)}$. In particolare ricaviamo una nuova misura, ovvero le **mole**: si definisce

$$\frac{N}{N_A} = n \text{ mol}$$

#Definizione

Definizione (costante di Avogadro).

Si definisce la **costante di Avogadro** come il **numero di atomi** presente in **dodici grammi** dell'atomo ^{12}C (carbonio). In particolare questa scelta è comoda, dato che avrei la "*Unified Atomic Mass Unit*" definita come

$$1 \text{ g/mol} = u = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Ovvero un protone pesa esattamente **una u** .

#Teorema

Teorema (legge dei gas perfetti, forma storica).

Per i **gas perfetti** vale la seguente relazione

$$PV = nRT$$

A4. Energia Cinetica Media di una Molecola

Energia Cinetica Media di una Molecola

*Esito finale della teoria cinetica dei gas. L'energia cinetica media di una molecola.
Definizione di temperatura come funzione dell'energia.*

0. Voci correlate

- Legge dei Gas Perfetti
- Definizione Microscopica di Pressione
- Modello della Teoria Cinetica dei Gas

1. Energia Cinetica Media di una Molecola in un Gas Monoatomico

Ricordiamo i risultati appena ricavati.

i. *Legge dei gas perfetti*

$$PV = Nk_B T$$

ii. *Energia interna per un gas monoatomico*

$$PV = \frac{2}{3}U$$

Possiamo combinare queste leggi con la seguente.

#Teorema

Teorema (energia cinetica media di una molecola in un gas monoatomico).

Vale che l'*energia cinetica* di una *molecola* in un gas monoatomico è

$$\overline{K} = \frac{3}{2}k_B T$$

#Dimostrazione

DIMOSTRAZIONE del Teorema 1 (energia cinetica media di una molecola in un gas monoatomico)

Si tratta di fare due calcoli. In particolare si sfrutta il fatto che stiamo *ignorando* l'energia potenziale delle particelle:

$$\frac{2}{3}U = Nk_B T \iff U = \overline{K} = \frac{3}{2}k_B T$$

che è la tesi. ■

#Osservazione

Osservazione (definizione termodinamica della temperatura).

Grazie al risultato appena enunciato, possiamo definire la *temperatura* nel senso *termodinamico*: non è altro che la *misura dell'agitazione media di una particella*.

Infatti l'**energia interna** è solamente in **funzione del tempo**, da cui si ha che **la temperatura** è **direttamente proporzionale** all'**energia cinetica**.

B. CALORIMETRIA

B1. Temperatura

Definizione di Temperatura

Definizione intuitiva di temperatura. Definizione termodinamica di temperatura. Le scale della temperatura: Fahrenheit, Celsius e Kelvin. Legge di Gay-Lussac.

0. Voci correlate

- Energia Cinetica Media di una Molecola

1. Le scale della temperatura

Prima di definire la **temperatura**, parliamo prima del modo in cui **la misuriamo** (scelta strana!)

- **Fahrenheit**
 - 0 °F corrisponde al **congelamento dell'acqua salata**; circa –18 °C.
 - 321 °F corrisponde al **punto di ebollizione dell'acqua**
- **Celsius**
 - 0 °C corrisponde al **congelamento dell'acqua**
 - 100 °C corrisponde al **punto di ebollizione dell'acqua**
- **Kelvin** - Fare attenzione a questo
 - 0 K è il "**zero assoluto**", ovvero la minima temperatura raggiungibile
 - Per convertire si usa $T(\text{°C}) = T(K) = -273.15$
 - Si sceglie 273.15 K perché questa rappresenta il **punto triplo dell'acqua** (ovvero lo stato in cui possono coesistere il **gas**, il **liquido** e il **solido**).

Notiamo che c'è un legame tra queste tre scale.

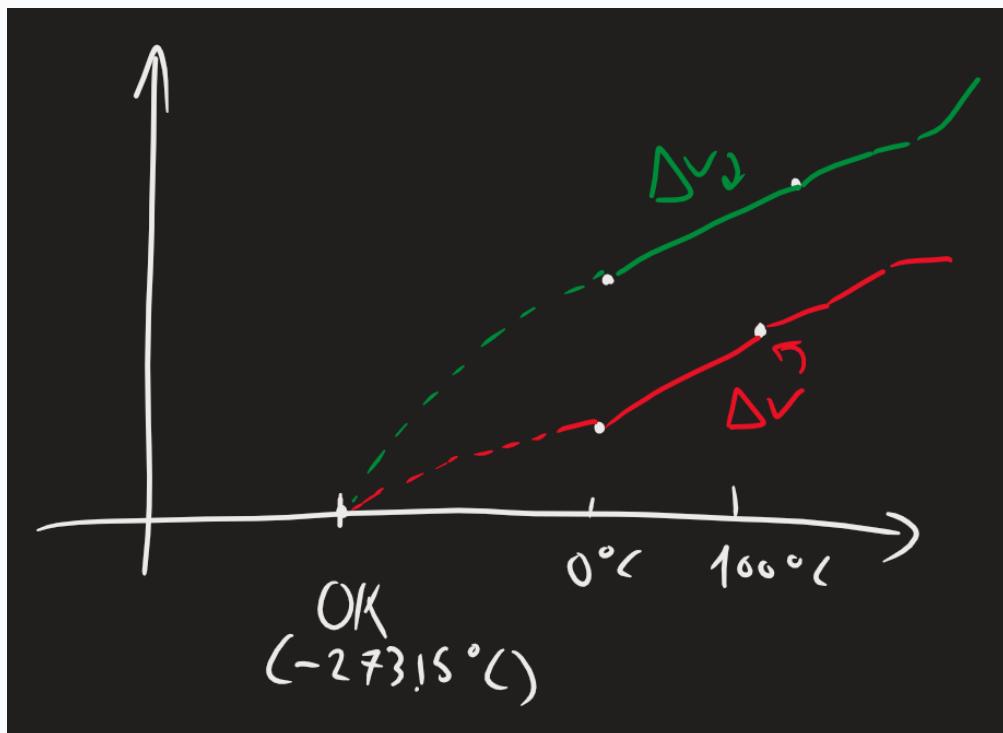
#Teorema

Teorema (legge di Gay-Lussac).

Si osserva che con una variazione di temperatura $0^\circ\text{C} \rightarrow 100^\circ\text{C}$ c'è un'**espansione del gas** ΔV che sia proporzionale alla temperatura.

In particolare si ha che **tutte le espansioni** crollano inevitabilmente su $V = 0 \text{ m}^3$, con $T = 0 \text{ K}$.

FIGURA 1.1. (Legge di Gay-Lussac)



2. Definizione di Temperatura

#Definizione

Definizione (temperatura termodinamica).

Per **temperatura termodinamica** si intende il "**grado di agitazione medio**" delle molecole in un gas dato (1).

B2. Capacità Termica e Calore Specifico

Capacità Termica e Calore Specifico

Definizione di capacità termica (quantità estensiva), calore specifico per mole e per massa (quantità intensiva). Tabella di valori. Teorema dell'equipartizione dell'energia. Esempio: caso $N = 2$.

0. Voci correlate

- Definizione di Temperatura
- Energia Cinetica Media di una Molecola

1. Capacità Termica

Definiamo delle *quantità* della *calorimetria*.

#Definizione

Definizione (capacità termica).

Si definisce la *capacità termica* come la *variazione dell'energia interna* dovuta alla *variazione di temperatura*. A *volumen costante*, si definisce come

$$C_V = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Si definisce in una maniera analoga a *pressione costante*, C_P .

Inoltre si definisce la *capacità termica* come una "*quantità intensiva*", ovvero che *dipende dalla quantità di materia*. Infatti ne vediamo un caso specifico

#Corollario

Corollario (capacità termica di un gas monoatmico).

Secondo la *teoria cinetica dei gas*, si ha la *capacità termica a volume costante* C_V viene calcolata come

$$[C_V] = \frac{3}{2} N k_B = \boxed{\frac{3}{2} n R}$$

2. Calore Specifico

Adesso proviamo a "*togliere la quantità di materia*" dalla definizione di capacità termica

#Definizione

Definizione (calore specifico per mole e per massa).

Si definisce il *calore specifico per mole* come la *capacità termica* divisa per il numero di *mole*. Ovvero

$$c_V = \frac{C_V}{n} \wedge c_P = \frac{C_P}{n}$$

analogamente si definisce il *calore specifico per massa* come

$$c = \frac{C_V}{m}$$

Tuttavia questa non è importante, si considera spesso il *calore specifico per mole*.

#Corollario

Corollario (caso monoatomico).

Si ha per *gas monoatomici* che

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

Adesso vediamo una *relazione* per *calore specifico*. Per ora la lasciamo così, la giustificheremo con le *trasformazioni termodinamiche* (e col *primo principio della termodinamica*): *Trasformazione Isobara*

#Teorema

Teorema (relazione di Mayer).

Per i gas vale che

$$c_V - c_P = R$$

3. Tabelle

Vediamo un caso pratico

#Esempio

Esempio (tabelle di valori per alcuni elementi).

Si riporta la seguente *tabella di valori* per il *calore specifico a volume costante*, la *massa molare* e la *costante dei gas* calcolata (*tabella 1.1.*).

Da notare che per i *primi quattro elementi* il valore calcolato a destra è proprio $\frac{3}{2}R$, che è proprio il suo *calore specifico*!

TABELLA 1.1.

| Elemento | C_V | g/mol | J/(K mol) |
|----------|-------|--------|-----------|
| Elio | 3115 | 4.003 | 12.47 |
| Neon | 617.9 | 20.18 | 12.46 |
| Argon | 312.2 | 39.99 | 12.46 |
| Xeno | 94.97 | 131.29 | 12.46 |

4. Teorema dell'equipartizione dell'energia

Vediamo un modo per stimare il suo *calore specifico a volume costante*, a seconda della quantità delle mole che ha.

#Teorema

Teorema (equipartizione dell'energia).

Dato un sistema termodinamico in equilibrio, si ha che ciascun grado di libertà contribuisce, *in media*, della seguente quantità di *energia*

$$\frac{1}{2}Nk_B T \iff \frac{1}{2}RT$$

Ovvero

$$c_V = \frac{\lambda}{2}R$$

con λ i *gradi di libertà*.

#Corollario

Corollario (caso $N = 2$).

Consideriamo un *gas biatomico*. Allora abbiamo che:

- i. Abbiamo tre *tipi di traslazioni*, che ci danno *tre* gradi di libertà. Quindi abbiamo $\frac{3}{2}R$
 - ii. Abbiamo *due assi di rotazione* (non consideriamo lungo la *retta tangente in verticale*, dato che non avrebbe senso). Abbiamo potenzialmente $\frac{2}{2}R$
 - iii. Abbiamo una *vibrazione* possibile. Ovvero *potenzialmente due gradi di libertà*, dato che abbiamo sia il *potenziale elastico* che l'*energia cinetica* associata alla vibrazione. Ovvero $\frac{2}{2}R$
- In totale si ha

$$\frac{3}{2}R \leq c_V \leq \frac{7}{2}R$$

Per dire se ci sono effettivamente gli *effetti di rotazione, vibrazione, eccetera...* o meno, bisogna usare la *meccanica quantistica*.

B3. Equilibrio Termico

Equilibrio Termico

Osservazione: equilibrio termodinamico. Legge fondamentale della calorimetria, conservazione dell'energia termica per calore specifico uguale e diverso.

0. Voci correlate

- Capacità Termica e Calore Specifico
- Definizione di Temperatura

1. Legge fondamentale della calorimetria

Vediamo un risultato pratico della *calorimetria*.

#Teorema

Teorema (legge fondamentale della calorimetria).

Si calcola la *variazione dell'energia interna* in funzione della *variazione della temperatura* come

$$\Delta U = mc\Delta T$$

con m la massa, c il *calore specifico per massa* (1).

#Dimostrazione

DIMOSTRAZIONE del Teorema 1 (legge fondamentale della calorimetria)

Abbiamo per definizione

$$\Delta U = C_V\Delta T$$

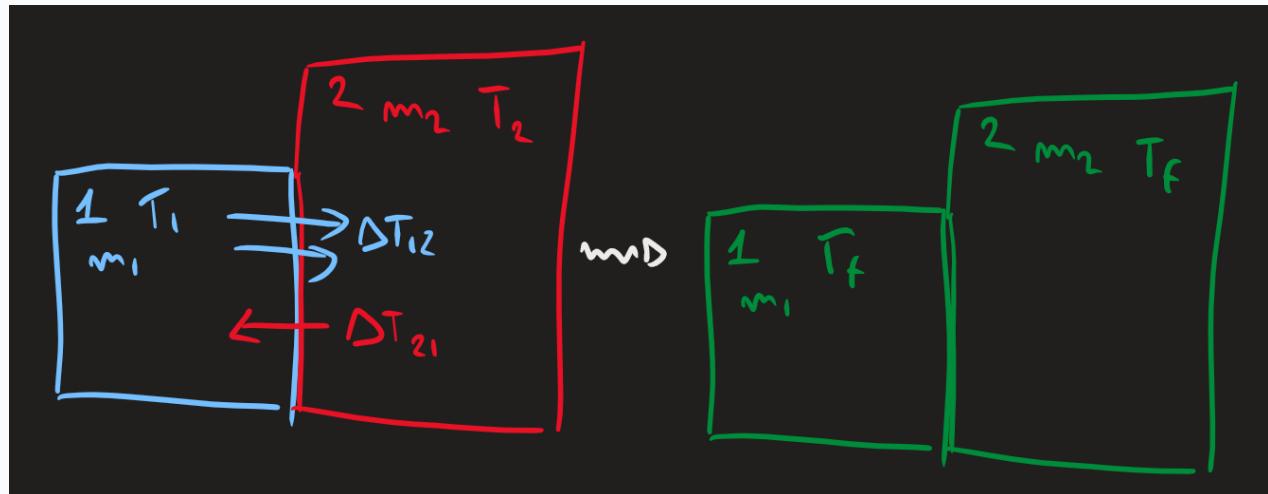
Usando la *definizione di calore specifico per massa si ha* $C = mc$, che ci dà la tesi finale

$$\Delta U = mc\Delta T$$

2. Equilibrio Termico

Per considerare l'**equilibrio termico**, vediamo il seguente problema.

PROBLEMA. Due corpi a contatto, *in un sistema isolato*, con *temperature e masse diverse* m_1, T_1 e m_2, T_2 causano a vicenda una variazione della temperatura. Come si determina la *temperatura finale comune* T_f ?



#Teorema

Teorema (equilibrio termico, conservazione dell'energia termica).

La soluzione al problema appena data è

$$T_f = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

In particolare per *calore specifico uguale* si ha

$$c_1 = c_2 = c \implies T_f = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}$$

#Dimostrazione

DIMOSTRAZIONE del Teorema 2 (equilibrio termico, conservazione dell'energia termica)
Consideriamo che *siamo in un sistema isolato*, ovvero siamo privi di dissipazioni. Ovvero $\Delta E = 0$. Adesso considerando i *cambiamenti di energia interna* dei corpi, abbiamo che sono uguali e opposte (infatti devono rendere la variazione dell'energia totale nulla)

$$\Delta U_1 = -\Delta U_2$$

Adesso esplicitiamo tutto usando la [legge fondamentale della calorimetria](#) ([Teorema 1](#) ([legge fondamentale della calorimetria](#))), in particolare le differenze di temperatura ΔT_1 e ΔT_2

$$m_1c_1(T_f - T_1) = m_2c_2(T_f - T_2)$$

Adesso si tratta di isolare T_f , e facendo due calcoli semplici e banali si ottiene la tesi

$$T_f = \frac{m_1c_1T_1 + m_2c_2T_2}{m_1c_1 + m_2c_2}$$

Per vedere il caso $c_1 = c_2 = c$, provate a raccogliere tutto per c e vedere cosa succede. ■

C. PRIMO PRINCIPIO

C1. Calore e Lavoro Termodinamico

Definizione di Calore e Lavoro Termodinamico

Definizione di calore e lavoro dal punto di vista termodinamico. Definizione analogico.

Definizione precisa del lavoro termodinamico.

0. Voci correlate

- [Definizione di Lavoro](#)

1. Definizione Analogica tra Calore e Lavoro

#Definizione

Definizione (calore e lavoro).

Si definiscono il **calore** e il **lavoro** come la quantità di **energia trasferita** tra sistemi.
In particolare:

- Il **calore** è la **quantità di energia trasferita** tra **sistema e ambiente** (o tra **due sistemi**) a causa di una variazione nella **temperatura**
- Il **lavoro** è la **quantità di energia trasferita** tra **sistema e ambiente**, dovuto a **cambiamenti di parametri esterni** (come il volume, la pressione, eccetera...).

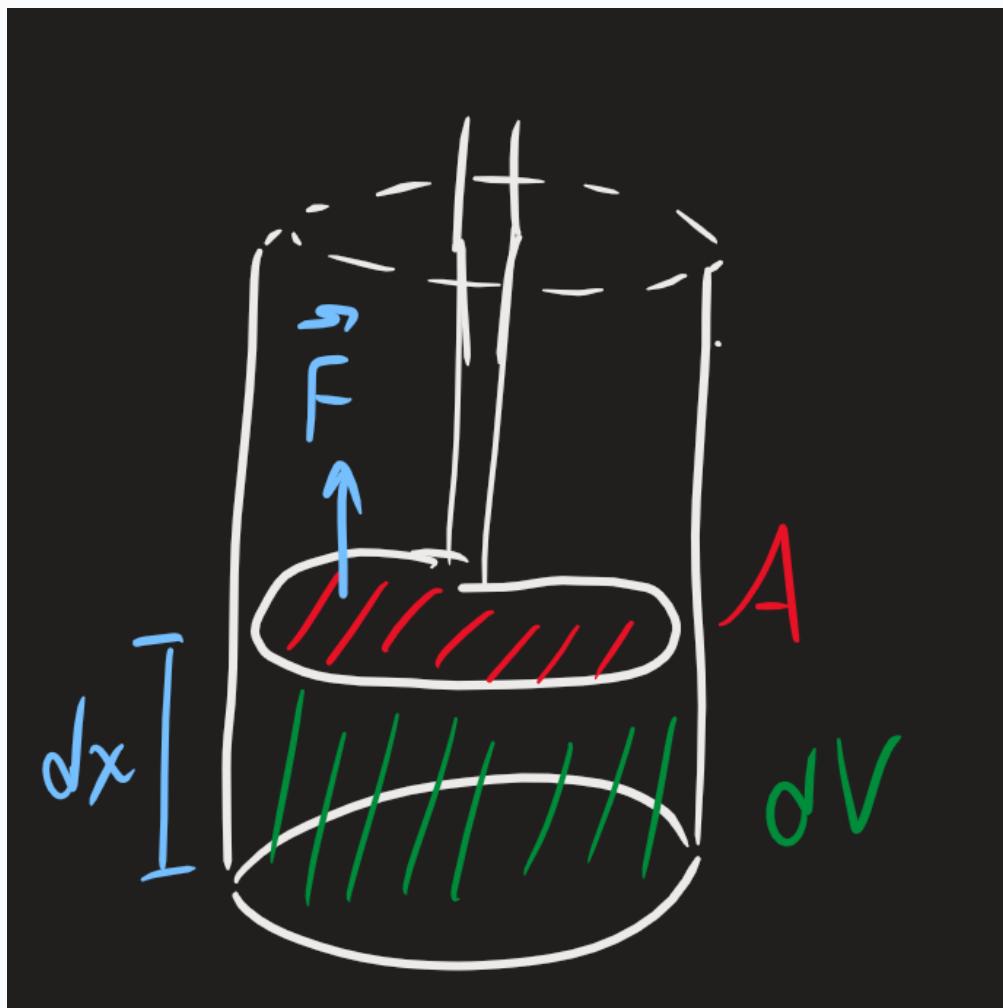
A livello fondamentale, vedremo che il **calore** è la *"energia inutile e inutilizzabile"*, d'altro canto il **lavoro** è quella *"utile e trasferibile"*.

2. Definizione di Lavoro Termodinamico

Vediamo di derivare il **lavoro** dal punto di vista termodinamico, richiamandoci alla definizione classica del lavoro ([Definizione 1 \(lavoro compiuto da una forza rispetto ad uno spostamento\)](#))

$$W := \int_i^f \vec{F} \cdot d\vec{x}$$

ovvero l'integrale della forza usata per compiere uno spostamento. Adesso, nel [contesto della termodinamica](#) consideriamo un pistone che si muove in alto, dovuto alla pressione del gas.



Osservo che abbiamo: la forza \vec{F} che spinge verso l'**alto**, uno spostamento $d\vec{x}$, e una variazione di volume dV . Inoltre c'è anche la pressione nel gas, che è invariata. Poiché gli spostamenti sono tutti concordi, possiamo considerare tutto come dei scalari positivi. Allora per definizione di **pressione** ([Definizione 1 \(pressione\)](#)) si ha

$$F = PA$$

Adesso, per avere qualcosa che ci "ricordi dell'integrale", consideriamo che lo spostamento dx è proporzionale al cambiamento di volume dV . Per rendere tutto giusto, lo dividiamo per l'area.

$$dx = \frac{dV}{A}$$

Adesso moltiplico da ambo i lati per dx

$$F \cdot dx = PA \cdot \frac{dV}{A} = P \cdot dV$$

Infine integro da ambo i lati, ottenendo

$$W = \int P \, dV$$

Abbiamo due scelte per il *segno dell'integrale*: se consideriamo il *lavoro compiuto sul gas*, è *negativo*. Se invece è compiuto sull'*ambiente*, è *positivo*. Adesso siamo pronti per definire tutto

#Definizione

Definizione (lavoro termodinamico).

Si definisce il *lavoro compiuto sul gas in un sistema termodinamico* come l'integrale

$$W := - \int P \, dV$$

C2. Definizioni Miste

Definizioni Relative alla Termodinamica

Nozioni relative alla termo dinamica: variabile di stato, equazione di stato, equilibrio termico-meccanico-termodinamico, trasformazioni, trasformazioni quasi-statiche, ciclo termodinamico, reversibilità dei processi.

1. Definizioni Relative alla Termodinamica

Diamo una breve carrellata di *definizioni relative alla termodinamica*.

#Definizione

DEFINIZIONE. (*Variabile, equazione di stato*)

Vogliamo un modo per *descrivere* un *sistema termodinamico*.

Allora usiamo le *variabili di stato*, che sono delle variabili che descrivono questo sistema.

- Esempi di variabili di stato: P, T, V, n, U, S (vedremo l'ultima a dopo).
- Esempi di non-variabili di stato: Q, W (queste descrivono un *processo!*)
Unendo le *variabili di stato* per formare un'*equazione* otteniamo un'*equazione di stato*.
- Esempio: la legge dei gas perfetti $PV = nRT$.

#Osservazione

OSSERVAZIONE. (*Variazione infinitesimale di calore e di lavoro*)

Dato che il *calore e il lavoro* non descrivono lo stato di un sistema, quando prendiamo le loro variazioni infinitesimali scriviamo

$$\delta Q, \delta W$$

proprio per enfatizzare questo aspetto.

#Definizione

DEFINIZIONE. (*Equilibrio termico, meccanico e termodinamico*)

Vogliamo capire cosa intendiamo quando parliamo di *equilibrio di un sistema termodinamico*.

- *Termico*: Stato in cui le temperature dei sistemi è la stessa
- *Meccanico*: Stato in cui la risultante delle forze è nulla. Ovvero $W = 0$
- *Termodinamico*: Stato in cui si ha sia *equilibrio termico che meccanico*. Ovvero tutte le variabili di stato sono delle costanti

#Osservazione

OSSERVAZIONE. (*L'equilibrio esiste?*)

Notiamo che non è banale trovare *equilibri perfetti*. Di solito faremo accettare degli stati in cui le variabili di stato cambiano con un andamento *infinitesimamente lento*, quindi possiamo "*tralasciare*" questa leggera variazione. Diremo che queste sono delle *trasformazioni quasi-statiche*.

#Definizione

DEFINIZIONE. (*Trasformazione termodinamica, trasformazione quasi-statica e ciclo termodinamico*)

Una *trasformazione termodinamica* è un *cambiamento di stato*. In particolare si dice che è:

- **Quasi-statica** se lo idealizziamo come un processo per cui un *sistema* rima in equilibrio
- **Ciclica** se parte e finisce allo stesso stato
- **Reversibile** se si può "invertire" la trasformazione senza problemi
- **Spontanea** se serve una quantità di lavoro da esterno per invertire il processo

C3. Primo Principio della Termodinamica

Primo Principio della Termodinamica

Primo principio della termodinamica (la conservazione dell'energia). L'esperimento di Joule. Enunciato del primo principio della termodinamica (forma discreta e forma infinitesimale)

0. Voci correlate

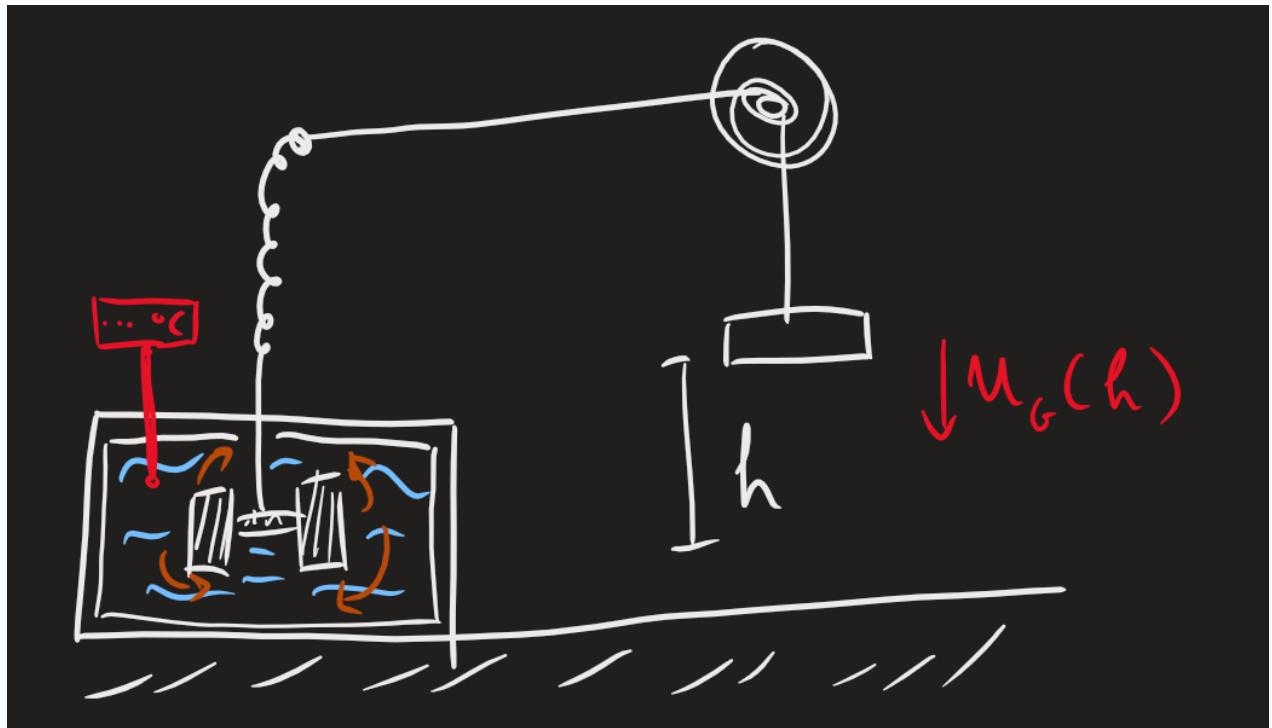
- Definizione di Calore e Lavoro Termodinamico

1. Esperimento di Joule

Prima di enunciare uno dei teoremi, leggi, principi più importanti della fisica (così tanto talmente da far sembrare una cosa non-scientifica), si riporta l'*esperimento di Joule* per dare una motivazione e giustificazione del principio.

ESPERIMENTO. (*Di Joule*)

Supponiamo di avere un *contenitore d'acqua termicamente isolato*, con delle *pale* dentro che sono collegate ad un sistema di *funi* che sua volta collegano il sistema ad un blocco (*peso*).



Adesso facciamo *abbassare il peso*, compiendo del *lavoro sul sistema* e facendo causare un moto di rotazione alle *pale*. Ad un certo punto le pale si fermano: dove è finito lavoro? Cosa succede?

Misurando la temperatura con un termometro, notiamo che si alza la *temperatura* dell'acqua, che corrisponde all'*aumento* dell'*energia interna* del sistema.

Conclusione: abbiamo $\Delta U = mgh = C\Delta T$ energia *conservata* ma *convertita* da *lavoro* in *calore*.

2. Primo Principio della Termodinamica

#Teorema

Teorema (primo principio della termodinamica).

Si ha che la *variazione dell'energia in un sistema termodinamico* è sempre *conservato*, con

$$\boxed{\Delta U_{\Sigma} = Q + W}$$

In particolare $Q > 0$ è *calore entrante*, $Q < 0$ *calore uscente*, W il *lavoro compiuto sul sistema*.

#Teorema

Teorema (primo principio della termodinamica, forma infinitesimale).

Alternativamente, considerando una *quantità infinitesimale* dU , si ha

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Il motivo per cui si usa la lettera δ e non d per rappresentare la quantità infinitesimale, consiste nel fatto che il calore e il lavoro *non* rappresentano lo stato di un sistema termodinamico. Quindi si usa δ per enfatizzare tale proprietà.

#Osservazione

Osservazione (questo vale anche per l'universo).

Dato che l'*universo* deve essere un *sistema isolato* (altrimenti ciò che sarebbe il "*non universo*" verrebbe comunque accorpato nell'universo), questo principio vale anche per l'*universo*: ovvero che *tutta* l'energia dell'universo viene sempre conservata.

C4. Trasformazione Isobara

Trasformazione Isobara

Trasformazione isobara: modelli tipico, caratteristiche. Definizione specifica.

0. Voci correlate

- Legge dei Gas Perfetti
- Primo Principio della Termodinamica
- Definizione di Calore e Lavoro Termodinamico
- Equilibrio Termico

1. Modello Tipico della Trasformazione Isobara

Consideriamo una *trasformazione* dove non c'è nessuna *variazione di pressione*. In particolare consideriamo il seguente "*modello tipico*" per ricavare le caratteristiche

MODELLO. (*Trasformazione isobara*)

Prendiamo un *pistone libero*, su cui poggiamo un cubetto, tutto poggiato su una *piastra calda*. Il sistema è in *equilibrio meccanico*.



Ho che la pressione del gas è la *pressione atmosferica* e *la pressione esercitata dalla forza peso del cubo*, ovvero

$$P = P_{\text{atm}} + \frac{F_P}{A}$$

(in realtà non c'importa tanto, basta che sia costante). Adesso aumentiamo la *temperatura* con una variazione ΔT . Da qui abbiamo una cascata di effetti.

i. *Variazione di volume*

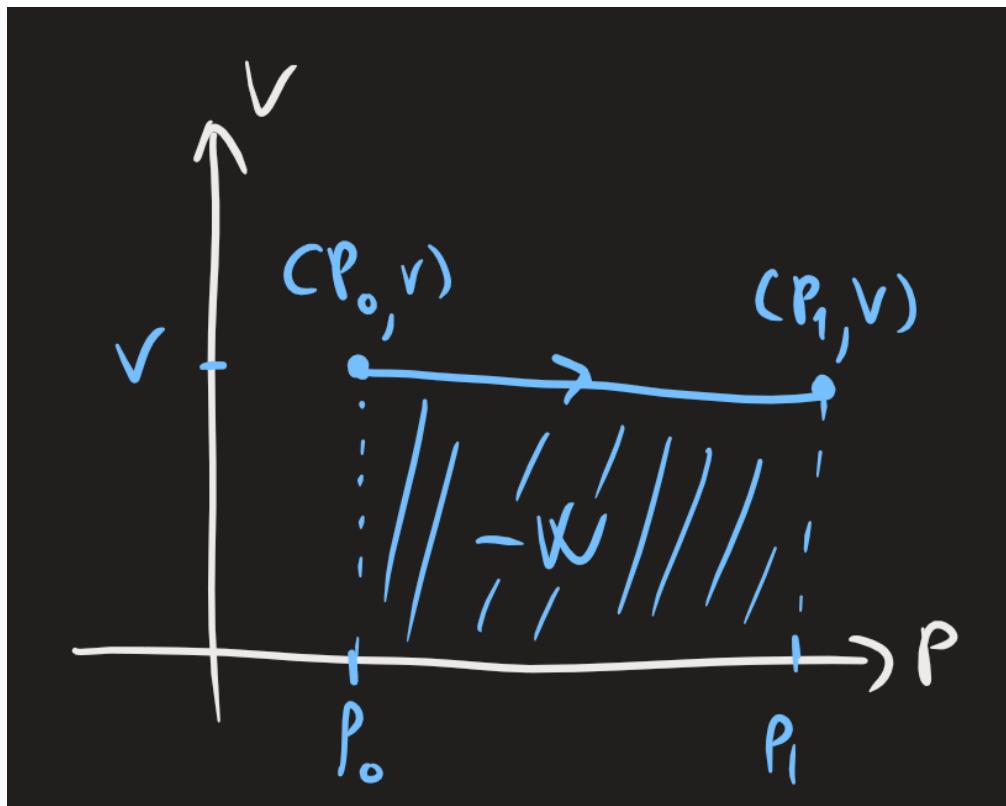
Dato che sto supponendo la *pressione costante*, il gas deve *espandersi* dal momento che ho maggior *movimento delle particelle*. Per determinare tale variazione di volume ΔV usiamo la *legge dei gas perfetti*, che ci dice

$$PV = nRT$$

Dato che P è *costante*, possiamo isolare la V ottenendo

$$V = \frac{nRT}{P}$$

ovvero abbiamo la funzione costante



e passando all'incremento si ha

$$\Delta V = \frac{nR}{P} \Delta T$$

ii. *Lavoro compiuto sul gas*

Adesso calcolare il lavoro è semplice, si tratta di fare base per altezza.

$$W = -P\Delta V = -nR\Delta T$$

iii. *Energia interna e calore scambiato*

Infine vogliamo considerare la *variazione totale dell'energia interna*. Considerando di aver a che fare con uno *scambio di calore*, si ha

$$\Delta U = n c_v \Delta T$$

Per il *primo principio della termodinamica* si ha anche

$$\Delta U = Q + W$$

Quindi il calore scambiato è

$$Q = n(R + C_v)\Delta T$$

Ricordiamoci che abbiamo pure di avere *per definizione*

$$Q = n c_P \Delta T$$

quindi combinando tutto si ha

$$c_P = R + c_V$$

che è proprio la *relazione di Mayer* (Teorema 5 (relazione di Mayer)).

2. Definizione di Trasformazione Isobara

#Definizione

Definizione (trasformazione isobara).

Si dice *trasformazione isobara* una *trasformazione termodinamica* che mantiene una *pressione costante*. Ovvero, la *funzione* volume dipende solo dalla temperatura

$$V(T) = V = \frac{nR}{P}T$$

ovvero sul *diagramma PV* è costante.

#Proposizione

Proposizione (caratteristiche della trasformazione isobara).

Si ha che per una trasformazione isobara valgono che:

i. *Il lavoro* si calcola come

$$W = -P\Delta V = -nR\Delta T$$

ii. *Il calore* si calcola come

$$Q = n(R + c_V)\Delta T = nc_P\Delta T$$

C5. Trasformazione Isoterma

Trasformazione Isoterma

Trasformazione isoterma. Modello tipico, definizione sistematica.

0. Voci correlate

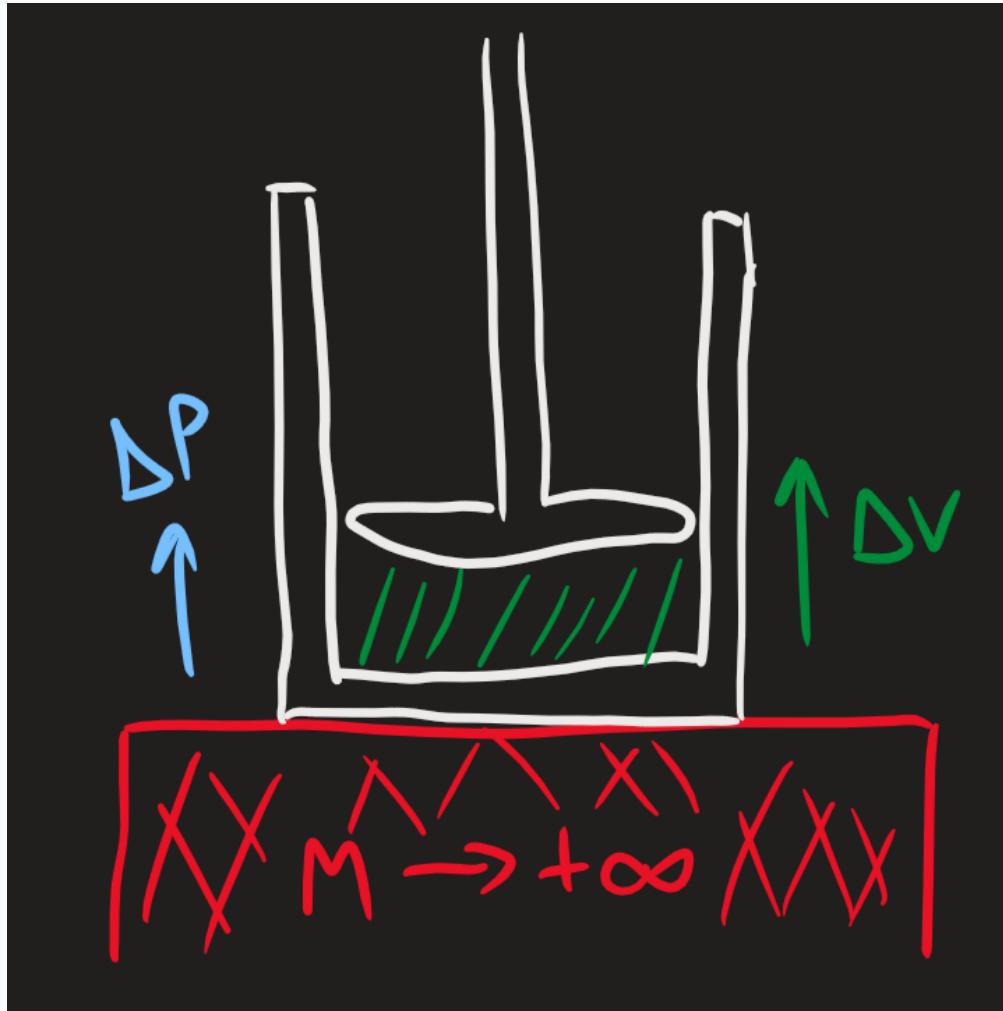
- Primo Principio della Termodinamica

- Definizione di Calore e Lavoro Termodinamico
- Legge dei Gas Perfetti

1. Modello Tipico della Trasformazione Isoterma

MODELLO. (*Trasformazione isoterma*)

Supponiamo di avere un *pistone libero* posto su una *fonte di calore*, così grande da rendere la *temperatura di equilibrio* T fissa (infatti si dice che abbiamo un "*serbatoio termico infinito*").



Quindi aggiungo *calore*, senza far *variare la temperatura* T . Da qui abbiamo un cambiamento sia nella *pressione* che nel *volume*. Da qui ci sono una serie di conseguenze

i. *Energia interna*

Dato che l'energia interna si definisce tramite la *variazione della temperatura* ΔT (Teorema 1 (legge fondamentale della calorimetria)), si ha che essa è nulla. Infatti

$$\Delta U = nc_v \Delta T = 0$$

ii. *Lavoro e Calore*

Allora, per il *primo principio della termodinamica* (Teorema 1 (primo principio della termodinamica)), qui si ha che il *lavoro* e il *calore* sono la stessa quantità, solo che sono opposte.

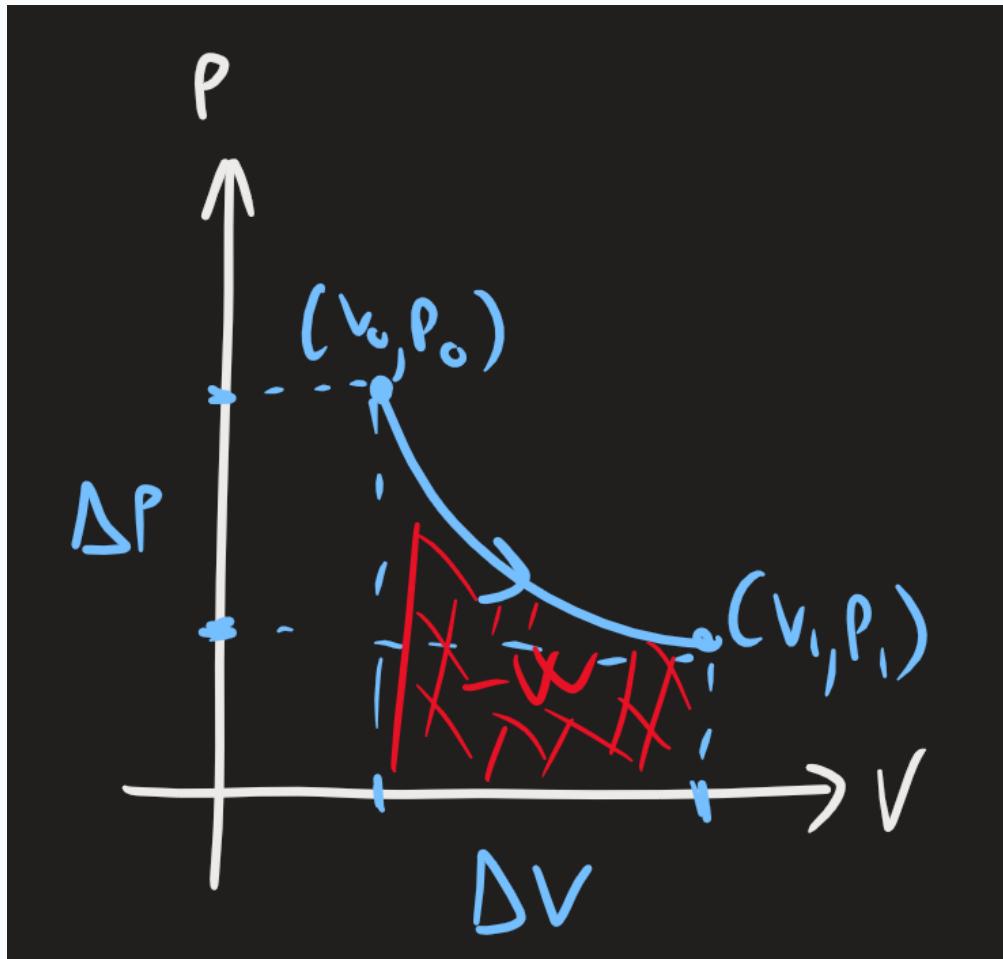
$$Q = -W$$

iii. Cambiamento della pressione al variare del volume

Per la [legge dei gas perfetti](#) ([Teorema 1 \(leggi dei gas\)](#)), abbiamo che vale

$$PV = nRT \implies P = \frac{nRT}{V}$$

ovvero un pezzo di *iperbola*.



iv. Lavoro

Adesso integriamo $P(V)$ rispetto alla variazione infinitesimale del volume dV , dandoci

$$W := - \int_i^f P \, dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} \, dV = -nRT \ln V \Big|_{V_i}^{V_f} = \boxed{-nRT \ln \frac{V_f}{V_i}}$$

In definitiva abbiamo anche

$$Q = -W \implies Q = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

2. Definizione di Trasformazione Isotermica

#Definizione

Definizione (trasformazione isotermica).

Si dice **trasformazione isotermica** una **trasformazione termodinamica** tale che la variazione della temperatura ΔT sia nulla. Ovvero, la **pressione** dipende solamente dal volume.

$$P(V) = \frac{nRT}{V}$$

#Proposizione

Proposizione (proprietà della trasformazione isotermica).

Abbiamo che la trasformazione isotermica gode delle seguenti proprietà.

i. **Energia interna**

$$\Delta U = 0$$

ii. **Lavoro e calore**

$$W = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i}, Q = -W$$

D. SECONDO PRINCIPIO

D1. Espansione Libera di Joule

Espansione Libera di Joule

Considerazione preliminare per l'entropia. **Espansione libera di Joule: modello, caratteristiche.**

0. Voci correlate

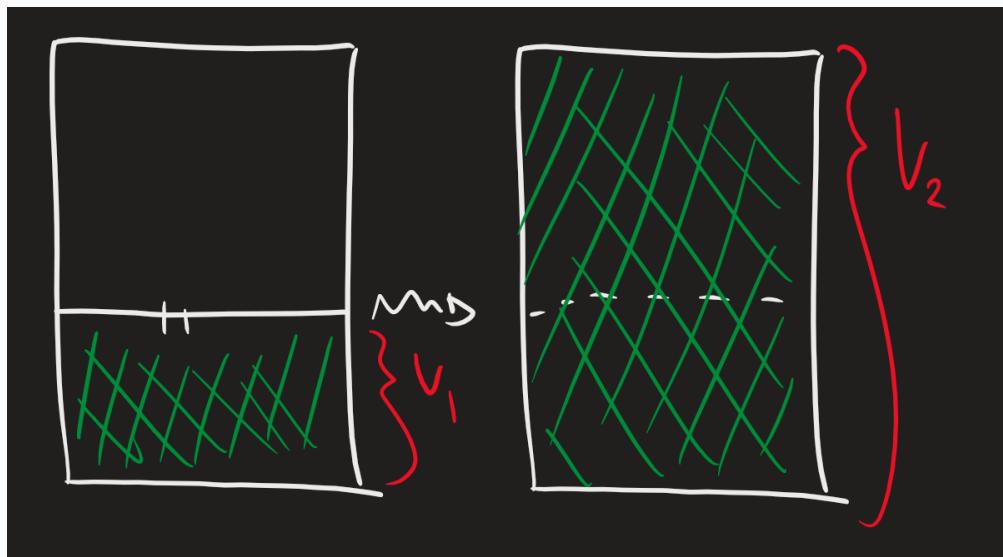
- Primo Principio della Termodinamica
- Trasformazione Isoterna
- Definizioni Relative alla Termodinamica

1. Espansione Libera di Joule

Vediamo una **trasformazione termodinamica** particolare, che da un punto di vista qualitativo sembra simile alla **trasformazione isoterna**.

MODELLO. (*Espansione Libera di Joule*)

Supponiamo di avere un *gas*, in un *sistema isolato*, inizialmente confinato nel primo pezzo di volume V_1 . Ad un certo punto si allarga il volume a V_2 . Cosa succede?



i. *Energia, calore e lavoro*

Dato che siamo un in *sistema isolato*, la sua variazione dell'energia interna è nulla. Poiché non esercitiamo nessuna forza o trasferimento di calore, abbiamo che anche il *lavoro* e il *calore* trasferito al sistema è nullo.

$$\Delta U = 0 \wedge Q = W = 0$$

ii. *Variazione di pressione e di volume*

Qualitativamente si ha una *variazione del volume* inversamente proporzionale alla *variazione della pressione*. Inoltre la temperatura rimane la stessa dato che non abbiamo nessun calore trasferito. In conclusione, abbiamo

$$\Delta V = V_2 - V_1 \wedge \Delta P \neq 0 \wedge \Delta T = 0$$

Ovvero questo ha un *comportamento simile* alle *trasformazioni isotermiche* (Proposizione 2 (proprietà della trasformazione isotermica)).

iii. *Non-reversibilità del processo*

Tuttavia c'è una netta differenza tra la *trasformazione isoterna*. Se la trasformazione isoterna è *invertibile* (o *reversibile*), questo non lo è. Si dice che l'*espansione libera* è *spontanea*. Vedremo di chiarire bene questa proprietà col concetto di *entropia*.

D2. Microstati

Microstati di un Sistema Termodinamico

*Considerazione preliminare per l'entropia: microstati di un sistema termodinamico.
Visione probabilistica dei microstati. Definizione di molteplicità di un sistema. Corollario:
microstati dell'espansione libera di Joule.*

0. Voci correlate

- Espansione Libera di Joule
- Eventi Indipendenti

1. Problema Fondamentale

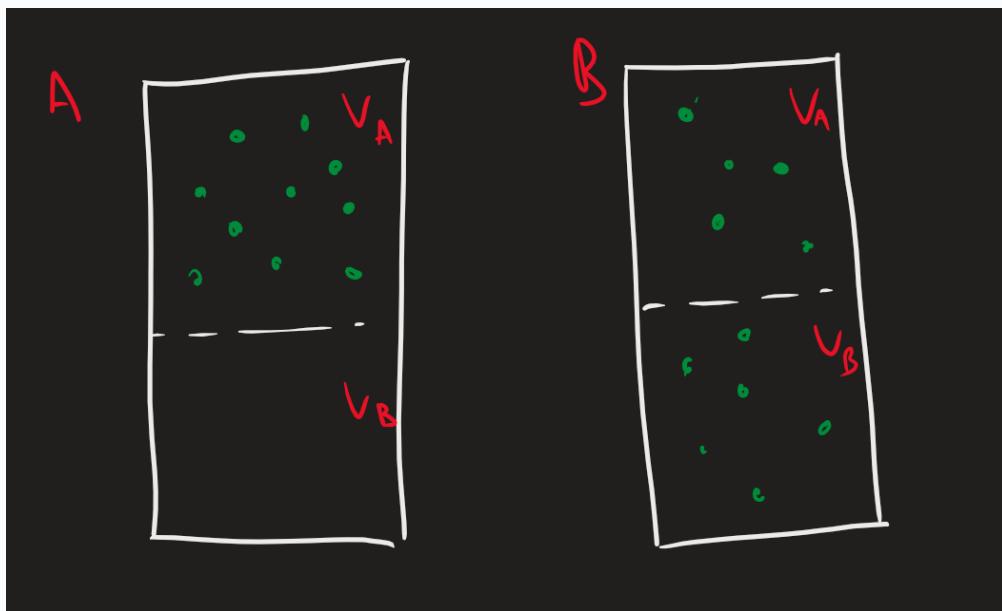
Per le considerazioni di questa pagina, poniamo il seguente problema.

PROBLEMA. (*Il demone di Maxwell*)

Supponiamo di avere una scatola con delle particelle dentro, e dividerla in due parti uguali, V_1 e V_2 . Definiamo le seguenti configurazioni.

Configurazione A. Tutte le particelle si trovano nel volume V_1

Configurazione B. Tutte le particelle si trovano nel volume V_2



Qual è la probabilità di trovarsi la *configurazione A* e la *configurazione B*?

Prima di dare le risposte, definiamo le seguenti quantità

#Definizione

DEFINIZIONE. (*Microstato, molteplicità*)

Si dice *microstato* l'insieme delle *posizioni* e delle *velocità* di un *sistema termodinamico*.

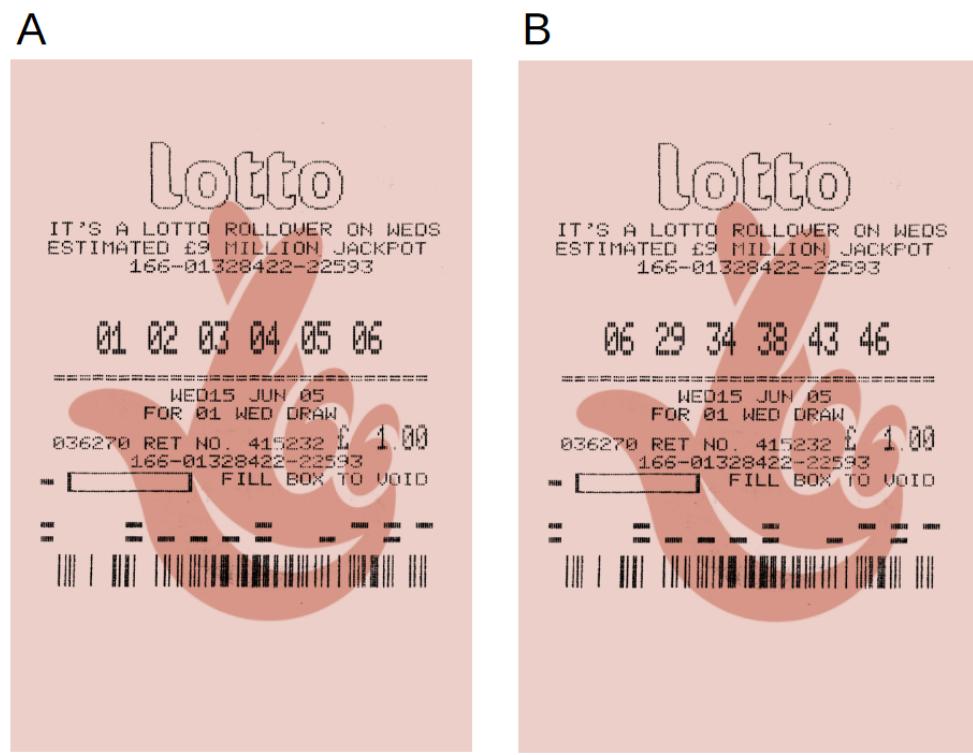
Si dice *molteplicità* la somma di tutti i *microstati possibili* per un *sistema termodinamico*, e la si indica con Ω .

2. Risposta Probabilistica

Una prima risposta è quella di dire che la collocazione delle *posizioni* e delle *velocità* sono tutte indipendenti. Allora si ha che sono esattamente uguali, dandoci

$$p(A) = p(B)$$

Tuttavia c'è un problema con questa risposta: sembra estremamente controiduitiva. Infatti ci sembra più naturale che la *seconda configurazione* sia più naturale della prima! Questa risposta è quasi equivalente a dire che "*la probabilità di trovarsi* 1, 2, 3, 4, 5, 6 *al lotto è uguale a quella di trovarsi dei numeri qualsiasi*".



C'è qualcosa che non stiamo considerando. Ovvero la *molteplicità*, la quantità degli microstati.

3. Risposta Termodinamico

Consideriamo questo problema da un *punto di vista termodinamico*. Prima di tutto formuliamo la *probabilità di una configurazione* A_* come la quantità

$$p(A_*) = \frac{1}{\Omega}$$

Adesso prendiamo l'*espansione libera di Joule*. Partiamo da $V = V_1$ e la espandiamo a $V_1 \rightarrow V_2$.

Consideriamo il caso in cui abbiamo *una sola particella*: chiamiamo $\Omega(1)$ la molteplicità iniziale in funzione del numero delle particelle, Ω_0 la molteplicità per una particella in V_1 e $\Omega'_0(N)$ la molteplicità finale.



In questo caso abbiamo $\Omega_1 = \Omega_0$. Quando effettuiamo la trasformazione, abbiamo che la **molteplicità aumenta** proporzionalmente al rapporto di volume aumentato. Ovvero $\Omega_0 \rightarrow \frac{V_2}{V_1} \Omega_0$, dandoci

$$\Omega'_0 = \frac{V_2}{V_1} \Omega_0$$

Adesso generalizzando su $N \in \mathbb{N}$, ho

$$\Omega_N = \Omega_0^N \implies \Omega'_{0,N} = \left(\frac{V_2}{V_1} \Omega_0 \right)^N$$

Quindi infine abbiamo

$$p(A) = \frac{1}{\Omega_N}, p(B) = \frac{1}{\Omega'_0}$$

che ci dà il risultato finale

$$p(A) = \frac{1}{\Omega_0^N} \leq \underbrace{\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N}_{>1} \frac{1}{\Omega_0^N} = p(B)$$

Quindi con l'aumentare di ΔV (lo scarto tra i volumi), la possibilità di trovare B diventa sempre più grande.

Adesso siamo pronti per dare l'idea dell'**entropia**

D3. Entropia

Definizione di Entropia

Entropia di Boltzmann: definizione, calcolo della variazione d'entropia. Esempio: espansione libera. Note: interpretazione dell'entropia. Corollario: entropia di Clausius per trasformazioni quasi-statiche e reversibili.

0. Voci correlate

- Microstati di un Sistema Termodinamico

1. Entropia secondo Boltzmann

#Definizione

Definizione (entropia secondo Boltzmann).

Si definisce l'entropia S , di un *sistema termodinamico*, come la seguente quantità

$$S = k_B \ln(\Omega)$$

#Osservazione

Osservazione (non ci interessa il valore effettivo).

Nota: per quanto ci riguarda, non ci interessa il "*valore effettivo*" di S di un dato sistema termodinamico. Infatti ho quella quantità Ω in mezzo che rende tutto difficile; servirà la *meccanica quantistica* per dare una risposta precisa.

Noi considereremo in particolare la *variazione d'entropia*, definita come

$$\Delta S = k_B \ln \Omega' - k_B \ln \Omega = k_B \ln \frac{\Omega'}{\Omega}$$

In particolare per l'*espansione libera di Joule* si ha

$$\Delta S = k_B \ln \frac{V_2}{V_1}$$

#Osservazione

Osservazione (interpretazione dell'entropia).

Si interpreta l'**entropia** come una *"misura del disordine"* di un sistema termodinamico. Infatti le condizioni che consentono maggiori **microstati** limitano **maggiormente** il *"ordine"* del sistema.

Inoltre sia chiaro che l'**entropia** è una variabile di stato a tutti gli effetti!

2. Entropia secondo Clausius

Vogliamo trovare una versione più *"utile"* dell'entropia di Boltzmann, che ci consente di fare più calcoli.

#Corollario

Corollario (entropia secondo Clausius).

Si ha che in un *processo quasi-statico e reversibile* la variazione infinitesimale dell'entropia dS è data da

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

#Dimostrazione

DIMOSTRAZIONE del Corollario 4 (entropia secondo Clausius)

Deriviamo questa definizione. In questo caso consideriamo l'*espansione isoterna*, che è una specie di *"espansione libera reversibile"*. Allora per quantità infinitesimali dell'incremento dV ho

$$dS = k_B N \ln \frac{V + dV}{V} = k_B N \ln \left(1 + \frac{dV}{V} \right)$$

Adesso considero il *polinomio di Taylor* per l'equazione $\ln(1 + x)$: ho $\ln(1 + x) \sim x$ per $x \rightarrow 0$ (ovvero il rapporto tra l'incremento e volume totale diminuisce). Questo va bene, quindi ho

$$dS = k_B N \frac{dV}{V} = nR \frac{dV}{V}$$

Assumendo di avere *gas ideali*, posso imporre $PV = nRT \implies \frac{nR}{V} = \frac{P}{T}$. Ovvero

$$dS = \frac{P dV}{T}$$

Considerando che $P dV$ non è altro che la quantità infinitesimale $-\delta W = \delta Q$, ottengo la tesi finale

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Enunciamo il **caso generale** (ovvero dove non ho trasformazioni *reversibili*)

#Corollario

Corollario (caso generale).

Si ha che per *processi quasi-statici* vale

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

3. Rivisitazione del Primo Principio della Termodinamica

Conoscendo le *formule esatte* per calcolare δQ e δW , possiamo dare una "*definizione rivisitata*" del primo principio della termodinamica (in particolare la forma infinitesimale).

#Teorema

Teorema (primo principio della termodinamica, forma rivisitata-entropica).

Dato un *sistema termodinamico* sottoposto ad una *trasformazione reversibile*, si ha

$$dU = T dS - P dV$$

D4. Secondo principio della Termodinamica

Secondo Principio della Termodinamica

Secondo principio della termodinamica. Interpretazione secondo Boltzmann. Enunciati equivalenti. Corollario: il flusso di calore spontaneo.

0. Voci correlate

- Definizione di Entropia

1. Secondo Principio di Termodinamica

#Teorema

Teorema (secondo principio di termodinamica).

Dato un *sistema chiuso* (isolato) ho la *variazione d'entropia sempre positiva*

$$\Delta S \geq 0$$

Ovvero l'entropia può solo *spontaneamente aumentare* vero il positivo.

#Osservazione

Osservazione (interpretazione secondo Boltzmann).

Qui non è richiesta neanche una giustificazione, dal momento che per *Boltzmann* questo è sembrato ovvio. Infatti, perché un sistema non esplorerebbe tutti i microstati a cui ha accesso?

Come disse con una frase tedesca,

"*Die Energie der Welt ist constant; die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu*"

Ovvero l'energia dell'universo è costante (*primo principio*), l'entropia dell'universo tende ad un massimo (*secondo principio*)

#Osservazione

Osservazione (formulazioni equivalenti).

Vedremo che questo principio comporta delle *formulazioni equivalenti*.

Ovvero:

i. *calorimetria, frigoriferi*

Non posso realizzare un trasferimento di calore da un corpo freddo ad un corpo caldo senza lavoro

ii. *macchine termiche*

Non posso completamente convertire il calore in lavoro

2. Il flusso di calore spontaneo

Adesso andiamo a rivisitare un problema tipico.

PROBLEMA. Dato un sistema isolato con due blocchi in *contatto termico*, ho lo scambio di calore δQ .

OSSERVAZIONE. Ho un *sistema chiuso*, dunque per il *primo principio della termodinamica* ho che lo scambio del calore con l'esterno $\delta Q_T = 0$. Dunque $\delta Q_A = -\delta Q_B$. Allora ho lo scambio di entropia totale

$$dS = dS_A + dS_B = \frac{\delta Q_A}{T_A} + \frac{\delta Q_B}{T_B} = \delta Q_A \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right)$$

Per il secondo principio della termodinamica ho che $dS \geq 0$. Dunque ho

$$\delta Q_A \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \geq 0$$

allora ho due possibilità: se lo *scambio di calore* δQ_A è *positiva* (quindi è *assorbita*), ho $T_B > T_A$.

Se invece ho $\delta Q_A < 0$, allora ho $T_A > T_B$.

CONCLUSIONE. Il calore è un *tipo di flusso di energia* che dev'essere necessariamente accompagnato da un *flusso di entropia*.

Inoltre l'entropia di un sistema può solo *decrescere* tramite un espulsione di flusso "verso l'esterno" del calore. Tutti gli organismi vitali mantengono uno stato di entropia bassa, scaricando entropia nell'ambiente.

D5. Diagramma TS

Diagramma TS

Osservazione: diagramma TS

0. Voci correlate

- Definizione di Entropia
- Definizione di Calore e Lavoro Termodinamico

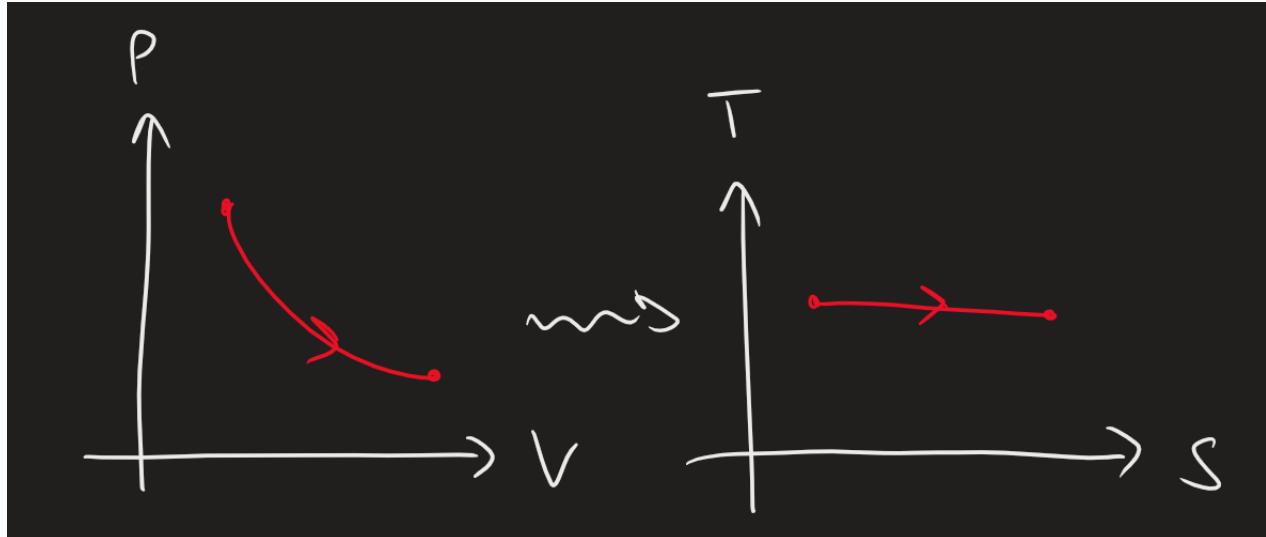
1. Diagramma TS

Osserviamo dalla *definizione di Claus* per l'entropia che abbiamo

$$\delta Q = T dS$$

Quindi possiamo creare dei *diagrammi*, per cui calcolando l'area sotto la curva (che rappresenta una trasformazione termodinamica), otteniamo il *calore* Q entrante nel sistema.

Ad esempio posso *prendere la trasformazione isoterma*, che è una parabola nel piano PV , che poi diventa una retta nel piano TS



Adesso vedremo delle *trasformazioni* che "funzionano bene" sul piano TS .

D6. Entropia di un Gas Perfetto

Calcolo di Entropia per un Gas Perfetto

Calcolo di entropia per un gas perfetto.

0. Voci correlate

- Definizione di Entropia
- Primo Principio della Termodinamica

1. Calcolo di Entropia per un Gas Perfetto

#Lemma

Lemma (entropia di un gas perfetto).

Dato un *sistema termodinamico* che rispetta le *leggi del gas perfetto*, abbiamo che la sua entropia viene calcolata come

$$S = nc_V \ln T + nR \ln V + S_0$$

con S_0 una *costante di integrazione*, che è difficile da calcolare.

#Dimostrazione

DIMOSTRAZIONE del Lemma 1 (entropia di un gas perfetto)

Usiamo il *primo principio della termodinamica*, versione rivisitata.

$$dU = T dS + P dV$$

Adesso isolo la variazione d'entropia, dandoci

$$dS = \frac{dU + P dV}{T} = nc_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

considerando che $PV = nRT$ e $dU = nc_V dT$. Integrando tutto (ciò è consentito dato che abbiamo *due derivate parziali per l'entropia*), otteniamo la tesi. ■

D7. Trasformazione adiabatica o isentropica

Trasformazione Adiabatica

Trasformazione adiabatica (o isentropica): definizione, calcolo dell'entropia, derivazione dell'equazione caratteristica sul piano PV. Proprietà qualitativa delle trasformazioni adiabatiche sul piano PV.

0. Voci correlate

- Calcolo di Entropia per un Gas Perfetto
- Definizione di Entropia
- Capacità Termica e Calore Specifico

1. Trasformazione Adiabatica (o Isentropica)

#Definizione

Definizione (trasformazione adiabatica).

Una *trasformazione termodinamica* si dice "*adiabatica*" o "*isentropica*" se il calore scambiato è nullo.

$$\delta Q = 0 \implies T \, dS = 0 \implies dS = 0$$

#Proposizione

Proposizione (proprietà della trasformazione adiabatica).

Abbiamo le seguenti *equazioni di stato* per una trasformazione adiabatica.

i. *Piano TS*

$$S \in \mathbb{R}, S = nc_V \ln T + nR \ln V + S_0$$

ii. *Piano PV*

$$P(V) = \mathcal{C}V^{-\gamma}, \gamma := \frac{c_P}{c_V}, \mathcal{C} \in \mathbb{R}$$

oppure

$$PV^\gamma = \mathcal{C}$$

iii. *Equazioni miste*

$$\begin{aligned} TV^{\gamma-1} &= \mathcal{C} \\ P^{1-\gamma}T^\gamma &= \mathcal{C} \end{aligned}$$

con S_0, \mathcal{C} delle *costanti* determinate dal sistema termodinamico.

#Dimostrazione

DIMOSTRAZIONE della Proposizione 2 (proprietà della trasformazione adiabatica)

Per il lemma sull'entropia dei gas perfetti si ha già la prima tesi. Adesso facciamo i calcoli con questa espressione: in particolare tentiamo di manipolare quest'ultima espressione, in modo tale da ottenere una relazione che leggi il *volume* e la *temperatura*.

$$\begin{aligned} \mathbb{R} \ni S &= nc_V \ln T + nR \ln V + S_0 \\ &= \frac{n}{R} \left(\ln T^{\frac{c_V}{R}} + \ln V \right) + S_0 \\ \mathbb{R} \ni \tilde{S} &= VT^{\frac{c_V}{R}} (*) \end{aligned}$$

Adesso per vedere il valore $\frac{c_V}{R}$, consideriamo la *legge di Mayer*, che ci dice

$$R = c_P - c_V \implies \frac{c_V}{R} = \frac{c_V}{c_P - c_V} = \frac{1}{\frac{c_P}{c_V} - 1} = \frac{1}{\gamma - 1}$$

chiamando $\gamma = \frac{c_P}{c_V}$. Adesso proseguiamo con i nostri calcoli, usando la *legge dei gas perfetti*, trasformando (*) in un'espressione del tipo $F(P, V)$.

$$\begin{aligned}
 \tilde{S} &= VT^{\frac{1}{\gamma-1}} \\
 &= V \left(\frac{PV}{nR} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \\
 &= V(PV)^{\frac{1}{\gamma-1}} = V^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} P^{\frac{1}{\gamma-1}} \\
 \mathbb{R} \ni \bar{S} &= PV^\gamma
 \end{aligned}$$

che è la tesi finale. Per ottenere *iii.* bisogna "giocare" con queste equazioni ulteriormente.

■

E. LE MACCHINE TERMICHE

E1. Generalità sulle macchine termiche

Introduzione alle Macchine Termiche

Generalità sulle macchine termiche: idea principale, macchina di Papin. Definizione di macchina termica. Convenzioni di rappresentazione grafica delle macchine termiche. Diagramma PV/TS delle macchine termiche. Definizione di rendimento η per le macchine termiche.

0. Voci correlate

- Definizioni Relative alla Termodinamica
- Diagramma TS
- Diagramma PV
- Definizione di Calore e Lavoro Termodinamico

1. Idea delle Macchine Termiche

Conoscendo le *trasformazioni termodinamiche*, possiamo "combinarle" in un modo tale da formare i *cicli termodinamici*. Prima di darne la definizione vediamo un esempio, che potrebbe darci l'*idea intuitiva* delle macchine termiche.

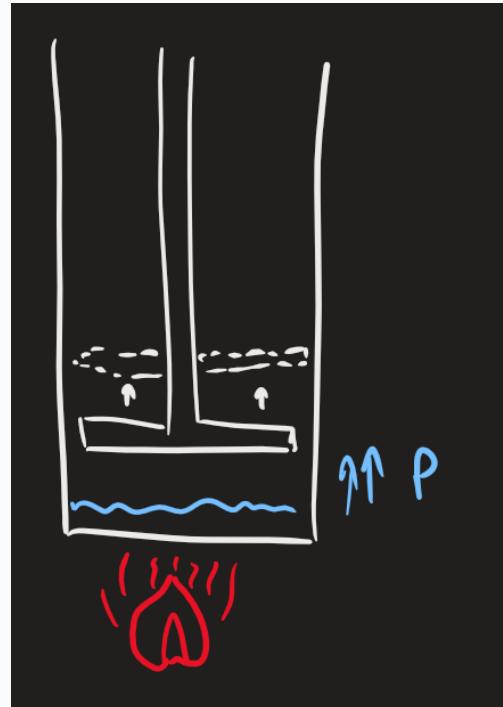
#Esempio

ESEMPIO. (*Macchina a vapore di Papin*)

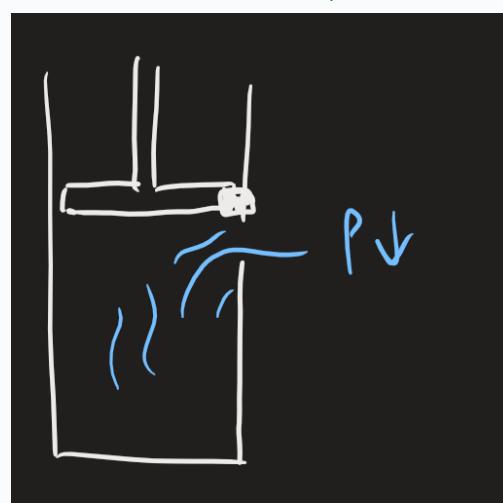
Supponiamo di avere un *contenitore* con dell'*acqua* e un *pistone*, collegato mediante carrucole ad un blocco. Allora effettuiamo la seguente procedura.

1. *Riscaldare il sistema, con una fiamma posto sotto il contenitore*: così la aumenta la *pressione*, causando uno *spostamento* del pistone finché viene bloccato ad un certo

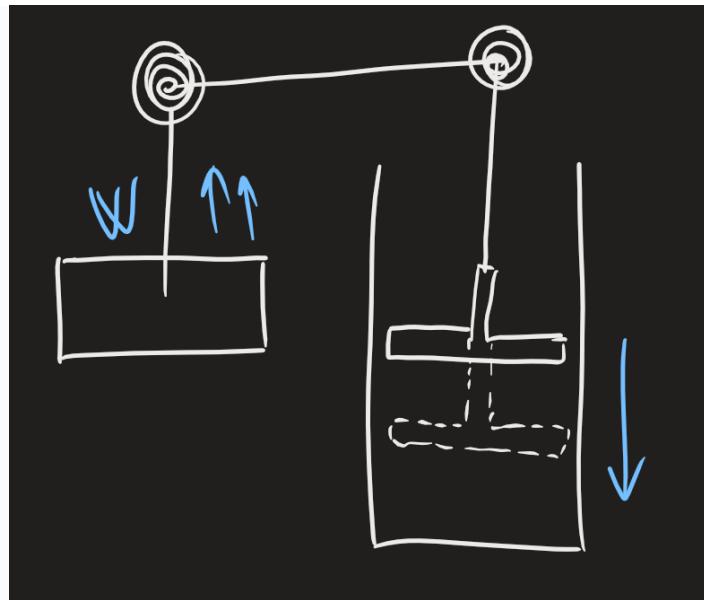
punto.



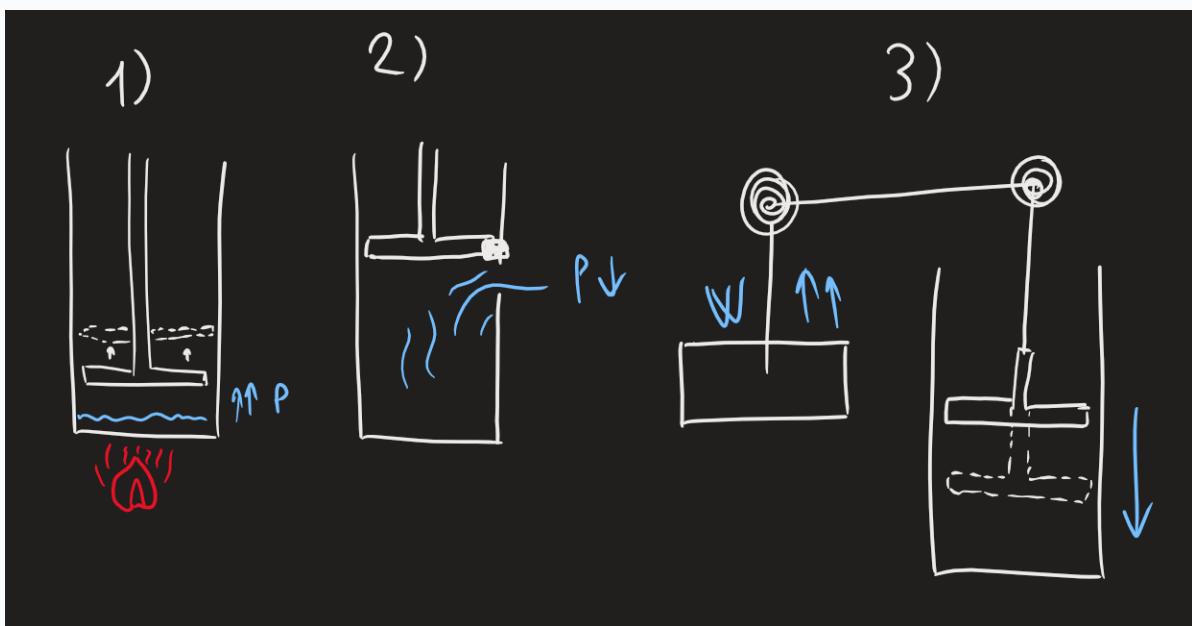
2. *Bloccare il pistone, e lasciare il vapore a raffreddare*: con delle fessure posto in alto, faccio scappare l'aria calda, diminuendo così la *pressione*.



3. *Togliere il blocco e far cadere il pistone*: passaggio autoesplativo: il pistone cade dato che abbiamo la forza di gravità è una pressione atmosferica maggiore di quella interna. In questo caso, dato che abbiamo la *forza di tensione* (**Definizione 1** (*tensione meccanica*)), il lavoro effettuato da questa caduta viene *trasmessa* al corpo collegato; compiendo così un *lavoro W*



4. Ripetere



2. Definizione di Macchina Termica

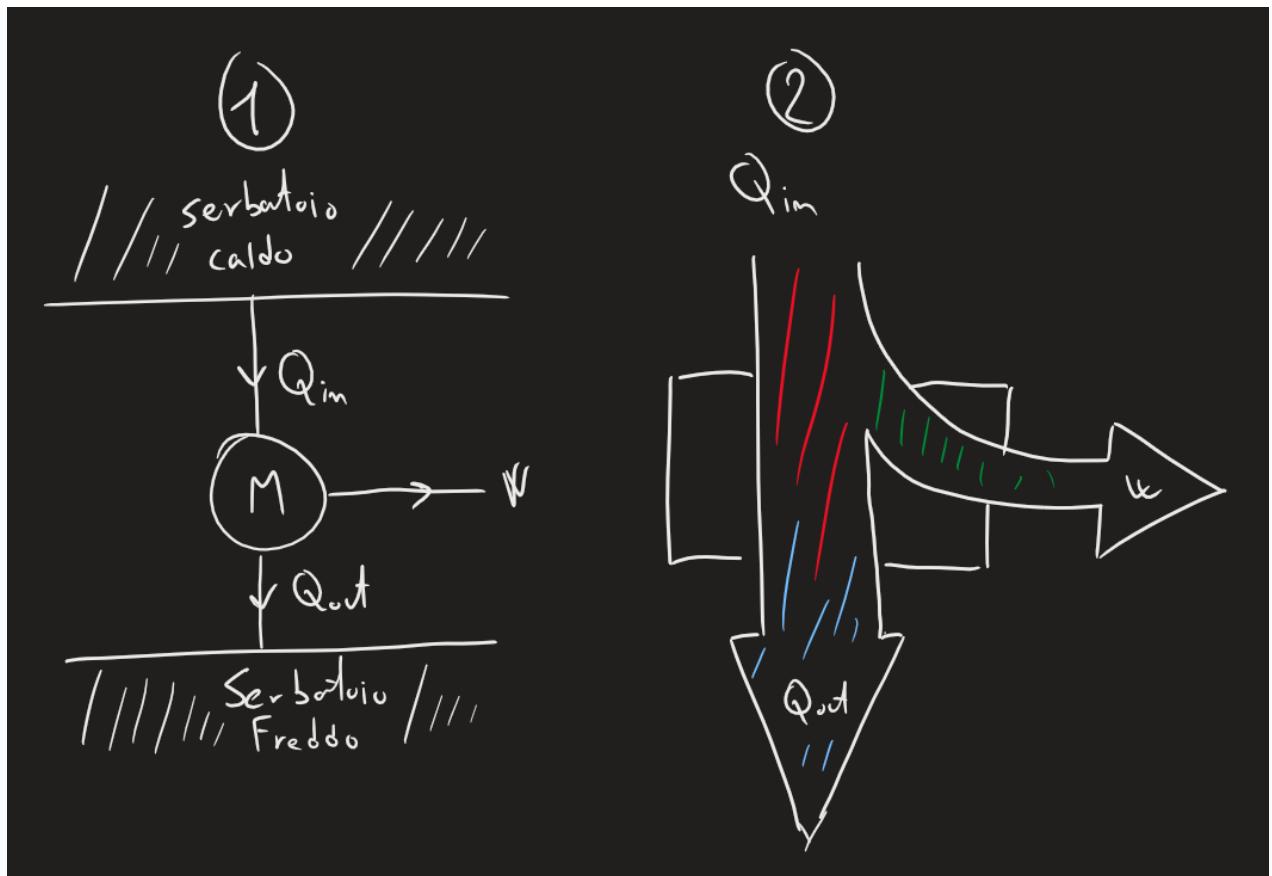
#Definizione

DEFINIZIONE (*Macchina termica*)

Si dice *macchina termica* un *sistema* che trasforma del *calore entrante* Q_{in} in lavoro W . Inoltre è *ciclico* (ovvero lo stato iniziale e finale del sistema lo stesso).

CONVENZIONE. (*Rappresentazione delle macchine termiche*)

Abbiamo due modi per rappresentare una *macchina termica*. Vediamone entrambi



Si preferisce la **seconda convenzione**, dato che **rende meglio** la conservazione dell'energia (**Teorema 1 (primo principio della termodinamica)**). Inoltre per convenzione abbiamo **sempre** $Q_{\text{in}}, Q_{\text{out}}, W \geq 0$ (in particolare scegliamo il **lavoro** come quello **compiuto dal gas**).

#Osservazione

OSSERVAZIONE. (*Si può anche rappresentare il flusso d'entropia*)

In questo caso si può anche rappresentare il **flusso di entropia**, che è una "freccia parallela".

Vedremo col **ciclo di Carnot** (**Ciclo di Carnot**) come gestire questa rappresentazione.

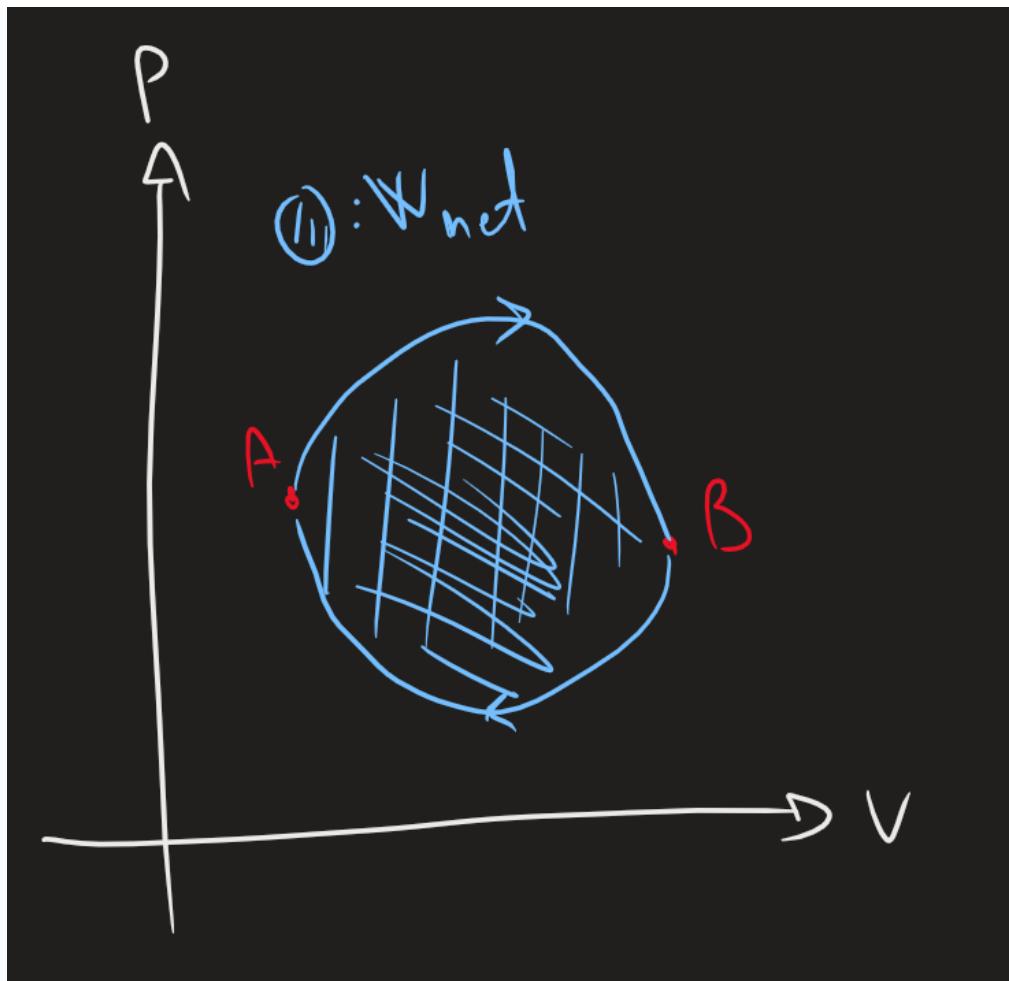
3. Grafico di una Macchina Termica

Adesso vogliamo **qualitativamente** rappresentare una macchina termica (ovvero i suoi processi). Come primo approccio possiamo usare il **diagramma PV** (**Diagramma PV**).

#Esempio

ESEMPIO. (*Diagramma PV di una macchina termica*)

Prendiamo il seguente **diagramma PV**, che potrebbe rappresentare una macchina termica.



Abbiamo che il **suo lavoro netto** (ovvero compiuto dal gas) è la somma degli integrali (in realtà si tratterebbe di una sottrazione, dato che ho lavoro positivo e negativo)
 (Diagramma PV > ^760d9c)

$$W_{\text{net}} = \int_1^2 P \, dV + \int_2^1 P \, dV$$

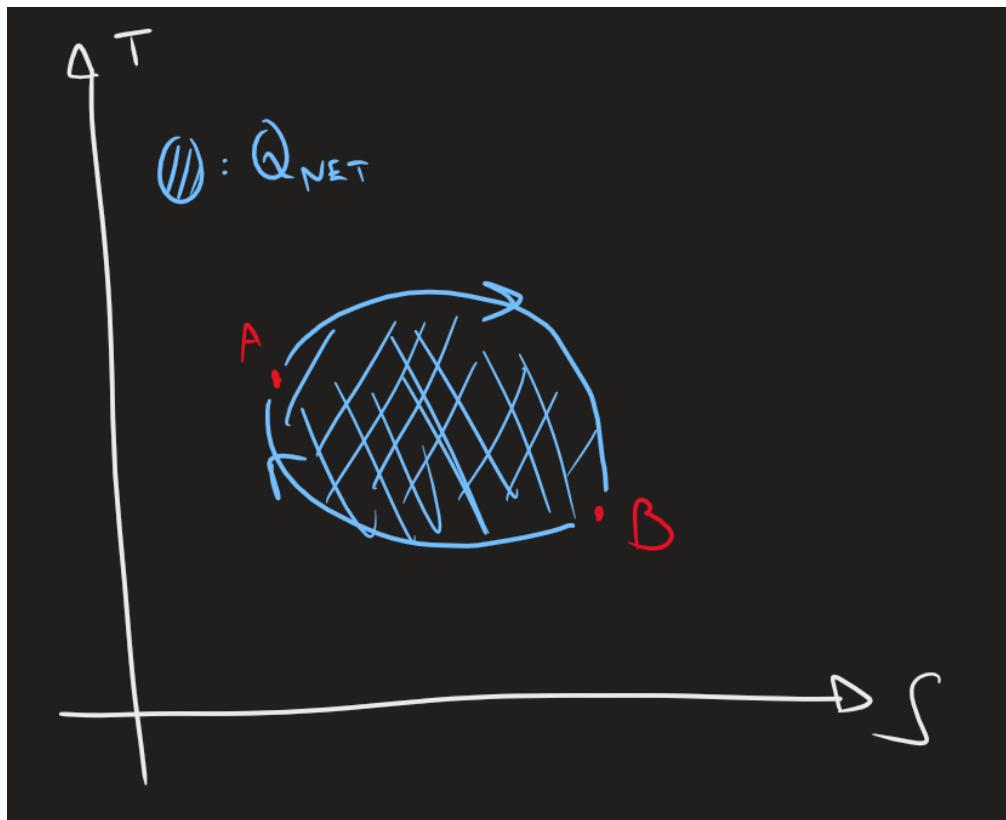
Rappresentiamo quest'integrale come l'**integrale curvilineo**

$$W_{\text{net}} = \oint P \, dV$$

#Esempio

ESEMPIO. (*Diagramma TS di una macchina termica*)

In questo caso abbiamo il seguente *diagramma TS*.



Abbiamo che il **calore entrante** è rappresentato dall'integrale

$$Q_{\text{in}} = Q_{AB} = \int_A^B T \, dS$$

analogamente il **calore uscente** è

$$Q_{\text{out}} = Q_{BA} = \int_B^A T \, dS$$

Allora il **calore netto** (Diagramma TS > (1)) è

$$Q_{\text{net}} = \oint T \, dS$$

#Osservazione

OSSERVAZIONE. (*Il lavoro ricavato da un diagramma PV è lo stesso del diagramma TS*)

Notiamo di avere una **struttura ciclica**, che implica l'**energia interna** rimane sempre la stessa durante il cammino. Ovvero ho

$$\oint dU = 0$$

Per il **primo principio della termodinamica** ho

$$\oint dU = \oint T \, dS - \oint P \, dV = 0$$

Allora ho

$$\oint T \, dS = \oint P \, dV = W_{\text{net}}$$

Ovvero che $W_{\text{net}} = Q_{\text{net}}$. Questo vale per i *cicli termodinamici*, e si rivelerà utile per l'*ottimizzazione* delle macchine termiche. Per parlare di questo tema, introduciamo il *concetto di rendimento*.

4. Rendimento di una Macchina Termica

Voglio definire una *quantità fisica* che renda l'idea del rapporto "*benefit/cost*".

#Definizione

Definizione (rendimento termico di una macchina termica).

Data una *macchina termica* con Q_{in} , Q_{out} e W , si definisce il *rendimento* come la seguente quantità

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{in}}} = \frac{Q_{\text{in}} - Q_{\text{out}}}{Q_{\text{in}}} = 1 - \frac{Q_{\text{out}}}{Q_{\text{in}}}$$

Noto che per il *secondo principio della termodinamica* ho

$$\sup \eta = 1, \min \eta = 0$$

In particolare $\eta \ll 1$ (ovvero è *molto lontana* da 1).

E2. Ciclo di Carnot

Ciclo di Carnot

Ciclo di Carnot (approccio moderno): obiettivo di minimizzazione, primi approcci e soluzione finale. Approccio classico: calcolo delle curve e del lavoro. Teorema del ciclo di Carnot: formula per il rendimento. Caratteristiche del ciclo di Carnot: la più efficiente e la reversibilità.

0. Voci correlate

- Introduzione alle Macchine Termiche

- Trasformazione Adiabatica
- Trasformazione Isotermica

1. Problema Preliminare

Impostiamo il seguente problema.

PROBLEMA. (*Ottimizzazione delle macchine termiche*)

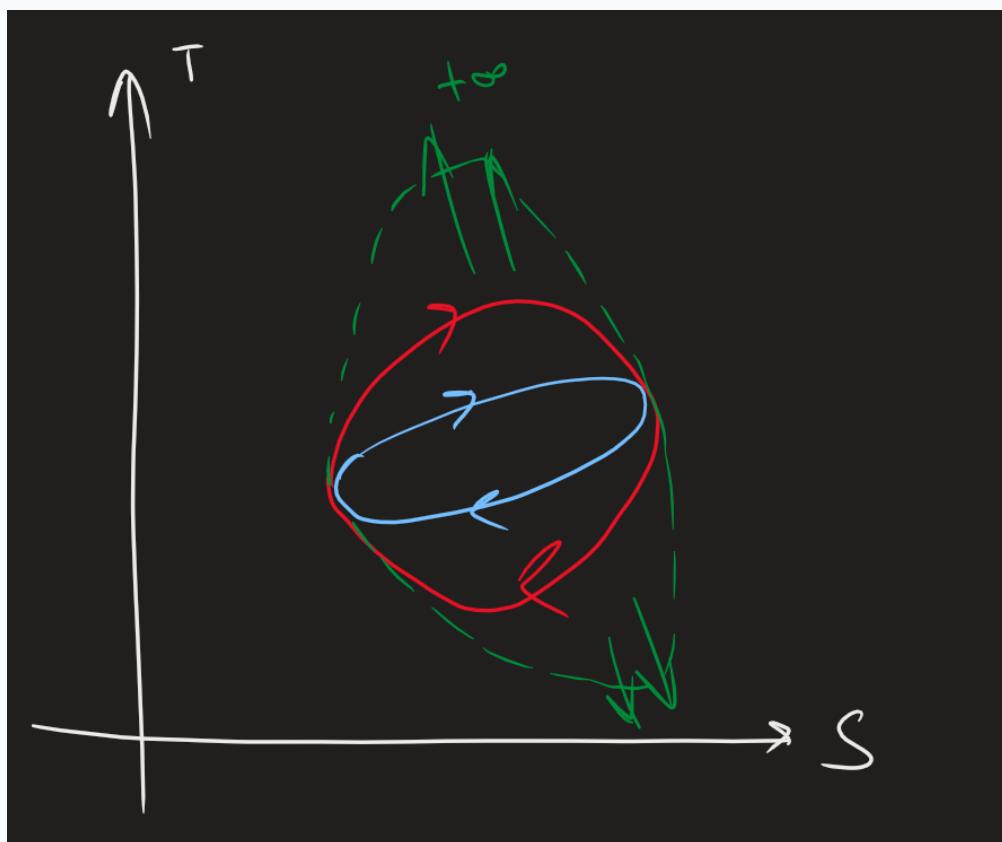
Conosciamo che ad una macchina termica è associato il *rendimento* η ([Definizione 1](#) (*rendimento termico di una macchina termica*)). Il nostro obiettivo è quello di trovare modi per *ottimizzare* questo valore, portandolo a $\eta = 1$.

1. *Primo approccio*

Un primo approccio è quello di *cambiare* i valori Q_{in} e Q_{out} , dato che ho la formula

$$\eta = 1 - \frac{Q_{\text{out}}}{Q_{\text{in}}}$$

Allora posso portare $Q_{\text{out}} \rightarrow 0$ e/o $Q_{\text{in}} \rightarrow +\infty$, massimizzando così η . Prendendo il *grafico TS*, il modo per farlo è quello di *cambiare i valori di temperatura massima e minima*, a $\max T = +\infty$ e $\min T = 0$ K. Ovvero ho il grafico



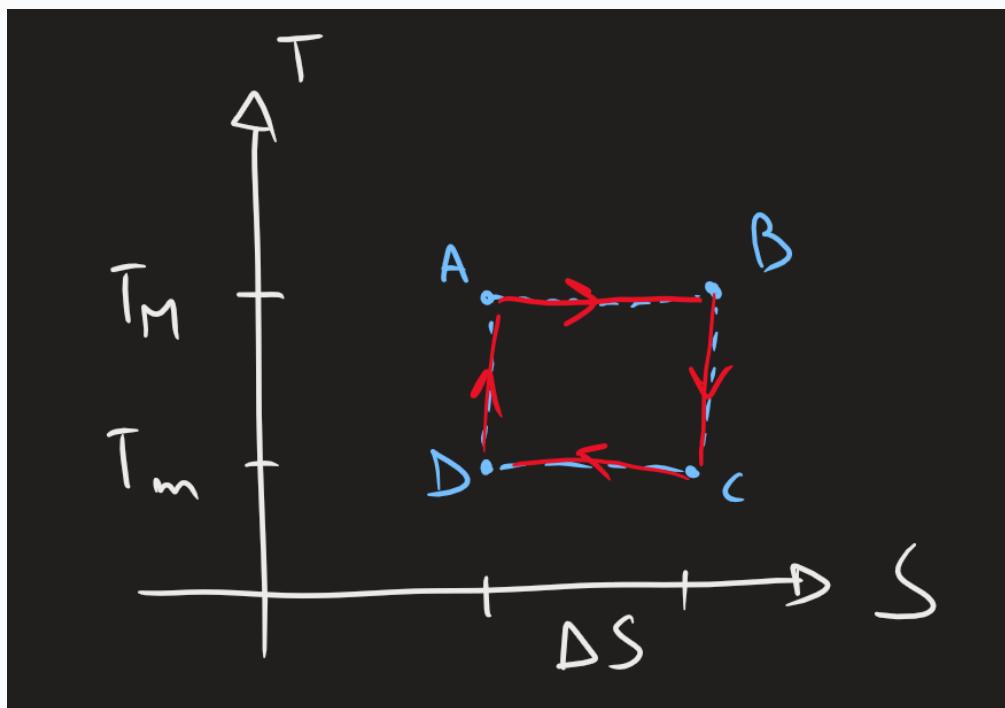
Risolvendo così il problema. Ma così è realizzabile? Non penso.

2. *Secondo approccio*

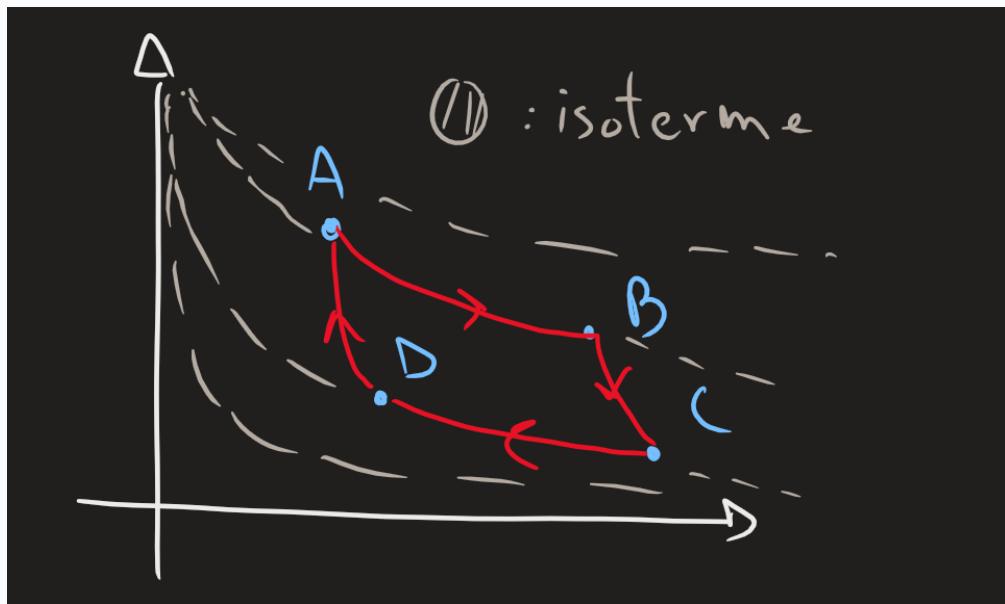
Il primo approccio non è realizzabile dal punto di vista pratico, dato che ciò richiederebbe di raggiungere il *zero assoluto* o l'*infinito*. Facciamo dunque considerazioni più pratiche, fissando la *temperatura massima* T_M e la *temperatura minima* T_m , associate ai scambi di calore Q_{in} e Q_{out} . Supponiamo inoltre una

variazione d'entropia ΔS fissata.

In questo caso posso tracciare un *rettangolo* limitato in ΔT e ΔS . Qual è la forma che posso disegnare in questo rettangolo, che abbia la massima area? Certo, il rettangolo stesso!



Allora ho sul *grafico TS* un rettangolo, che corrisponde in *grafico PV* il seguente grafico



che è formato da *due trasformazioni adiabatiche* e *due trasformazioni isoterme*.

2. Definizione di Ciclo di Carnot

Chiameremo il *ciclo appena costruito* come il *ciclo di Carnot*.

#Definizione

Definizione (ciclo di Carnot).

Si definisce il *ciclo di Carnot* come il ciclo composto da *quattro trasformazioni*:

- i. $A \rightarrow B \sim (P_0, V_0) \leftrightarrow (P_1, V_1)$: trasformazione *isoterma*
- ii. $B \rightarrow C \sim (P_1, V_1) \leftrightarrow (P_2, V_2)$: trasformazione *adiabatica*
- iii. $C \rightarrow D \sim (P_2, V_2) \leftrightarrow (P_3, V_3)$: trasformazione *isoterma*
- iv. $D \rightarrow A \sim (P_3, V_3) \leftrightarrow (P_0, V_0)$: trasformazione *adiabatica*

3. Approccio Classico al Ciclo di Carnot

L'approccio per costruire il *ciclo di Carnot* è considerato quello moderno. Per invece quello tradizionale (ovvero quello fatto da Carnot), bisogna fare dei calcoli *a mano*, senza considerare il diagramma TS. In particolare *dimostreremo* che questo ciclo è l'*ottimale*.

DIMOSTRAZIONE.

Consideriamo la *definizione del ciclo di Carnot* ([Definizione 1 \(ciclo di Carnot\)](#)). Per ogni trasformazione calcoliamo la sua *variazione di energia, scambio di calore e lavoro compiuto* associato.

- i. $A \rightarrow B$: dato che abbiamo a che fare con una *trasformazione isoterma*, abbiamo $\Delta U = 0$ ([Trasformazione Isoterma > \(1\)](#)). Inoltre si ha noto che $Q = \Delta S \cdot T_M$ ([Corollario 4 \(entropia secondo Clausius\)](#)) e poi $W = -Q = -\Delta S \cdot T_M$ ([Proposizione 2 \(proprietà della trasformazione isoterma\)](#)). Riassumendo, si ha

$$A \rightarrow B : \Delta U = 0, Q = \Delta S \cdot T_M, W = -\Delta S \cdot T_M$$

Nota: qui per il lavoro usiamo la convenzione per cui W è il lavoro esercitato sul gas

- ii. $B \rightarrow C$: qui invece si ha una *trasformazione adiabatica*. Allora $Q = 0$, da cui segue $\Delta U = -C_V \Delta T = W$. Riassumendo

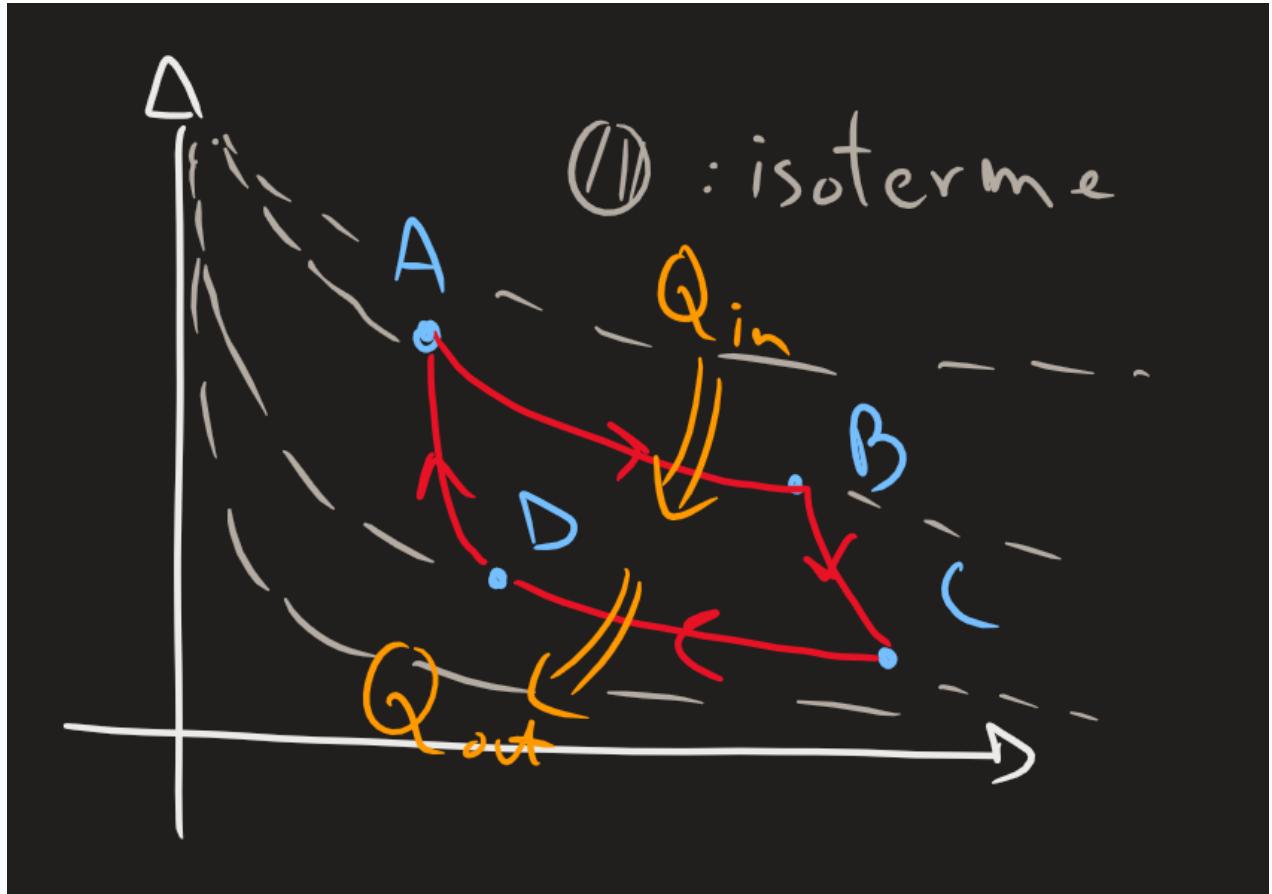
$$B \rightarrow C : \Delta U = -C_V \cdot \Delta T, Q = 0, W = -C_V \cdot \Delta T$$

- iii. & iv. ($C \rightarrow D, D \rightarrow A$): i calcoli sono completamente analoghi, solo al "contrario" e considerando T_m invece di T_M .

Riassumendo tutto abbiamo la tabella

| $(\cdot) \rightarrow (\cdot)$ | ΔU | Q | W |
|-------------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|
| $A \rightarrow B$ | 0 | $\Delta S \cdot T_M$ | $-\Delta S \cdot T_M$ |
| $B \rightarrow C$ | $C_V \cdot (-\Delta T)$ | 0 | $C_V \cdot (-\Delta T)$ |
| $C \rightarrow D$ | 0 | $-\Delta S \cdot T_m$ | $\Delta S \cdot T_m$ |
| $D \rightarrow A$ | $C_V \cdot \Delta T$ | 0 | $C_V \cdot \Delta T$ |

Adesso sommando la colonna del *calore* ho $Q = 0$ e $W = -\Delta S \Delta T$, ovvero $W = \Delta S \Delta T$ se consideriamo il *lavoro compiuto dal gas sull'ambiente*. In questo caso ho il *lavoro massimale* con nessun lavoro sprecato. ■



4. Proprietà del Ciclo di Carnot

Vediamo delle proprietà di questo ciclo

#Teorema

Teorema (del Carnot).

Si ha che, dato un *ciclo termodinamico del tipo Carnot* \mathcal{C} , ha il *rendimento* calcolato come

$$\eta_{\mathcal{C}} = 1 - \frac{T_m}{T_M} \ll 1$$

Inoltre *non* esiste nessun *ciclo termodinamico* che sia *più efficiente del ciclo di Carnot*. Ovvero,

$$\forall \Sigma : \text{ciclo termodinamico}, \quad \eta_{\Sigma} < \eta_{\mathcal{C}} \ll 1$$

Inoltre, il *ciclo di Carnot* è solamente una macchina idealizzata che non può essere realizzata.

#Dimostrazione

DIMOSTRAZIONE del Teorema 2 (del Carnot)

Giustifichiamo il primo enunciato (il secondo viene dal fatto che questo ciclo *massimizza* il

lavoro). Si tratta di *considerare i calcoli appena fatto* con l'approccio classico ((1)).

Prendiamo la definizione di efficienza,

$$\eta = 1 - \frac{Q_{\text{in}}}{Q_{\text{out}}}$$

Adesso, sapendo che $Q_{\text{in}} = Q_{AB} = \Delta S \cdot T_M$ e analogamente $Q_{\text{out}} = Q_{CD} = \Delta S \cdot T_m$ (consideriamo *solo* l'aspetto scalare! ovvero non consideriamo se è *entrante* o meno).

Allora

$$\eta = 1 - \frac{Q_{\text{in}}}{Q_{\text{out}}} = 1 - \frac{T_m}{T_M}$$

$\frac{T_m \Delta S}{T_M \Delta S}$

che è la tesi. Per quanto riguarda la minorazione significativa $\ll 1$, calcolare η con ciò che possono considerati "*valori estremi*" $T_m = -50^\circ\text{C}$ e $T_M = 350^\circ\text{C}$. ■

#Osservazione

Osservazione (il ciclo di Carnot è l'unica macchina reversibile).

Osserviamo che *una macchina termica è reversibile* se e solo se è *un ciclo di Carnot*.

Consideriamo un *ciclo termodinamico* qualsiasi, che *non sia di Carnot* (figura 4.1.)

i. Reversibile per il *gas*? Sì, può essere percorso al contrario.

ii. Reversibile per il *gas e ambiente*? No, perché con una variazione infinitesimale dT ho un *flusso spontaneo di calore* δQ che *non è reversibile*. Diventa reversibile *solo se* gli scambi sono a *temperatura costante*, dato che avrei $\Delta S = 0$. Infatti,

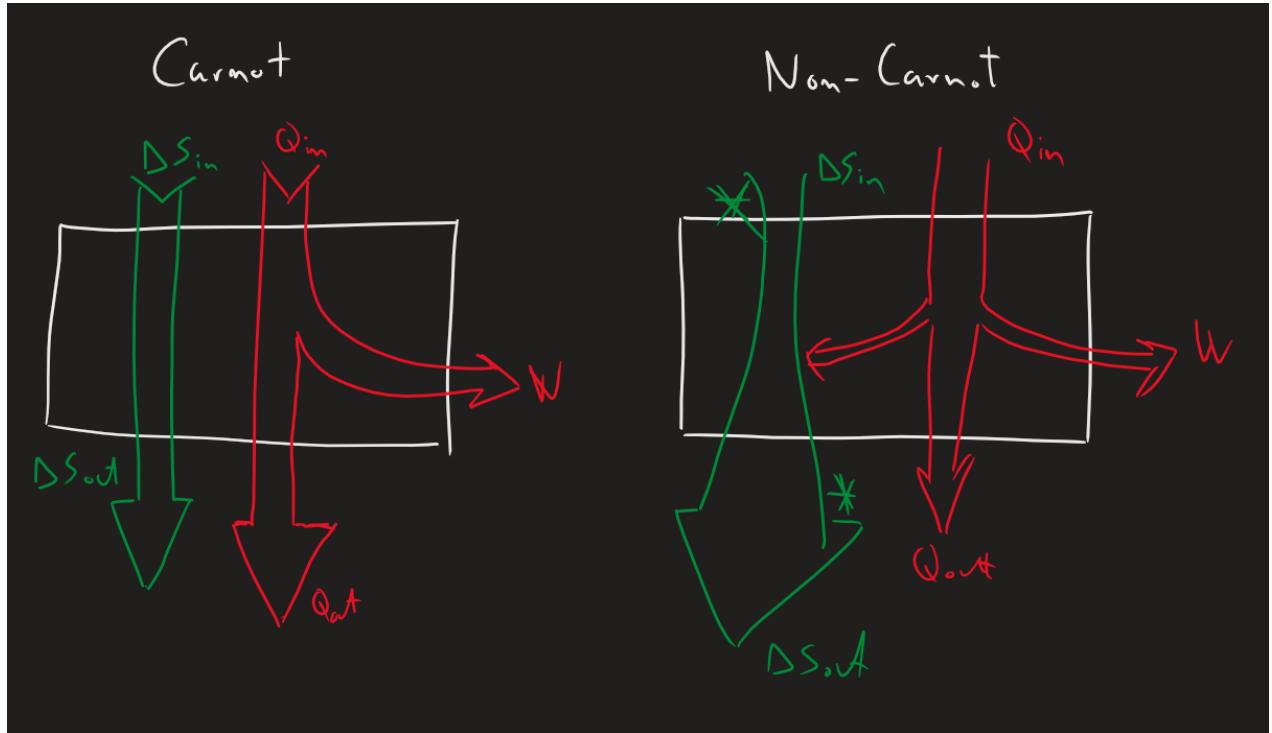
$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} - \frac{Q}{T_0} > 0$$

Conseguenza: la macchina di Carnot è completamente reversibile, dunque irrealizzabile.

#Osservazione

OSSERVAZIONE. (*Rappresenta grafica del ciclo di Carnot e non*)

Possiamo *rappresentare* il ciclo di Carnot col *diagramma del flusso*. In particolare abbiamo che ΔS *rimane costante* col ciclo di Carnot. Invece nelle *macchine reali* abbiamo che il flusso di entropia ΔS aumenta, e il *lavoro* W interviene per *gestire* questo aumento.



E3. Frigo e Pompa di Calore

Frigo e Pompa di Calore

Macchine termiche particolari: frigo e pompe di calore. Caratterizzazione. Rendimento per il frigo e per la pompa di calore. Rendimento massimo.

0. Voci correlate

- Ciclo di Carnot
- Introduzione alle Macchine Termiche

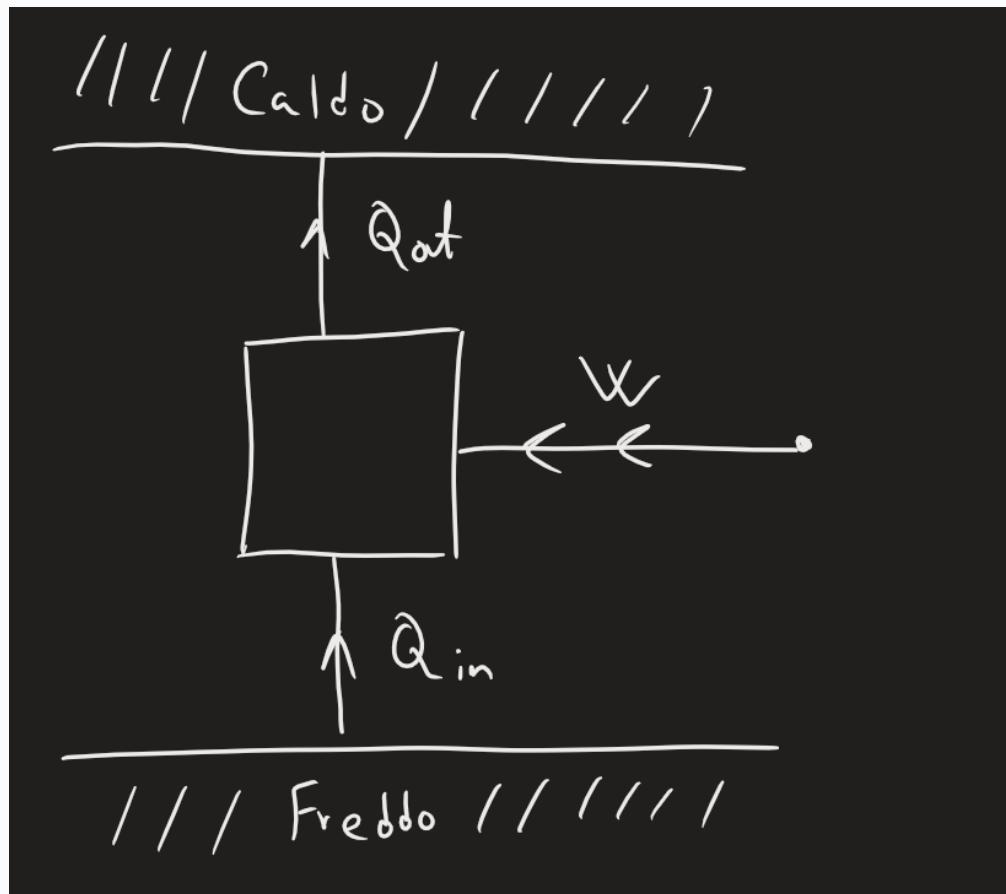
1. Definizione di Frigo e Pompa di Calore

#Definizione

Definizione (frigo e pompa di calore).

Si definisce un **frigo** o **pompa di calore** come **sistema termodinamico** che ha un **flusso di calore non-spontaneo**, ovvero del tipo $\delta Q < 0$ (corpo freddo a corpo caldo) e con **lavoro agente sul sistema** (ovvero **usa** il lavoro per spostare calore).

In particolare i **frigoriferi** hanno l'obiettivo di abbassare T_m , le **pompe di calore** di alzare T_M .



Di solito le **pompe di calore** sono più efficienti. Inoltre, per il secondo principio della termodinamica, è necessario che $W > 0$ per far avvenire il **flusso di calore non-spontaneo**.

2. Rendimento dei Frighi o Pompe di Calore

Come per il **rendimento delle macchine termiche**, vogliamo dare una definizione per quantificare il rapporto "**cost/benefit**".

#Definizione

Definizione (rendimento per frighi o pompe di calore).

Si definisce il **rendimento per il frigo** come

$$K_F = \frac{Q_{\text{in}}}{W}$$

Invece per la **pompa di calore** è

$$K_{PC} = \frac{Q_{\text{out}}}{W}$$

Un buon valore per K_{PC} è 3.

#Teorema

Teorema (massimo rendimento per frighi o pompe di calore).

Supponendo T_M e T_m i picchi di temperatura massima e minima, si ha che

$$K_F = \frac{T_m}{T_M - T_m}$$

e

$$T_{PC} = \frac{T_M}{T_M - T_m}$$

#Dimostrazione

DIMOSTRAZIONE del Teorema 3 (massimo rendimento per frighi o pompe di calore)

Si tratta di usare [cicli di Carnot](#) (Teorema 2 (del Carnot)). ■

E4. Altre Macchine Termiche

Macchine Termiche Miste

Alcune macchine termodinamiche pratiche. Motore di Otto, di Stirling, di Diesel e di Rankine. (pagina [rushata](#))

0. Voci correlate

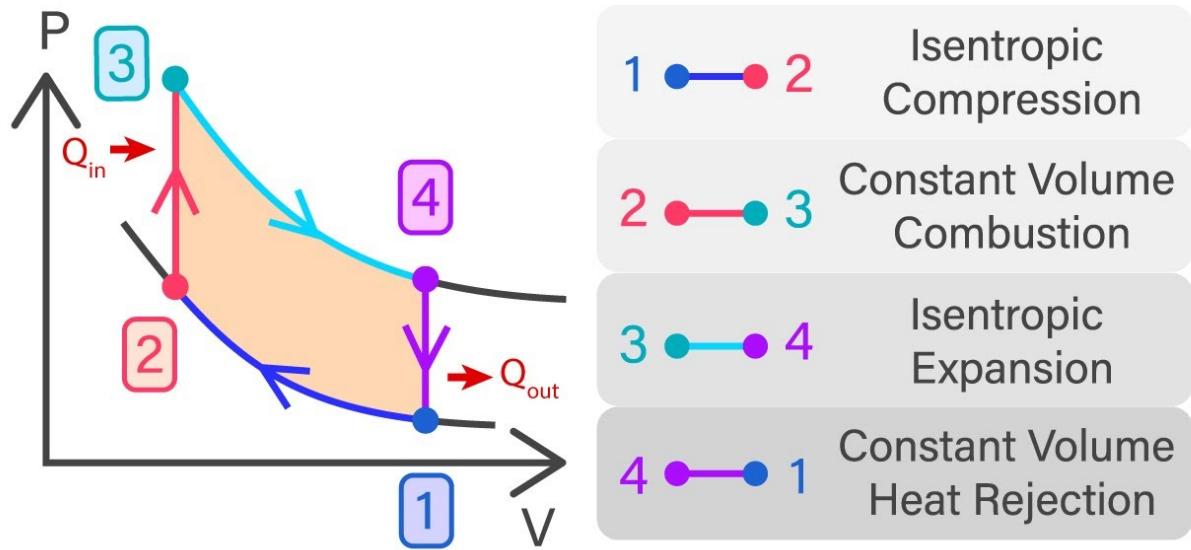
- [Macchine Termiche Miste](#)
-

⚠ Nota - Pagina abbozzata

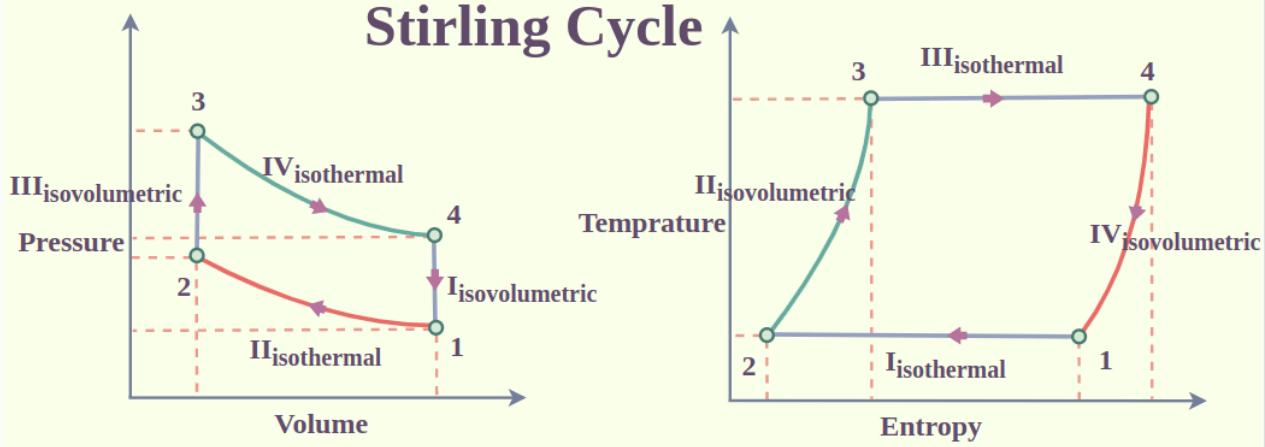
Questa pagina è stata scritta con fretta, dato che questo è un argomento accessorio, ed è utile giusto per farci un'idea generale dei motori / cicli termodinamici.

1. Elenco

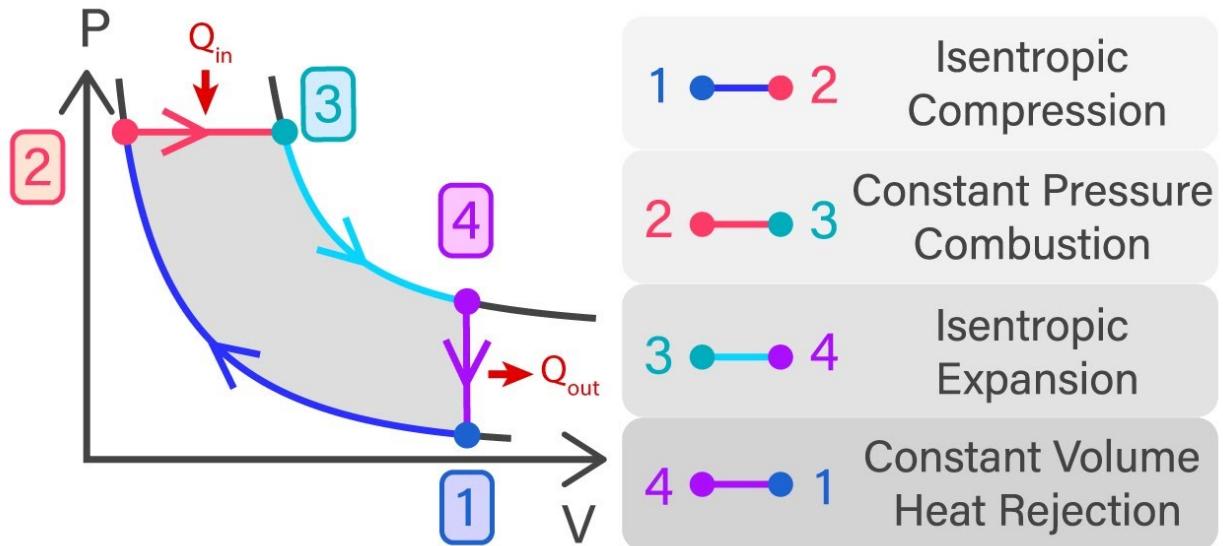
IDEAL OTTO CYCLE



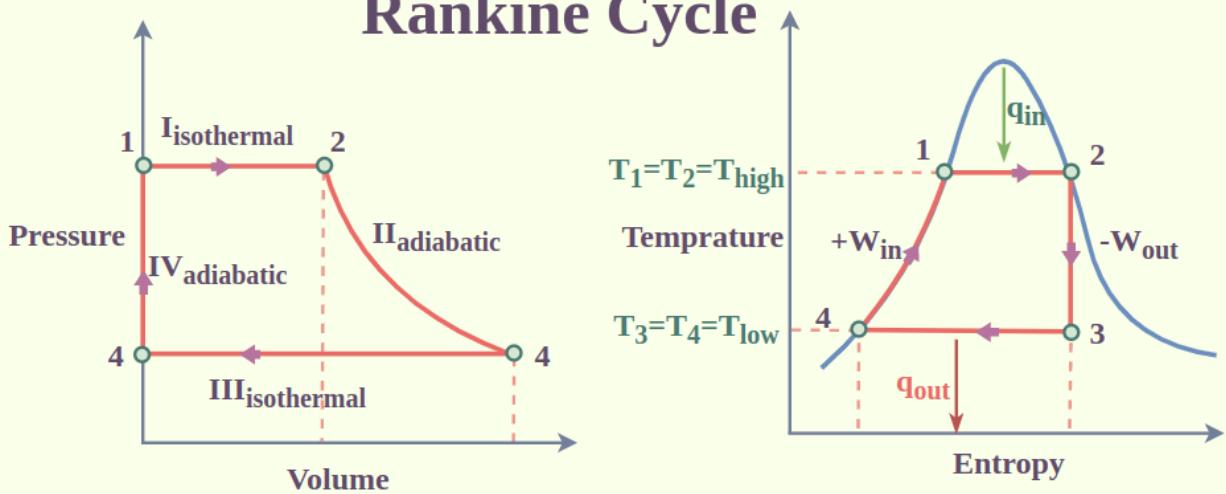
P-V and T-S Diagram of
Stirling Cycle



IDEAL DIESEL CYCLE



P-V and T-S Diagram of Rankine Cycle



Errore: 1→2, 4→4 sono isobare, non isotermi.

F. FASI DELLA MATERIA

F1. Generalità sulle fasi della materia

Fasi della Materia

Generalità sulle fasi di materia: gas, liquido e solido.

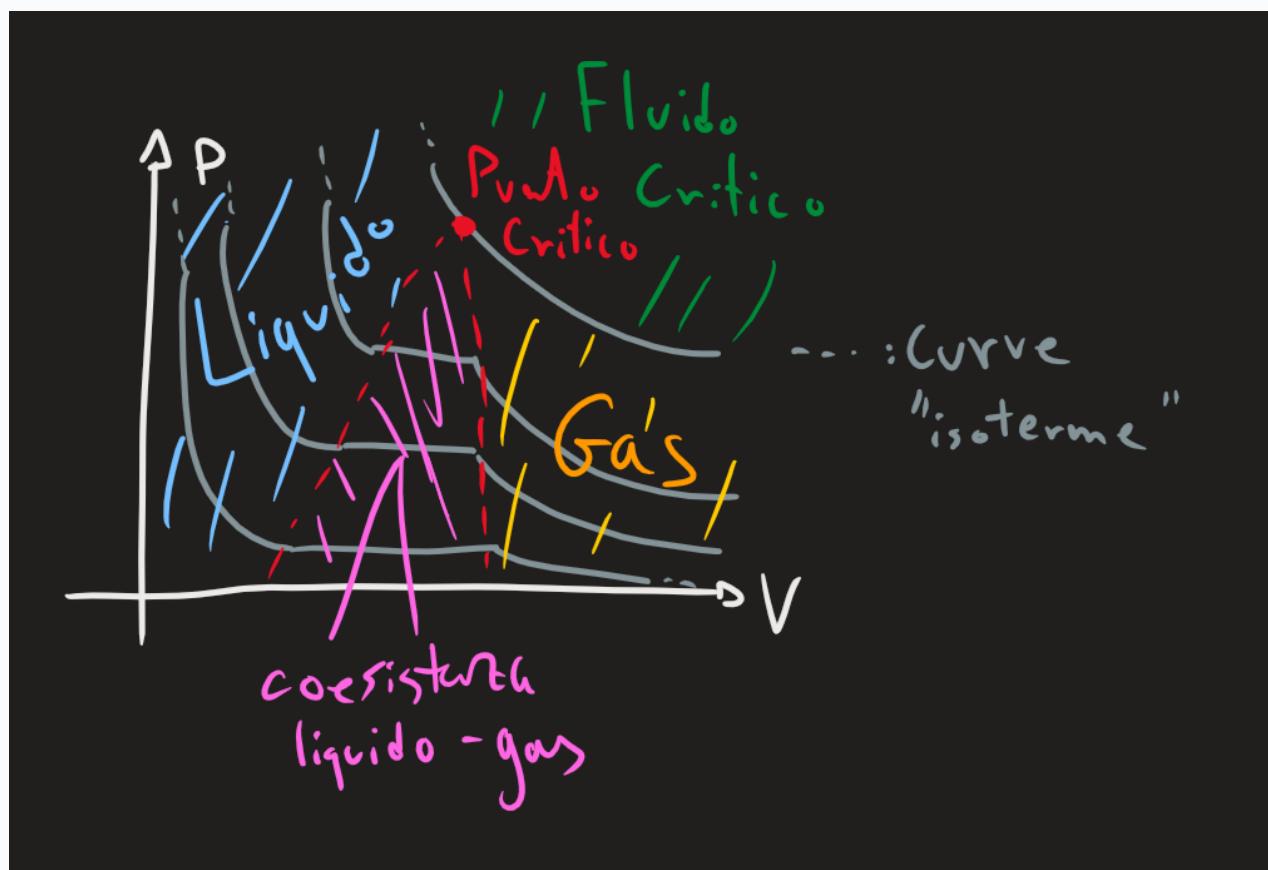
1. Generalità sulle Fasi della Materia

Vediamo delle nozioni elementari sulle *fasi della materia*, ovvero sulla *descrizione dell'interazione tra le molecole*. In particolare le vedremo in *termini della termodinamica*.

1. **GAS.** La fase dove vi è un "massimo grado di libertà" per le molecole, abbiamo lo *stato gassoso*, dove le molecole sono libere di muoversi come pare a loro. In particolare abbiamo che la *distanza tra le molecole* è *significativamente più grande* della *dimensione delle molecole*.
2. **LIQUIDO.** Qui invece abbiamo le *molecole* sono legate tra di loro (in particolare da forze attrattive e repulsive: abbiamo delle specie di oscillazioni), ma non hanno nessun *vincolo di forma*. Ovvero, ponendo un liquido in un contenitore, abbiamo che il liquido assumerà la forma del contenitore stesso. In questo caso la *distanza tra le molecole* sono all'incirca quanto grandi come la *dimensione delle molecole*.
3. **SOLIDO.** Come ultima fase si ha che le *molecole* sono *completamente vincolate*, bloccate. Come nei liquidi, la *distanza intramolecolare* è all'incirca quello delle *molecole*.

ENTROPIA. Notiamo che l'*entropia* ΔS (Definizione 1 (entropia secondo Boltzmann)) parte dal *minimo* con i *solidi*, poi aumenta per avere la *massima libertà* con i *gas*. Per compiere un salto tra le fasi, si ha un *grande salto di entropia*, che viene effettuata col *calore latente*.

CONSEGUENZE. Quindi, al contrario dei *gas ideali*, abbiamo il seguente *diagramma PV* per un "*gas reale*" che può trasformarsi con le fasi.



In particolare abbiamo un *punto critico* che delinea la curva che separa lo stato

supercritico dal *gassoso o fluido*. Vedremo bene il significato di questo col *diagramma di fase*.

F2. Diagramma di Fase

Diagramma di Fase

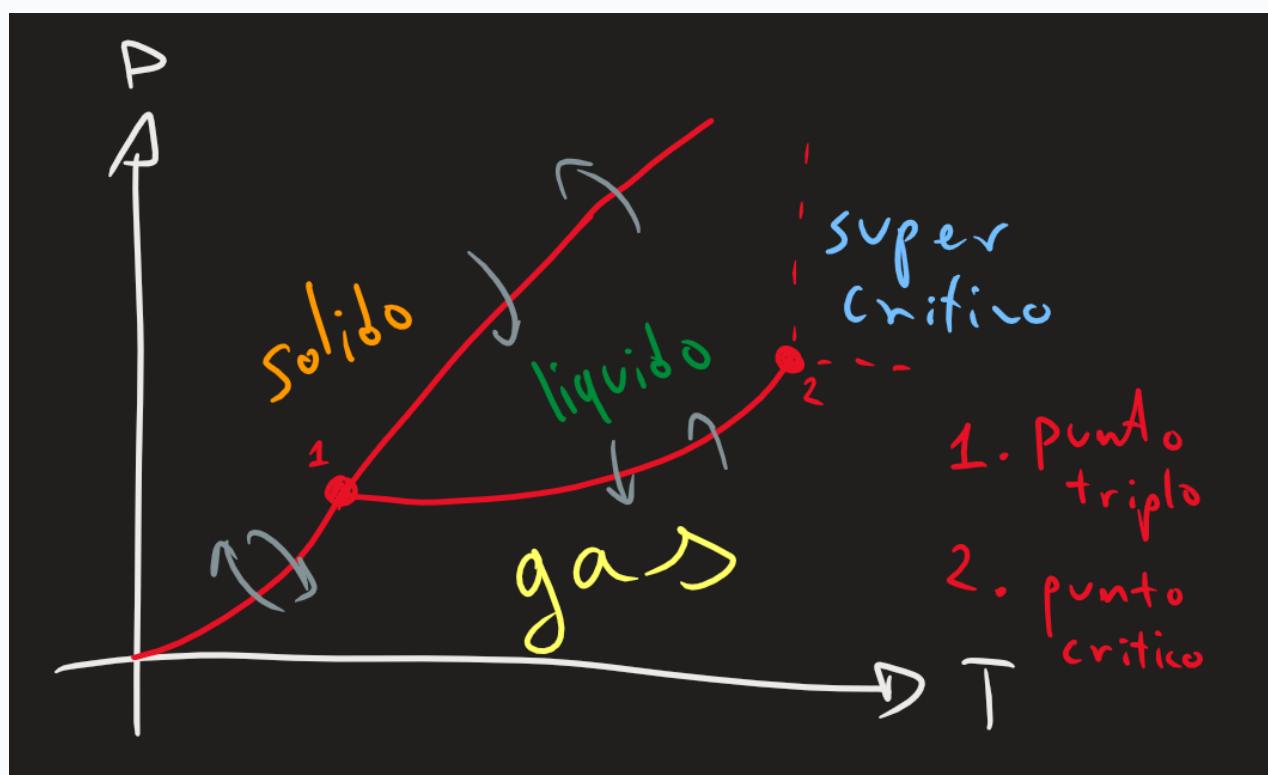
Diagramma di fase: generalità ed esempio dell'acqua

0. Voci correlate

- Fasi della Materia

1. Struttura Generale di Diagramma di Fase

Con le *fasi della materia* (Fasi della Materia) abbiamo visto che un "gas reale" presenta delle curve più particolari. Adesso prendiamo questo diagramma *PV* e lo immaginiamo come un *grafico tridimensionale PV-T*, e cambiamo la direzione con cui guardiamo questo grafico, focalizzandoci sul piano *PT*. Ciò che otteniamo è proprio il *diagramma di fase*, che descrive le *condizioni di pressione e temperatura* per ottenere certe fasi della materia.

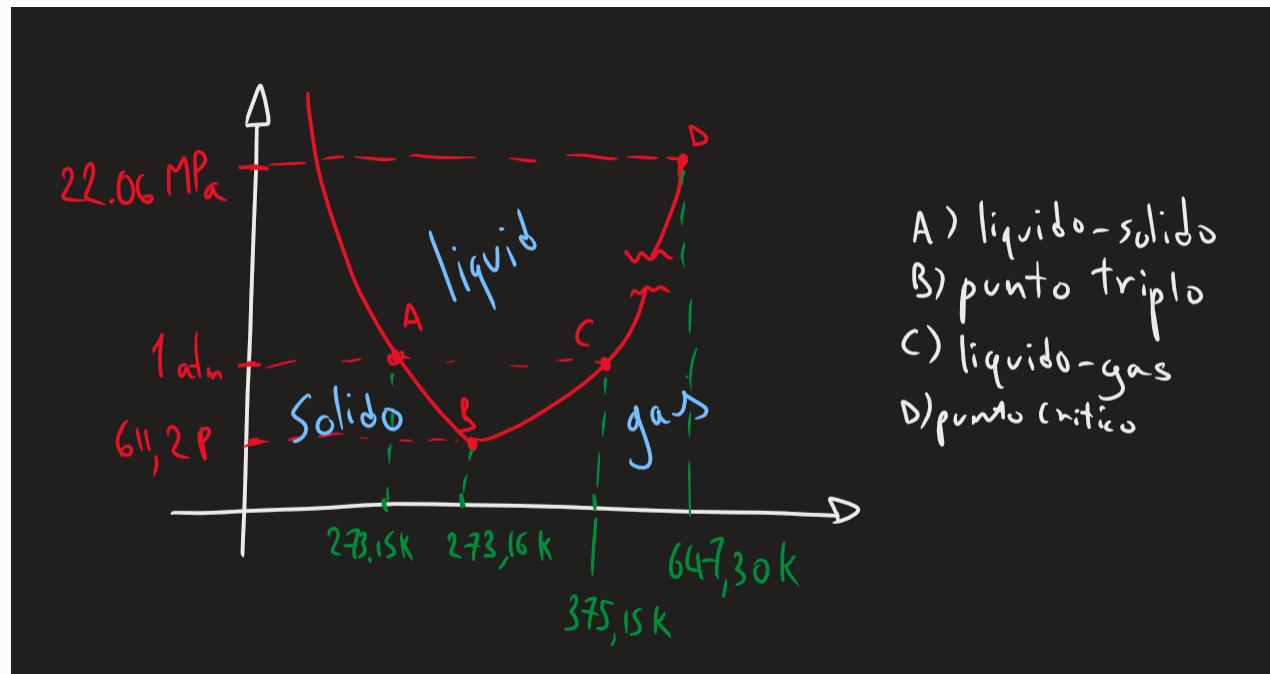


In particolare abbiamo:

- *Punto triplo*: coesistenza di tutte e tre le fasi della materia
- *Punto critico*: quando abbiamo un *fluido critico*
- *Brinamento/sublimazione*: passaggio di stato a *gas→solido* (viceversa)
- *Condensazione/evaporazione*: *gas→liquido* (viceversa)
- *Solidificazione/fisione*: *liquido→solido* (viceversa)

2. Esempio Particolare di Diagramma PT

Prendiamo il *diagramma di fase dell'acqua*, che presenta una *disposizione particolare*.



Notiamo che questa sostanza presenta un *comportamento particolare*: nel passaggio da *liquido a solido* ho una *pendenza negativa*. Infatti, abbiamo che la *densità del ghiaccio* è minore della *densità dell'acqua*: comprimendo il ghiaccio, ho una fusione.

F3. Calore Latente

Calore Latente

Definizione di Calore Latente relativo ad un passaggio di stato.

0. Voci correlate

- Fasi della Materia

1. Calore Latente

#Osservazione

Osservazione (preliminare).

Come visto in [Fasi della Materia](#), abbiamo la seguente catena delle diseguaglianze per l'entropia degli stati di un materiale:

$$S_{\text{solido}} < S_{\text{liquido}} < S_{\text{gas}}$$

Allora per effettuare un [passaggio di transizione della fase di materia](#) vi è necessaria un [salto di entropia](#) dS , che viene espressa in [calore](#) come

$$\delta Q = T dS$$

Passando al [discreto](#), abbiamo la definizione di calore latente.

#Definizione

Definizione (calore latente).

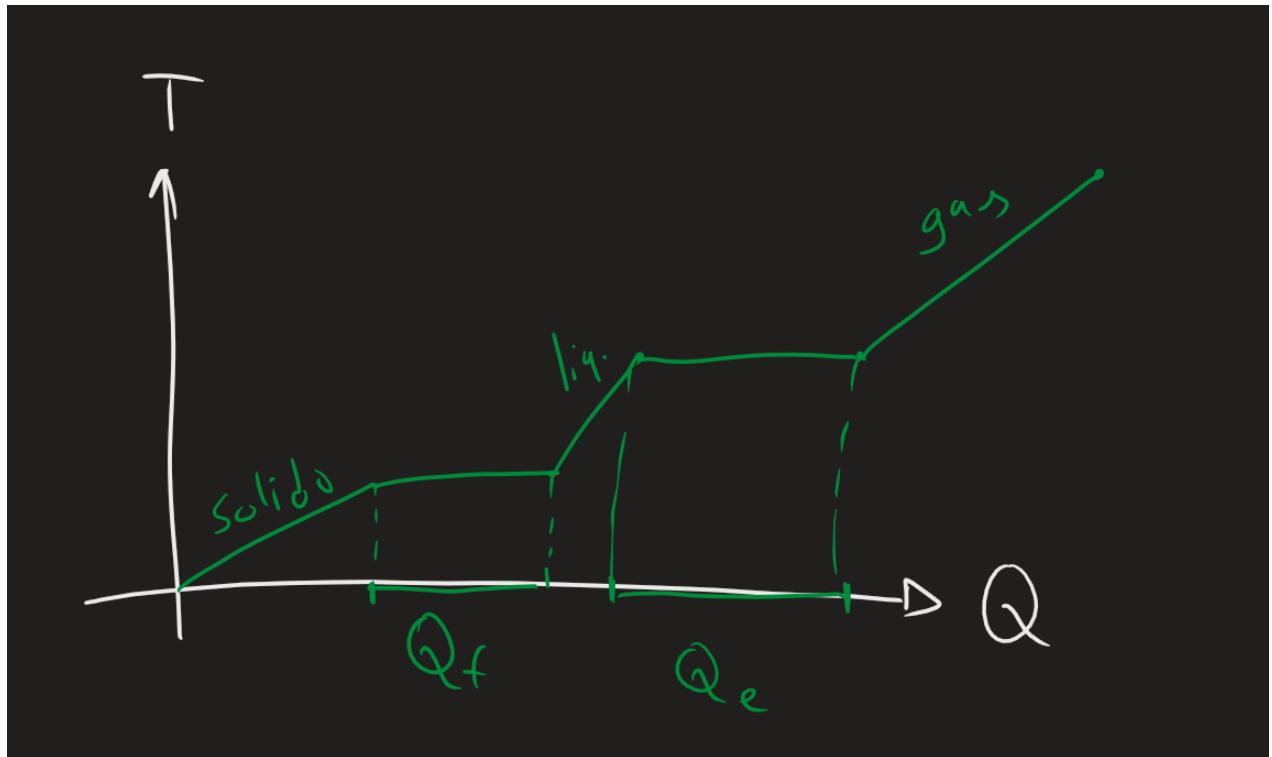
Si definisce il [calore latente](#) come il [scambio di calore, necessario per effettuare il necessario salto di entropia](#) per [cambiare fase di materia](#).

$$Q_{\text{latente}} = T \Delta S_{\text{salto}}$$

Ad esempio, per la [fusione](#) ho

$$Q_{\text{latente, fusione}} = T_{\text{fusione}} \Delta S_{\text{solido} \rightarrow \text{liquido}}$$

L'idea è quella di [prendere il grafico TQ](#) (fissando la pressione P) e di considerare il calore latente Q come la misura del segmento in cui la [temperatura rimane costante](#).



Normalizzando tutto per la *massa molare*, ottengo il *calore latente specifico*

#Definizione

Definizione (calore latente specifico).

Si definisce il *calore latente specifico* come il *calore latente* normalizzato per la *quantità di materia*, espressa in moli.

$$L = T_{\text{transizione}} \cdot \frac{\Delta S}{n} = \frac{Q_{\text{latente}}}{n}$$

Sostituendo $n \rightarrow m$ si ha il *calore specifico per massa*.

F4. Legge di Clausius-Clapeyron

Legge di Clausius-Clapeyron

Formula per calcolare la pendenza della pressione al variare della temperatura per una materia in uno stato di coesistenza.

0. Voci correlate

- Fasi della Materia
- Diagramma di Fase

1. Legge di Clausius Clapeyron

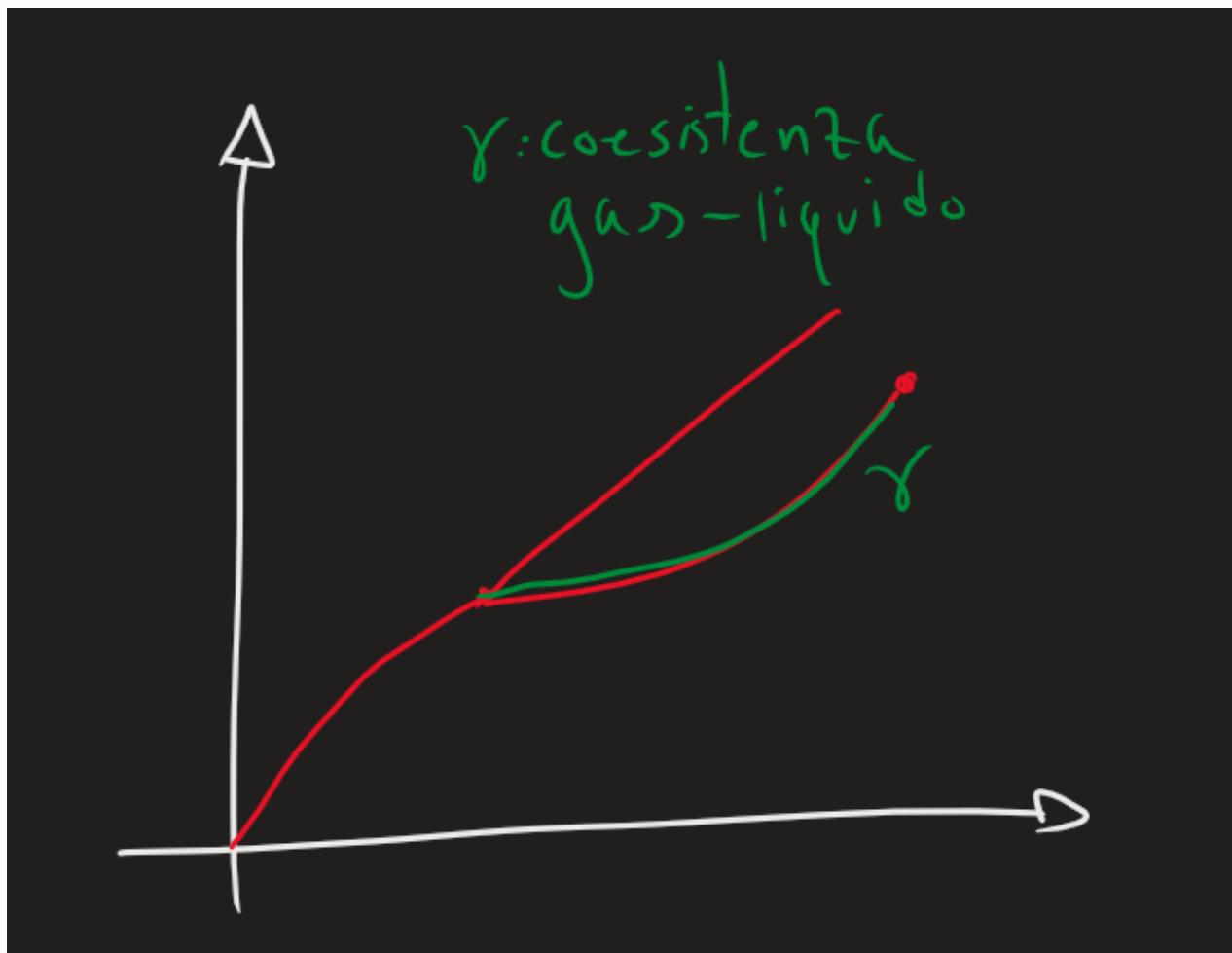
#Teorema

Teorema (legge di Clausius-Clapeyron).

Supponiamo che una *sostanza* si trovi lungo la *retta di equilibrio*, di *coesistenza*, per due fasi della materia (*figura 1.1.*). Allora si ha che la sua variazione (pendenza) dP/dT è uguale a

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{Q_{\text{latente}}}{T\Delta V}$$

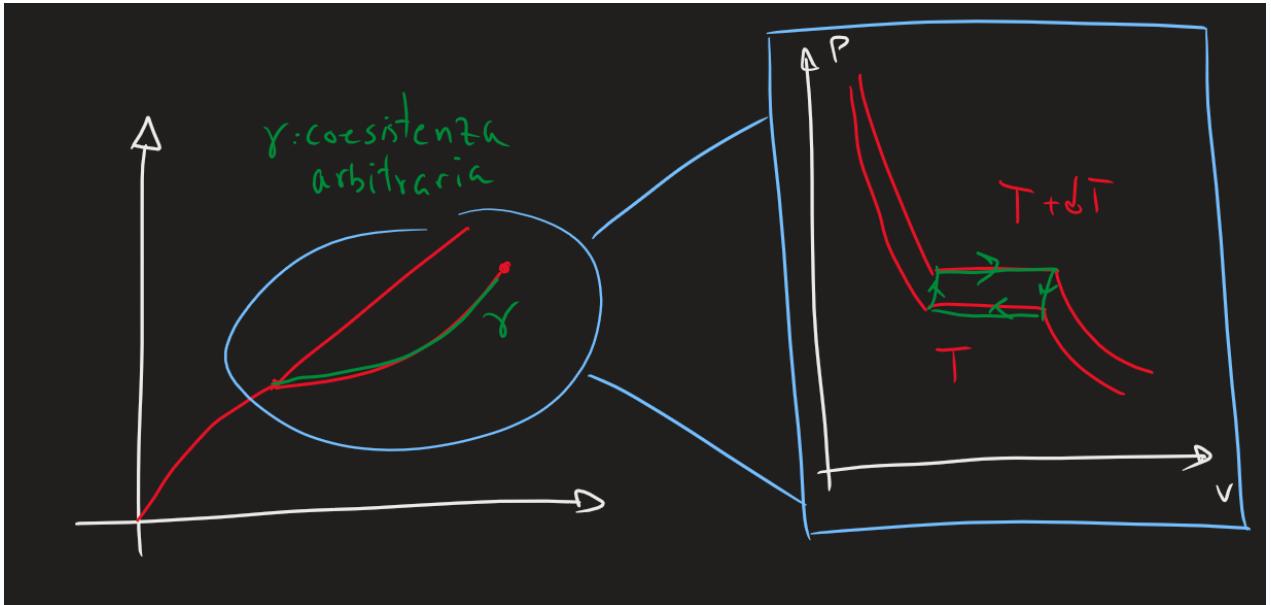
FIGURA 1.1. (*Situazione*)



#Dimostrazione

DIMOSTRAZIONE del Teorema 1 (legge di Clausius-Clapeyron)

Concentriamoci sul *piano PV* del diagramma di fase. Ovvero mi trovo in un *ciclo termodinamico*, intrappolato tra *due curve isotermi*, un'*espansione e compressione isobara*, con un'alzamento infinitesimo della temperatura dT .



Dunque per il *primo principio della termodinamica* ho

$$dU = T \, dS - P \, dV$$

Dato che sono in un ciclo termodinamico, l'integrale curvilineo $\oint dU = 0$ è nullo. Allora segue l'uguaglianza

$$Q = \oint T \, dS = \oint P \, dV = W$$

Dato che ho solo *due trasformazioni isotermi e isobare*, il calcolo del calore Q e W diventano facili da svolgere. Segue l'uguaglianza

$$\begin{aligned} T\Delta S - (T + dT)\Delta S &= P\Delta V - (P + dP)\Delta V \\ dT\Delta S &= dP\Delta V \\ \frac{dP}{dT} &= \frac{\Delta S}{\Delta V} \blacksquare \end{aligned}$$

G. TRASMISSIONE DEL CALORE

G1. Generalità sulla trasmissione del calore

Mezzi di Trasmissione del Calore

Generalità sui mezzi di trasmissione del calore: convezione, conduzione termica e irraggiamento.

0. Voci correlate

- Definizione di Calore e Lavoro Termodinamico

1. Generalità sulla convezione, conduzione e irraggiamento

Sappiamo che nella termodinamica c'è un **flusso spontaneo** di calore tra due corpi. Ma **come** viene trasmesso questo calore? A seconda della **fase di materia**, abbiamo casi diversi.

1. **CONVEZIONE.** Accade con i **fluidi e gas**, quando il **gas caldo** tende a salire (dato che di solito hanno una densità più bassa), fino a raggiungere il "**tetto**", poi per condensarsi in liquido e scendere. Non vedremo
2. **CONDUZIONE.** Accade in particolare con i **corpi**, dove ho **gradienti di temperatura**.
3. **IRRAGGIAMENTO.** Tra **gas**, una conseguenza particolare di **campi elettromagnetici** (ovvero il calore viene "**trasmesso a distanza con i raggi**").

G2. Conduzione termica

Conduzione Termica

Conduzione termica. Modello tipico: definizione di tasso d'incremento del calore sul tempo, flusso di calore.

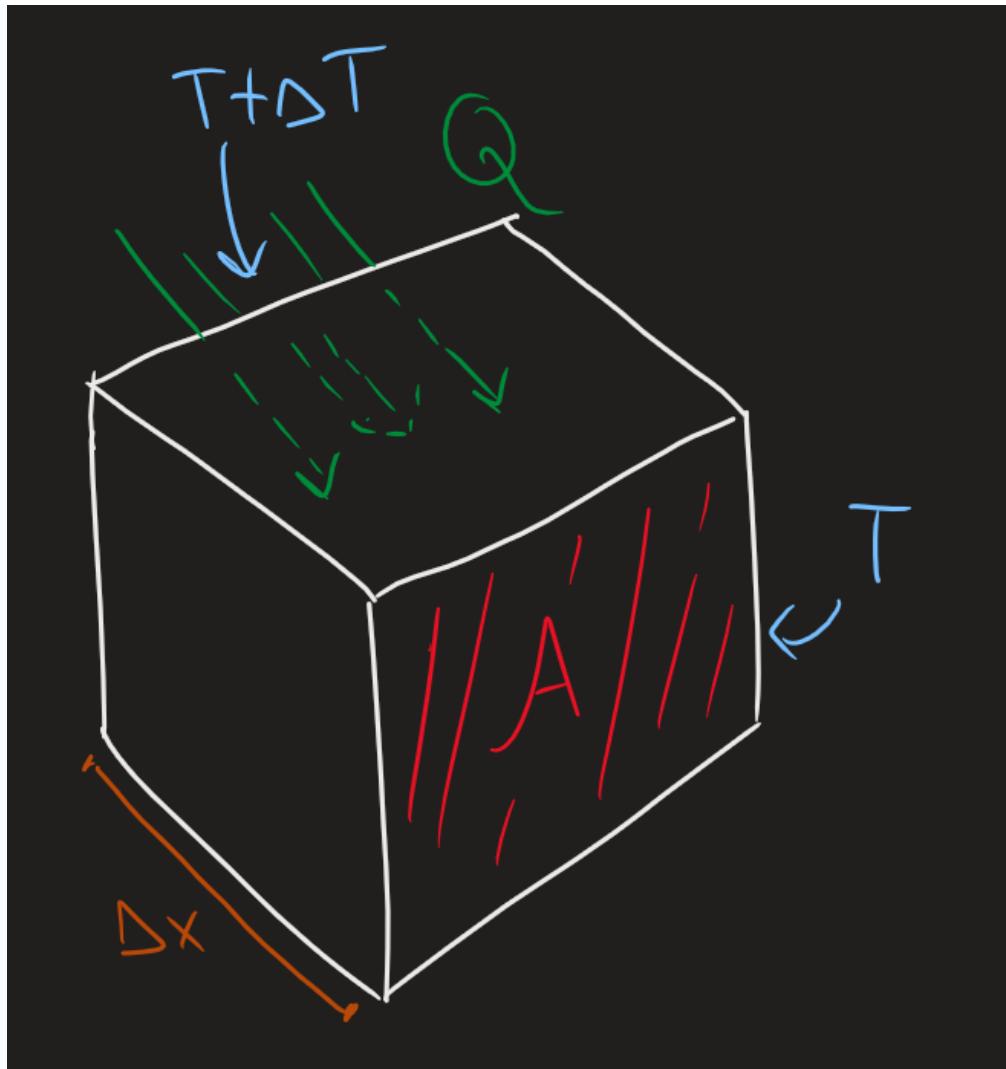
0. Voci correlate

- Mezzi di Trasmissione del Calore

1. Modello Tipico

MODELLO. (*Conduzione termica*)

Supponiamo che un **pezzo di materia** (in particolare un blocco con area comune A e "spessore" Δx), da un lato avente temperatura T e dall'altro il gradiente di temperatura $T + \Delta T$.



i. Rapporto incrementare del calore sul tempo

Vogliamo quantificare la quantità del "rate" calore/tempo (ovvero, "quanto calore esce da A all'unità del tempo?"). Per dare una risposta ci basiamo su un ragionamento qualitativo-intuitivo.

Sicuramente sappiamo che questa quantità è *proporzionale* all'area A : infatti, più grande è la superficie, più il calore si distribuisce.

Dopodiché è *inversamente proporzionale* allo spessore Δx : così il calore ha "più percorso" da svolgere con l'aumentare di Δx .

Infine, è *proporzionale* al gradiente di temperatura ΔT : più è grande lo scarto di temperatura, più velocemente si propaga. Introducendo un *coefficiente di proporzionalità*, ho la formula finale

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dT} = -kA \frac{\partial T}{\partial x}$$

Si ha che k si misura in $[W]/([m \cdot K])$ o in $[W]/([m] \cdot [{}^\circ C])$.

ii. Flusso di calore

Normalizzando la quantità appena data sull'area, ottengo il *flusso di calore*

$$J = \frac{\dot{Q}}{A}$$

In particolare, questo è un vettore

$$\vec{J} = -k\nabla T$$

e prendendo la sua componente x , otteniamo

$$J_x = -k \frac{\partial T}{\partial x}$$

iii. Resistenza termica

Definiamo la **resistenza termica** come il **coefficiente** che forma il rapporto

$$R = \frac{\Delta x}{k}$$

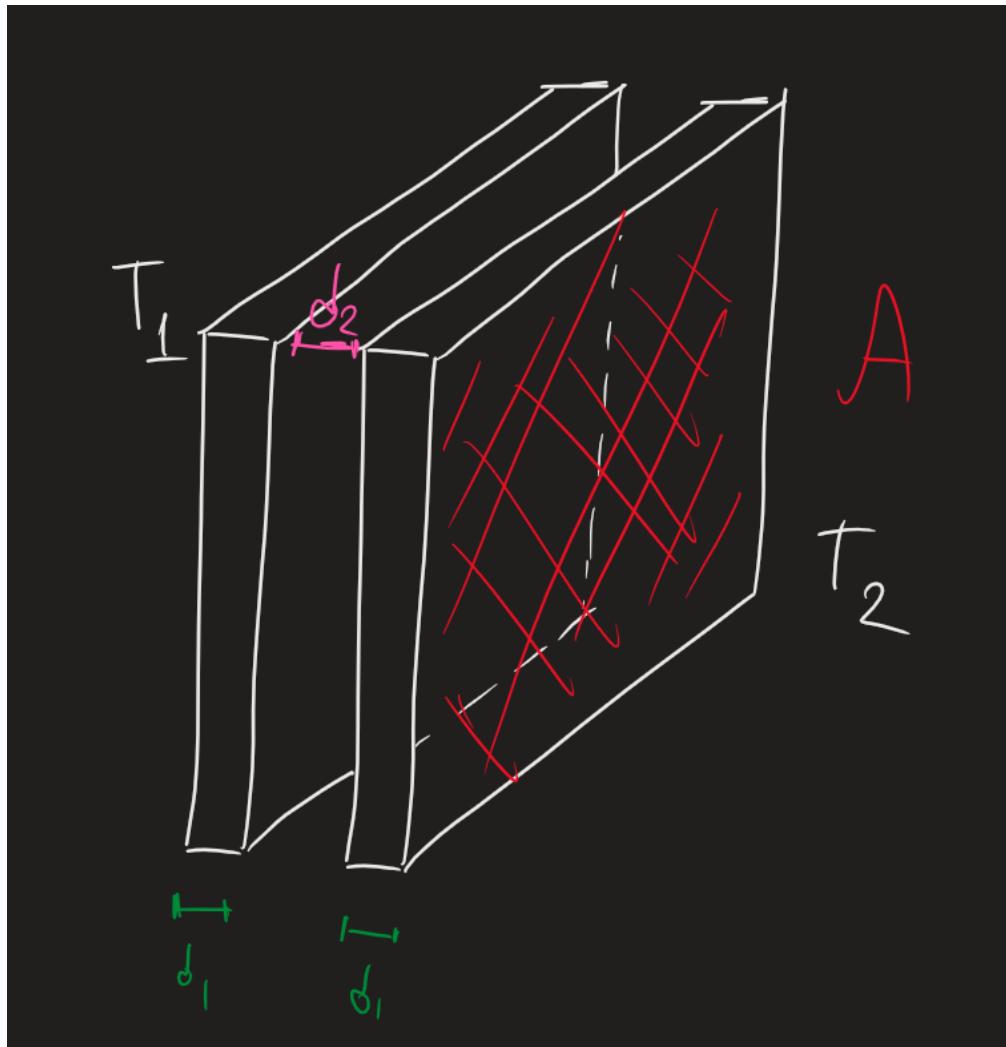
questo sarà utile per gli esercizi.

2. Esempi Specifici

#Esempio

ESEMPIO. (Vetro a doppia lastra)

Supponiamo di avere una **finestra** a doppia lastra, di area A e con spessori d_1 . Vi è uno spazio di d_2 tra le lastre. Inoltre sia k_1 il coefficiente delle lastre e k_2 quello del materiale tra le lastre (tipo aria). Supponendo nota la variazione delle temperature $\Delta T_{1,2} = T_2 - T_1$, calcolare la variazione \dot{Q} .



Notiamo prima di tutto che non *conosciamo* la temperatura tra le *lastre* (che chiameremo T_A, T_B) e \dot{Q} . Nessun problema! Supponiamo che il *sistema* sia in equilibrio *termico*, ovvero tutte le variazioni istantanee \dot{Q} sono le stesse. Allora abbiamo il sistema

$$\dot{Q} = \begin{cases} k_1 A \frac{\Delta T_{1,A}}{d_1} \\ k_2 A \frac{\Delta T_{A,B}}{d_2} \\ k_1 A \frac{\Delta T_{B,2}}{d_1} \end{cases}$$

Isolando per le ΔT ottengo il sistema di equazioni

$$\begin{cases} T_A - T_1 = \frac{\dot{Q}}{A} \frac{d_1}{k_1} \\ T_B - T_A = \frac{\dot{Q}}{A} \frac{d_2}{k_2} \\ T_2 - T_B = \frac{\dot{Q}}{A} \frac{d_1}{k_1} \end{cases}$$

Sommendo tutte le equazioni del sistema, ottengo qualcosa di noto:

$$T_2 - T_1 = \frac{\dot{Q}}{A} \left(\frac{d_1}{k_1} + \frac{d_2}{k_2} + \frac{d_1}{k_1} \right)$$

Posso definire la *resistenza termica* come $R = \Delta x/k$, ottenendo

$$T_2 - T_1 = \frac{\dot{Q}}{A} (R_1 + R_2 + R_1)$$

Ovvero abbiamo la risposta finale

$$\dot{Q} = \frac{A(T_2 - T_1)}{R_1 + R_2 + R_1}$$

Generalizzando su resistenze arbitrarie (quindi le lastre possono essere di materiale diversi) ho

$$\boxed{\dot{Q} = \frac{A\Delta T}{\sum_i R_i}}$$

#Osservazione

Osservazione (analogia con l'elettrotecnica).

Prendendo il *flusso di calore* J (ovvero dividendo per A), otteniamo la formula

$$J = \frac{\Delta T}{R_{\Sigma}}$$

Questa formula è *molto simile* alla *legge di Ohm* per le resistenze, ovvero

$$I = \frac{V}{R}$$

Dove V è il *potenziale* (o meglio, *differenza di potenziale*), R la resistenza elettrica e I l'intensità.

G3. Irraggiamento

Irraggiamento

L'irraggiamento: modello tipico (il corpo nero). Distribuzione di Planck: legge di Wien, legge di Stefan-Boltzmann. Esempio tipico: bilancio energetico tra corpi. Esempi: corpo

umano, irraggiamento solare, temperatura media della terra dovuta all'irraggiamento solare.

0. Voci correlate

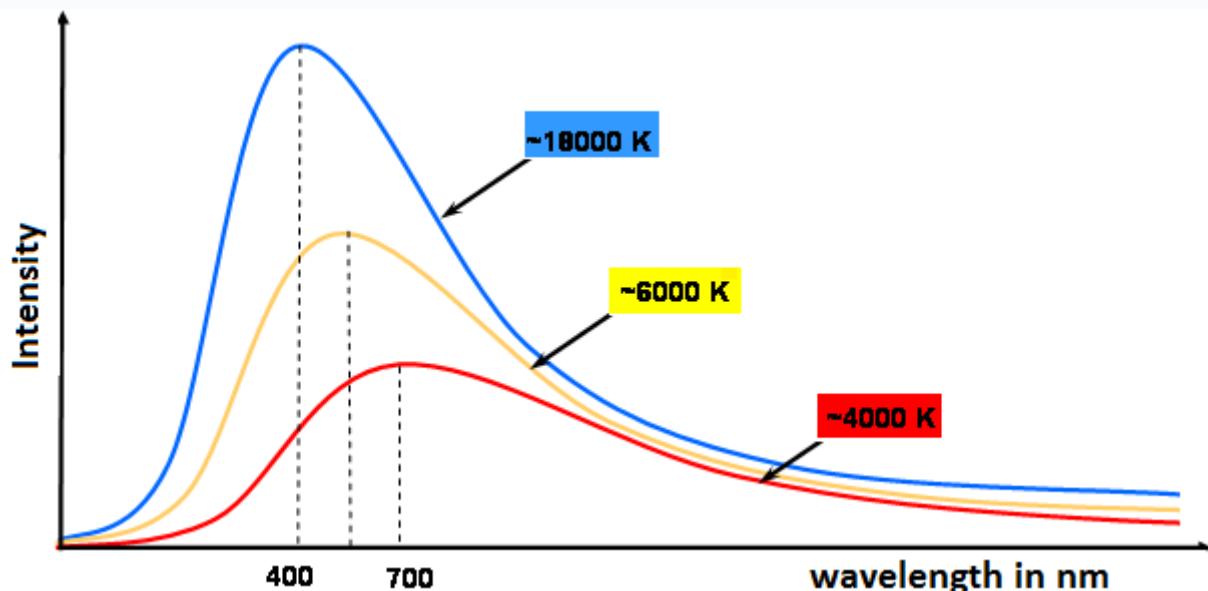
- Mezzi di Trasmissione del Calore

1. Fisica del Corpo Nero

MODELLO. (*Il corpo nero*)

Per parlare di *irraggiamento*, supponiamo di avere un *corpo* che è in grado di *assorbire ed emettere* tutte le frequenze della luce. Questa caratteristica è *quantitativamente* descritta dalla *distribuzione di Planck*, che associa la *frequenza dell'onda* con l'*energia eletromagnetica*.

$$\phi(\nu) = \frac{2\pi h\nu^3}{c^3} \left(e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \right)^{-1}$$



Enunciamo una serie di *caratteristiche qualitative della distribuzione di Planck*.

#Teorema

Teorema (di Wien, di Stefan-Boltzmann).

Sia data $\phi(\nu)$ la *distribuzione di Planck*. Allora:

i. *Legge di Wien*

Il massimo ν_{\max} è raggiunto in

$$\boxed{\nu_{\max}} \simeq 2.82 \cdot \frac{k_B T}{h} = \boxed{5.87 \cdot 10^{10} \cdot T}$$

ii. Legge di Stefan-Boltzmann

Il flusso del raggiamento è calcolato come

$$\Phi = \sigma T^4$$

con $\sigma \simeq 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K}^4)$ la **costante di Stefan**.

In particolare, per ottenere \dot{Q} , si moltiplica il flusso per la superficie:

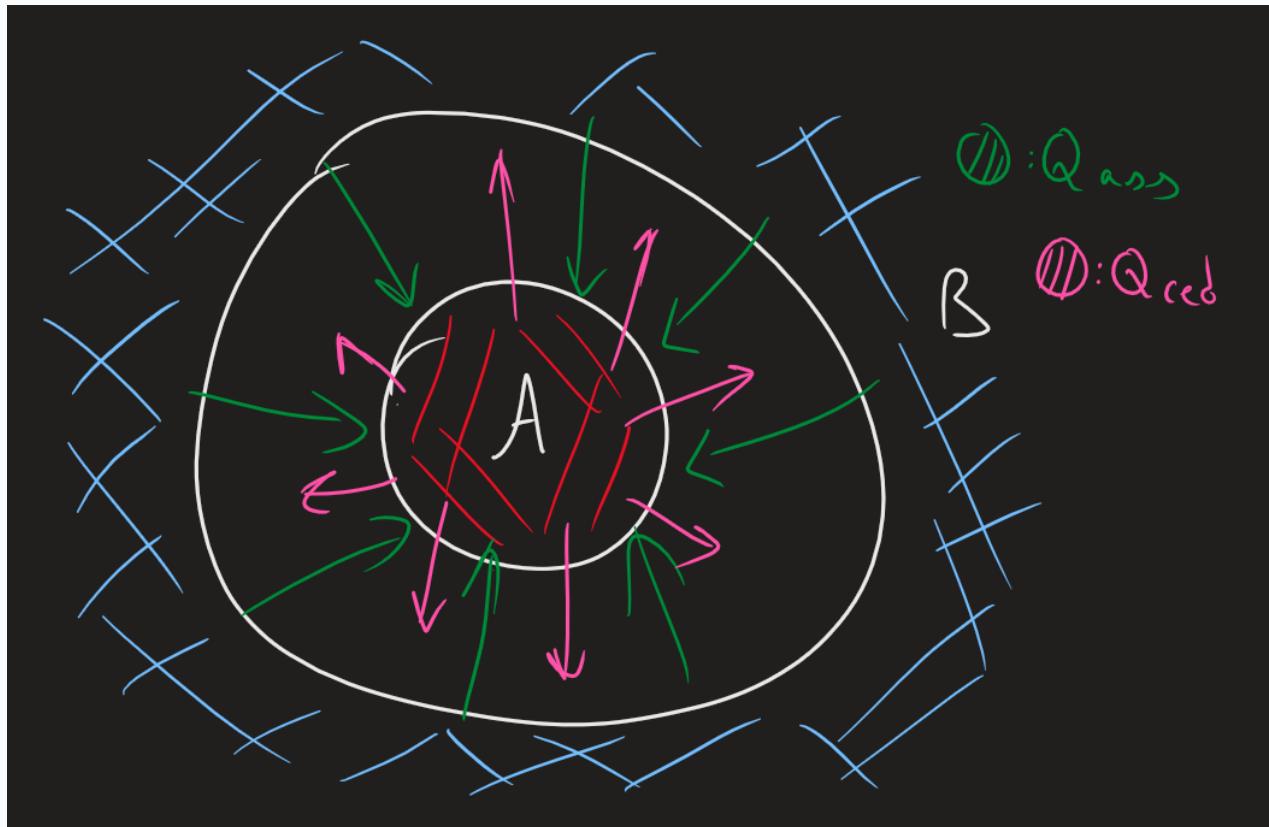
$$\dot{Q} = \Phi \cdot S = \sigma T^4 S$$

2. Bilancio Energetico

#Esempio

ESEMPIO. (Bilancio Energetico)

Supponiamo di avere due **corpi**, A e B tali che il **corpo A** sia "incluso" nel **corpo B** (ovvero $A \subset B$), con temperature T_A, T_B .



Vogliamo calcolare il **calore netto trasmesso al corpo A sul tempo \dot{Q}_{NET}** . Partendo da ciò che conosciamo, abbiamo:

$$\begin{aligned}\dot{Q}_{\text{ass}} &= S_A \sigma T_A^4 \\ \dot{Q}_{\text{ced}} &= -S_A \sigma T_B^4\end{aligned}$$

Allora il **calore netto** è la loro semplice somma (o sottrazione), che è

$$\dot{Q}_{A, \text{NET}} = S_A \sigma (T_A^4 - T_B^4)$$

H. ESERCIZI

Esercizi sulla Termodinamica

Esercizi sulla termodinamica.

1. Trasformazioni Termodinamiche

#Esercizio

Esercizio.

Una bolla d'acqua di volume $V = 20 \text{ cm}^3$ si trova nel fondo di un lago, a temperatura $T = 4.0 \text{ }^\circ\text{C}$. Quando la bolla d'acqua sale in superficie a $T \rightarrow T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dire la variazione del volume della bolla d'acqua

#Esercizio

Esercizio.

Supponiamo che in una bottiglia di Champagne si ha la pressione sul tappo di $P_0 = 5 \text{ atm}$ con temperatura $T_0 = 5.00 \text{ }^\circ\text{C}$. Appena apro il tappo, ho un'espansione adiabatica. La pressione finale è $P_1 = 1.00 \text{ atm}$. Calcolare la temperatura finale T_1 .

2. Entropia

#Esercizio

Esercizio.

Una pietra calda con capacità termica C , temperatura T_C viene gettato in un lago freddo a temperatura fredda T_F . Assumere che il lago è infinitamente grande, tale da far raffreddare il sasso a $T_C \rightarrow T_C = T_F$.

Dire:

- i. La variazione di entropia del lago e del sasso
- ii. Dire i segni della variazione d'entropia
- iii. Calcolare la variazione d'entropia totale. Commentare sul segno del valore appena calcolato.

#Esercizio

Esercizio.

Un cubo di ghiaccio con alla temperatura di fusione dell'acqua si fonde in un secchio. Calcolare la variazione d'entropia necessaria per far fondere il ghiaccio, sapendo che il calore latente specifico per la fusione è $L_f = 3.33 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$ e il calore specifico dell'acqua a volume costante è $c_V = 4186 \text{ J/(K kg)}$. Calcolare la variazione d'entropia del secchio.

#Esercizio

Esercizio.

Un cucchiaio d'acqua di massa $m = 5.00 \text{ g}$ evapora su un piatto caldo, trovandosi sul punto di ebollizione. Calcola l'entropia necessaria per l'evaporazione (trovare L_e, T_e su Google).

3. Macchine Termiche

#Esercizio

Esercizio.

Un motore di Carnot ha $\eta = 0.25$. Se la temperatura fredda (minima) T_F ha valore $T_F = 27^\circ\text{C}$, qual è la temperatura calda (massima) T_C ?

#Esercizio

Esercizio.

Un motore genera lavoro con potenza $P_W = 5 \text{ kW}$ e introduce calore con potenza $P_{Q_{in}} = 10 \text{ kW}$. Si può calcolare il suo rendimento? Se sì, dire il valore del rendimento η .

4. Trasmissione del Calore

#Esercizio

Esercizio.

Supponiamo di avere due prototipi per le finestre.

Modello A: La finestra è dotata di una singola lastra

Modello B: La finestra è dotata di doppia lastra, con l'aria nel mezzo delle lastre.

Supponendo che l'area è $A = 1 \text{ m}^2$, il coefficiente della lastra è $k_v = 0.8 \text{ W}/(\text{mK})$, dell'aria invece $k_a = 0.024 \text{ W}/(\text{mK})$, poi che abbiamo lo spessore della lastra $d_1 = 5 \text{ m}$, la distanza tra le lastre (nel caso B) $d_2 = 1 \text{ cm}$, calcolare \dot{Q} di entrambi i sistemi.

#Esercizio

Esercizio.

Supponiamo che la superficie di un corpo umano è $S = 2 \text{ m}^2$. La temperatura interna nel corpo dev'essere $T_\Sigma = 36^\circ\text{C}$ (o altrimenti muore). Calcolare \dot{Q} se l'uomo si trova nel vuoto; calcolare \dot{Q}' se invece la temperatura ambiente è $T_{C\Sigma} = 20^\circ\text{C}$.

#Esercizio

Esercizio.

Il sole mantiene la temperatura di $T = 5777 \text{ K}$ e ha il raggio $R_S = 6.96 \cdot 10^8 \text{ m}$. Calcolare la quantità del calore emesso dal sole sull'unità del tempo \dot{Q} .

#Esercizio

Esercizio.

Conoscendo che il sole emette un flusso di calore $\Phi_S = 6.33 \cdot 10^7 \text{ W/m}^2$, calcolare la temperatura media della terra $E[T]$ (assumendo che la terra sia un corpo nero, e che l'effetto serra non esista), sapendo che la distanza Terra-Sole è $d = 150 \cdot 10^9 \text{ m}$.