

Lezione 24

Fisica I – Ingegneria Automazione e Informatica
Università di Napoli "Federico II"
prof. Nicola R. Napolitano

calori specifici

valori teorici

gas monoatomico

$$c_p = \frac{5}{2} R = 20.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$c_v = \frac{3}{2} R = 12.5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3} = 1.67$$

gas biatomico

$$c_p = \frac{7}{2} R = 29.1 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$c_v = \frac{5}{2} R = 20.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{7}{5} = 1.4$$

valori sperimentali

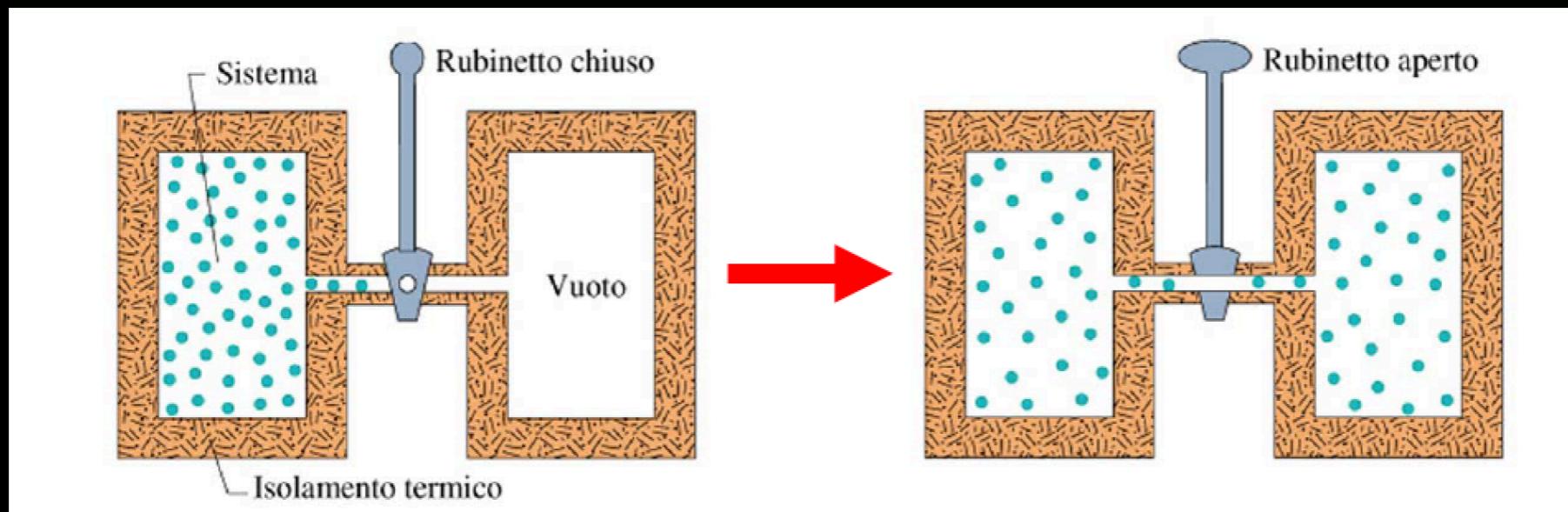
TABELLA 17.3 Calori specifici molari di vari gas

Calore specifico molare (J/mol · K) ^a				
	C_P	C_V	$C_P - C_V$	$\gamma = C_P/C_V$
Gas monoatomici				
He	20.8	12.5	8.33	1.67
Ar	20.8	12.5	8.33	1.67
Ne	20.8	12.7	8.12	1.64
Kr	20.8	12.3	8.49	1.69
Gas biatomici				
H ₂	28.8	20.4	8.33	1.41
N ₂	29.1	20.8	8.33	1.40
O ₂	29.4	21.1	8.33	1.40
CO	29.3	21.0	8.33	1.40
Cl ₂	34.7	25.7	8.96	1.35
Gas poliatomici				
CO ₂	37.0	28.5	8.50	1.30
SO ₂	40.4	31.4	9.00	1.29
H ₂ O	35.4	27.0	8.37	1.30
CH ₄	35.5	27.1	8.41	1.31

^a Tutti i valori eccetto quelli dell'acqua sono stati ottenuti a 300 K.

una trasformazione adiabatica particolare: espansione libera di un gas

processo irreversibile



gas imprigionato inizialmente in metà camera doppia isolata
occupa entrambe le parti della camera dopo apertura rubinetto

$Q = 0$ sistema isolato

$W = 0$ nessuno compie lavoro

$$\Delta E_{\text{int}} = 0$$

in gas perfetti:

E_{int} dipende solo da T
quindi **NON** ho variazione di T
in espansione libera adiabatica

Sommario

Prima legge della termodinamica: casi particolari

$$\Delta E_{\text{int}} = Q - L$$

Trasformazione	Vincolo	Conseguenza
Isoterma	$\Delta E_{\text{int}} = 0$	$Q = L = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$
Adiabatica	$Q = 0$	$\Delta E_{\text{int}} = -L$
Isocòra	$L = 0$	$\Delta E_{\text{int}} = Q$
Ciclo chiuso	$\Delta E_{\text{int}} = 0$	$Q = L$
Espansione libera	$Q = L = 0$	$\Delta E_{\text{int}} = 0$

Calori specifici

gas monoatomico $c_v = \frac{3}{2}R$ $c_p = \frac{5}{2}R$ $\gamma = 1.67$

gas biatomico $c_v = \frac{5}{2}R$ $c_p = \frac{7}{2}R$ $\gamma = 1.40$

trasformazioni cicliche

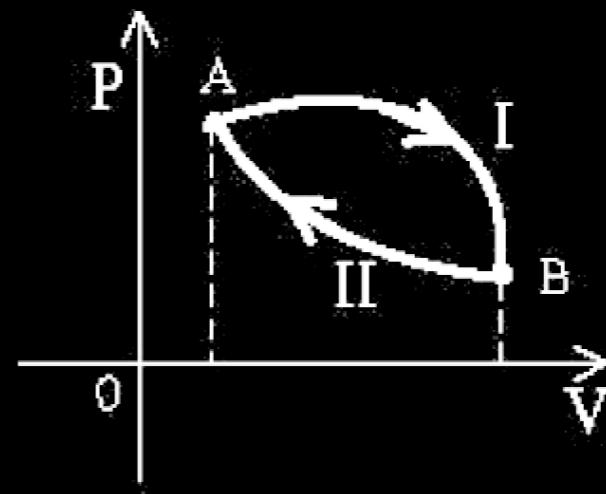
[stato finale coincide con stato iniziale]

seguo **due percorsi diversi**

$$\Delta E_{\text{int}} = 0$$

infatti **E_{int}** dipende solo
dallo **stato** del **sistema**

$$Q = W$$

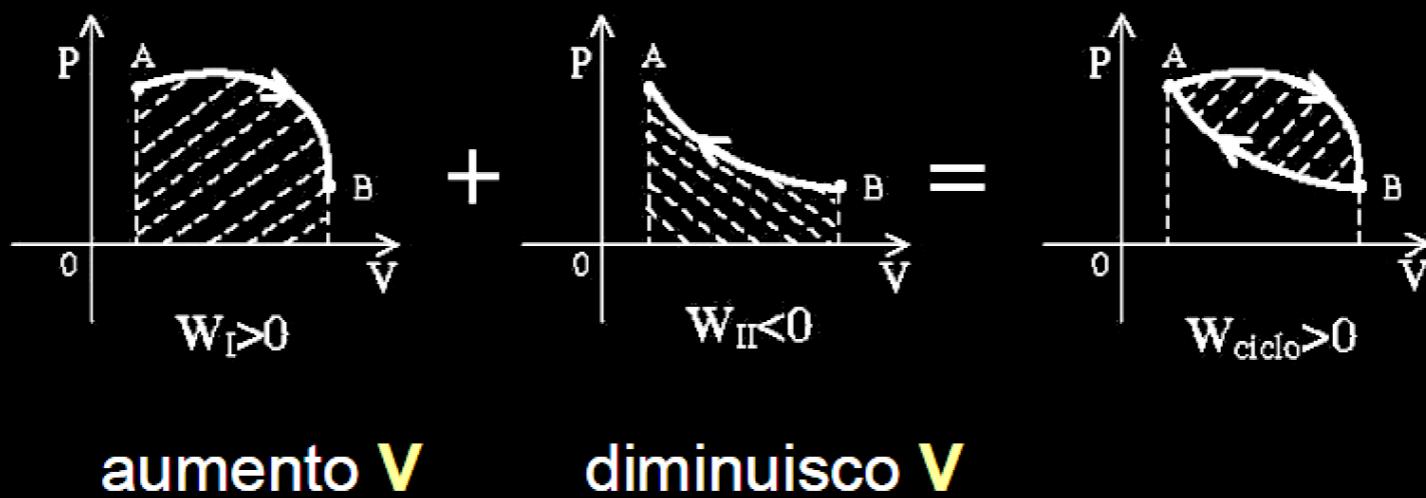


il lavoro fatto durante il ciclo è pari al calore assorbito

lavoro = area **racchiusa** dalla curva ciclica nel **piano pV**

$W > 0$ per ciclo percorso in **senso orario**

$W < 0$ per ciclo percorso in **senso anti- orario**

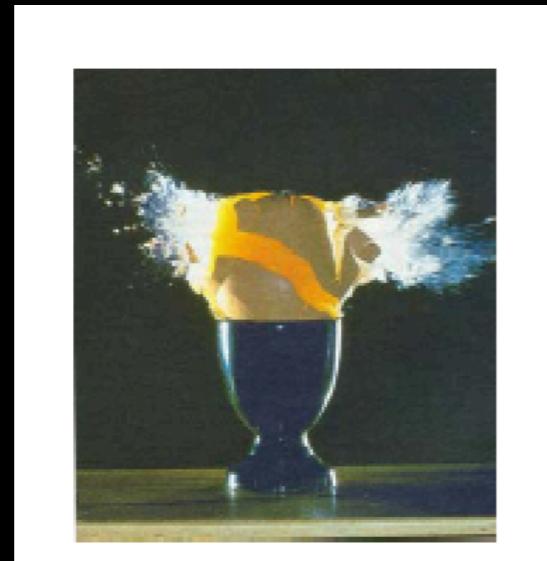


II Principio Termodinamica

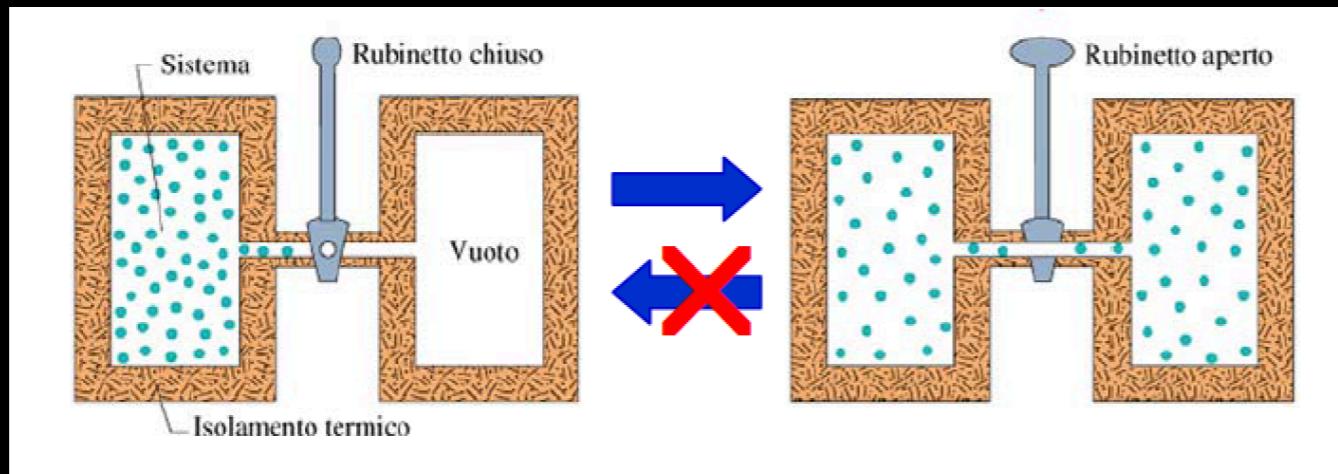
I Principio: legge di **conservazione energia**

[**NON** ho limiti sulle trasformazioni possibili]

II Principio: spiega perché **certi tipi** di trasformazioni avvengono in una sola direzione



uovo cade in un portauovo e si rompe:
non osservo mai
uovo rotto che si ricompone



espansione libera
di un gas



cassa che scivola su superficie
si arresta [attrito]

sono processi irreversibili
[avvengono spontaneamente in una sola direzione]

Macchina Termica

[dispositivo utile per comprendere II principio]

*trasforma **energia interna** in
forme utili di energia [energia cinetica]*

funzionamento:

fa compiere lavoro a sostanza [**fluido motore**]
mediante **trasformazione ciclica**

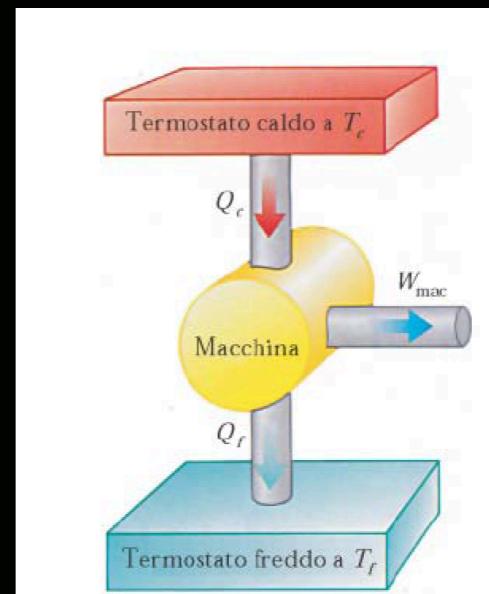
modello semplificato:

- 1) trasferisco energia da **termostato caldo**
- 2) la macchina compie **lavoro**
- 3) cedo energia a **termostato freddo**

$$\Delta E_{\text{int}} = 0 = Q_{\text{net}} - W_{\text{mac}}$$

**trasformazione
ciclica**

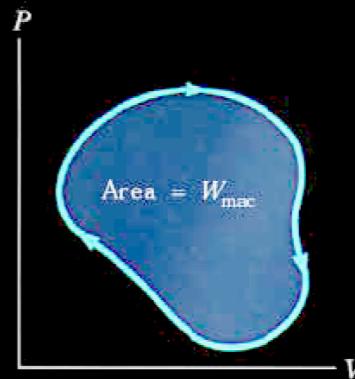
$$W_{\text{mac}} = Q_{\text{net}} = |Q_c| - |Q_f|$$



nel caso di **gas perfetto**:

$$(p_i, V_i, T_i) = (p_f, V_f, T_f)$$

$$W_{mac} = \text{Area}$$



$$\eta = \frac{W_{mac}}{|Q_c|} = \frac{|Q_c| - |Q_f|}{|Q_c|} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|}$$

rendimento: rapporto fra ciò che ottiene (lavoro) e ciò che si spende (energia)

N.B. $\eta = 1 = 100\%$ solo se $Q_f = 0$
[trasformo **tutta** energia assorbita in lavoro]

esempio: macchina a vapore

Fluido motore: acqua

l'acqua compie un ciclo:

- 1) in caldaia diventa vapore;
- 2) vapore muove pistone;
- 3) vapore è condensato
in acqua fredda;
- 4) acqua fredda torna in caldaia.



Steam Locomotive
by
www.mekanizmalar.com

II Principio termodinamica [Kelvin-Plank]:

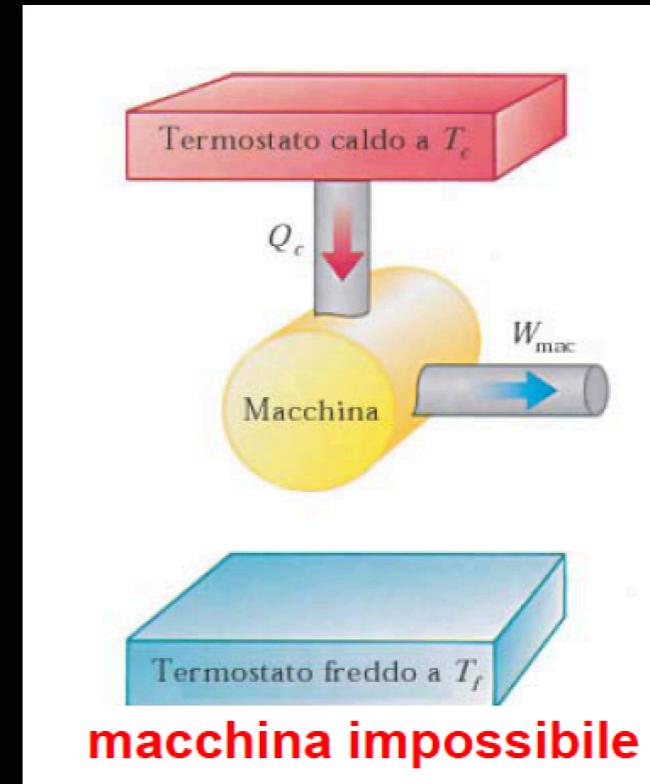
*è **impossibile** costruire macchina termica che,
operando su un ciclo,
trasformi **tutta energia assorbita** in **lavoro***

ossia

*è **teoricamente impossibile** costruire
una macchina che lavori
al **100% di rendimento***

ossia

*non esiste il **motore perfetto***



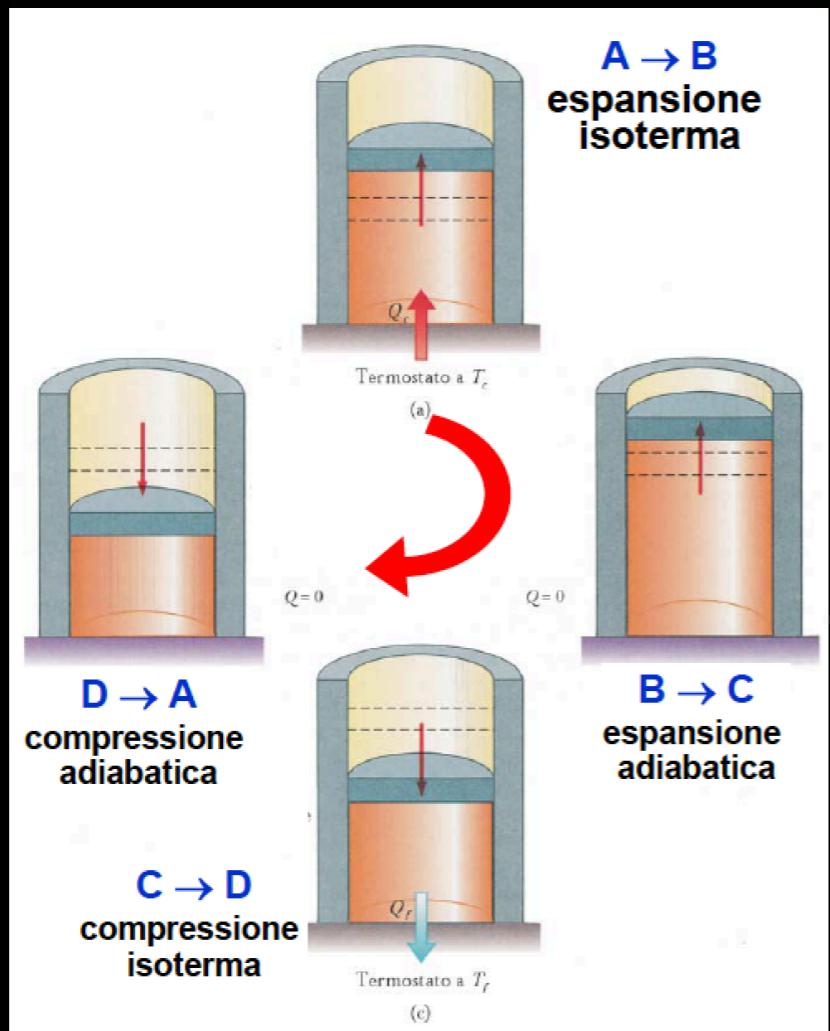
è impossibile recuperare tutto il calore
(disperso in attriti presenti nella macchina)
e trasformarlo in lavoro meccanico

- ⇒ quantità (anche infinitesima) di calore **deve sfuggire**
qualunque moto è destinato a cessare
[**NON** esiste **moto perpetuo !!!**]
- ⇒ qualità di **energia** si **degrada**
- ⇒ **asimmetria** in trasformazioni energetiche



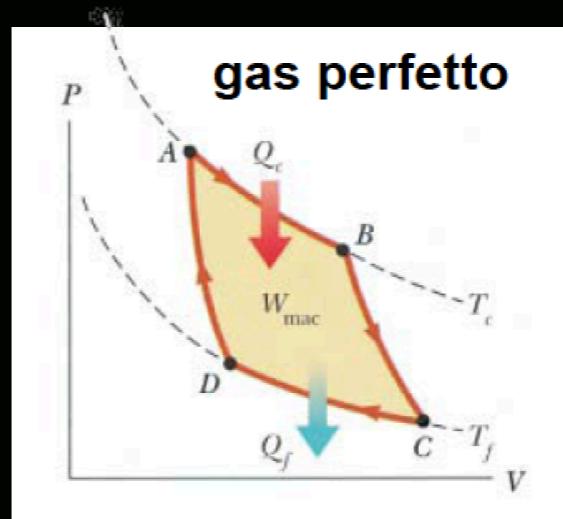
Macchina di Carnot (1824)

[macchina più efficiente possibile, teorica]



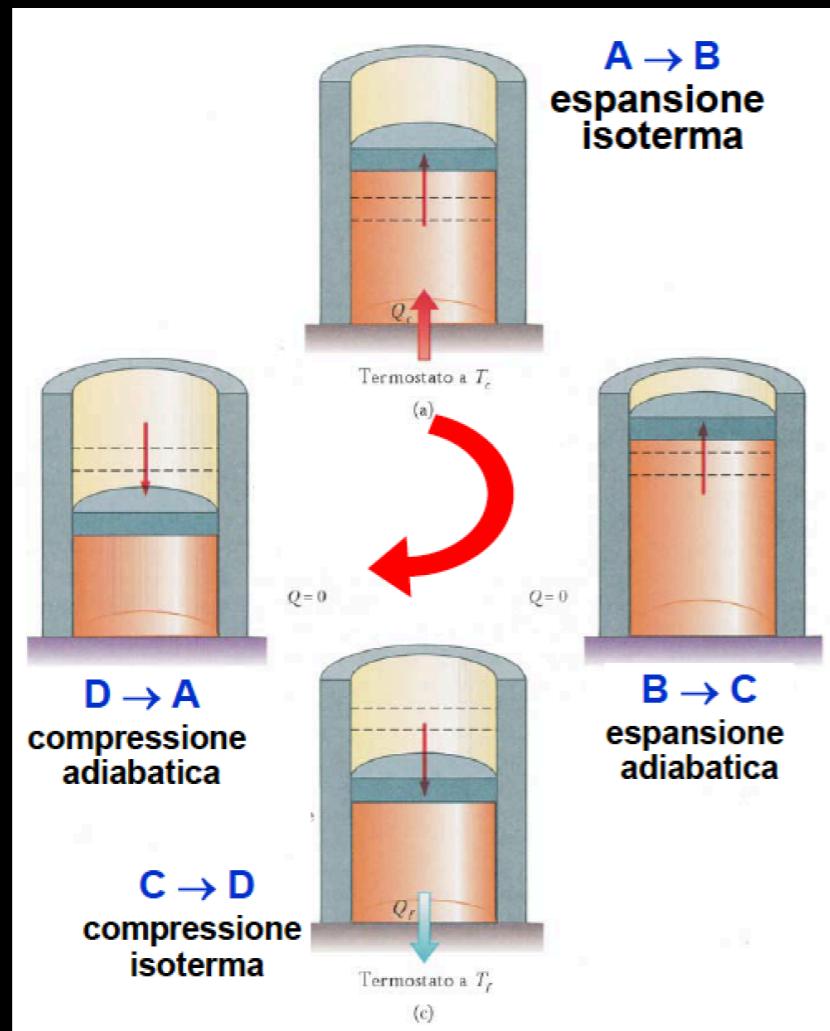
motore ideale:

- ▶ trasformazioni **reversibili** [molto lente, quasi-statiche]
- ▶ **NO** attriti o turbolenze [disperdono energia]



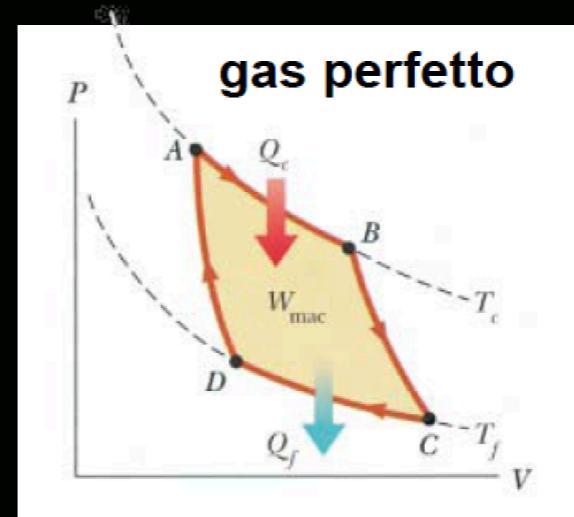
Macchina di Carnot (1824)

[macchina più efficiente possibile, teorica]

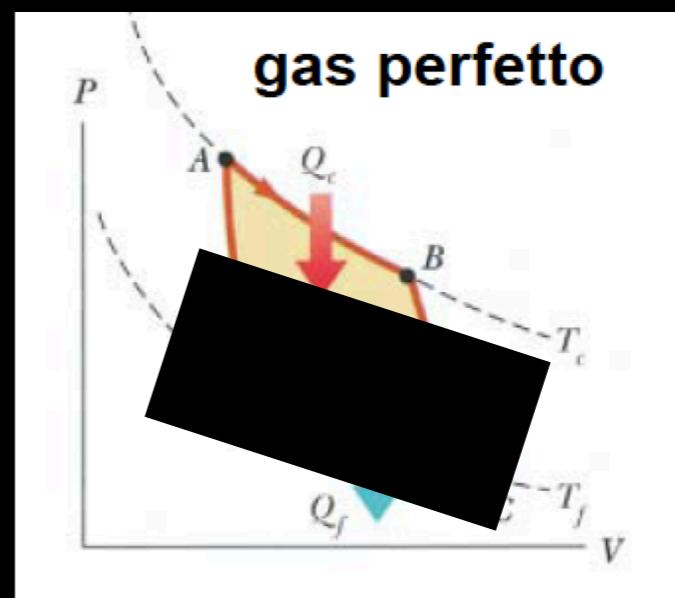
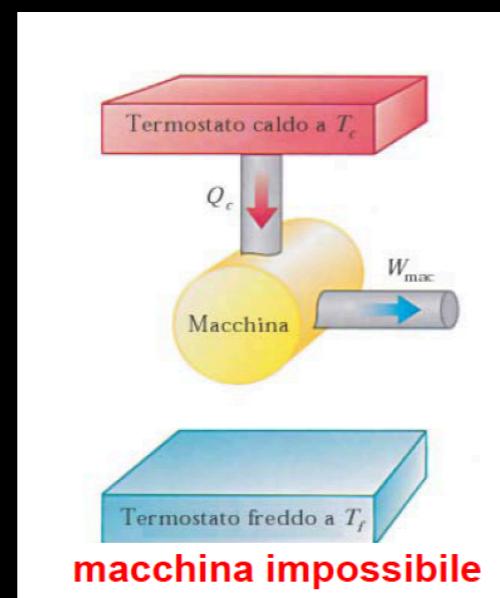


motore ideale:

- ▶ trasformazioni **reversibili** [molto lente, quasi-statiche]
- ▶ **NO attriti o turbolenze** [disperdono energia]



Capite che questa macchina è una macchina ideale perché non ci sono dissipazioni, ma non viola il secondo principio della Termodinamica



*il lavoro svolto da sostanza sottoposta a ciclo di Carnot
è la massima quantità di lavoro possibile
per una data quantità di energia fornita dal termostato caldo*

$$\eta = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Teorema di Carnot

$\eta = 1$ $T_f = 0 \text{ K}$ **impossibile !**
[dovrei spendere
energia infinita
per arrivare a 0 K]

*tutte le macchine **reali** sono meno efficienti di macchina di Carnot
[trasformazioni irreversibili (veloci), attriti interni, ...]*

esempio:

motori auto
centrali elettronucleari

rendimento	ideale	55%	reale 25%
rendimento	ideale	40%	reale 30%

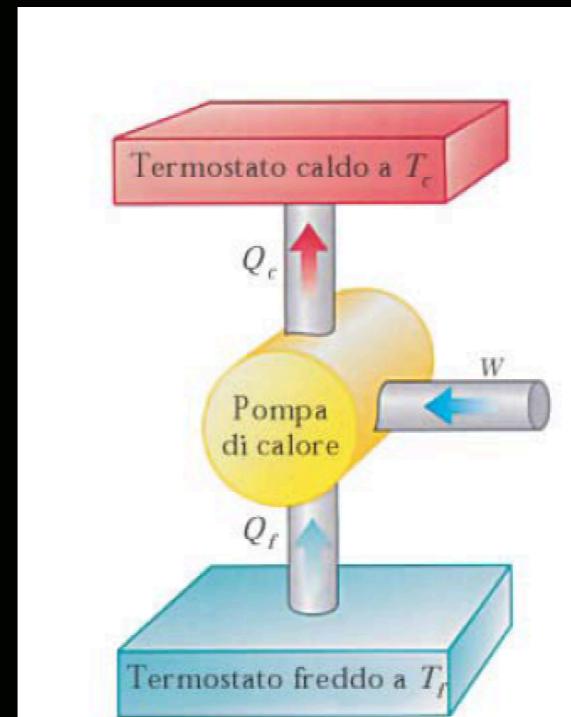
applicazione: macchina frigorifera [frigorifero, condizionatore d'aria...]

macchina di Carnot opera con **processi reversibili**
⇒ posso **invertirne** il funzionamento

pompa di calore:

per trasferire energia
da termostato **freddo** a **caldo**
devo immettere energia /lavoro
[inverto flusso naturale]

coefficiente di **prestazione**
(analogo a rendimento)



$$COP = \frac{\text{energia estratta}}{\text{lavoro svolto}}$$

$$= \frac{|Q_f|}{W} = \frac{|Q_f|}{|Q_c| - |Q_f|}$$

= coefficient of performance o COP

$$= \frac{T_f}{T_c - T_f} \quad \text{per macchina di Carnot}$$

N.B. le pompe di calore sono ora utilizzate per

- ▶ raffreddare le case (condizionatori)
- ▶ riscaldare le case:
 - fluido refrigerante assorbe energia da fuori (termostato freddo)
 - cede energia interno casa (termostato caldo)

II Principio termodinamica [Clausius]:

*l'energia **non** fluisce mai spontaneamente
da un corpo **freddo** ad un corpo **caldo***

ossia

*è teoricamente impossibile costruire
una macchina che come unico risultato
trasferisca calore **da corpo freddo a
corpo caldo**
(**COP= 100%**)*

ossia

*in natura esistono processi **irreversibili**
ossia trasformazioni che avvengono in
una **direzione ben precisa***



macchina impossibile

ossia

*il **tempo** ha una **direzione !!!***

enunciato di **Kelvin** e **Clausius** sono **equivalenti**:
[dimostrazione per assurdo: negazione di uno implica negazione altro]

→ **irreversibilità** a livello **microscopico** (passaggio di calore)
pone **limiti** su trasformazioni fra **forme di energia**

Entropia

I Principio: la **quantità** di energia si conserva

In trasformazioni reversibili

II Principio: la **qualità** di energia **NON** si conserva

In trasformazioni irreversibili

[energia si degrada **irreversibilmente** in attriti]

→ i **fenomeni naturali** avvengono tutti in una determinata direzione
[pur non violando il I principio se avvenissero in senso opposto]

la direzione dei fenomeni naturali
è controllata dalla **variazione** di **entropia S**:

*se in un sistema chiuso avviene un processo **irreversibile**,
l'**entropia** del sistema **aumenta**,
resta **costante** per trasformazioni **reversibili**,
NON diminuisce mai*

entropia S

[trasformazione **infinitesima reversibile**]

$$dS \underset{\text{def}}{=} \frac{dQ_{rev}}{T}$$

$$\Delta S \geq 0$$

entropia **NON** segue leggi di conservazione, aumenta sempre !!
[tutti i fenomeni naturali sono irreversibili]

entropia S è funzione di stato:

[dipende solo da stato del sistema e non dal modo in cui si arriva]

definizione:

- (1) scala **macroscopica**: mediante **temperatura** e **calore**
- (2) scala **microscopica**: mediante **numero** di possibili **posizioni di atomi e molecole**

Entropia: definizione macroscopica

[Clausius]

$$\frac{|Q_f|}{|Q_c|} = \frac{T_f}{T_c} \Rightarrow \frac{|Q_f|}{T_f} = \frac{|Q_c|}{T_c} \quad \text{dal teorema di Carnot}$$

dato che Q_c è calore **assorbito** e Q_f è calore **ceduto**:

$$-\frac{Q_f}{T_f} = \frac{Q_c}{T_c} \Rightarrow -\frac{Q_f}{T_f} = \frac{Q_c}{T_c} \Rightarrow \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = 0$$

il **lavoro** svolto da sostanza sottoposta a **ciclo di Carnot**
è la **massima quantità** di lavoro possibile
per una data quantità di energia fornita dal termostato caldo

$$\eta = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Teorema di Carnot

$\eta = 1 \quad T_f = 0 \text{ K} \quad \text{impossibile !}$
[dovrei spendere
energia infinita
per arrivare a 0 K]

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

vale in generale per **qualsiasi ciclo reversibile !!**

entropia S

[trasformazione **infinitesima reversibile**]

$$dS = \underset{def}{\frac{dQ_{rev}}{T}}$$

$$[S] = [Q]/T \Rightarrow J/K$$

in una trasformazione da **i** a **f**:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ_{rev}}{T}$$

NON dipende dal **percorso**
solo da stati **i** ed **f**

entropia è funzione di stato [come p, V, T, E_{int}]

$\Delta S = 0$ per trasformazioni cicliche essendo Entropia variabile di stato

applicazioni: calcolo di S in trasformazioni reversibili

$$dS = \underset{def}{\frac{dQ_{rev}}{T}} \rightarrow \Delta S_{rev} = \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$$

► adiabatica:

$$dQ_{rev} = 0$$

$$\Delta S_{rev} = 0$$

► isobara:

$$dQ_{rev} = nC_p dT$$

$$\Delta S_{rev} = \int_A^B \frac{nC_p dT}{T} = nC_p \int_A^B \frac{dT}{T} = nC_p \ln \frac{T_B}{T_A}$$

► isocora:

$$dQ_{rev} = nC_V dT$$

$$\Delta S_{rev} = \int_A^B \frac{nC_V dT}{T} = nC_V \int_A^B \frac{dT}{T} = nC_V \ln \frac{T_B}{T_A}$$

► isoterma:

$$\begin{aligned} dE_{\text{int}} &= dQ_{\text{rev}} - dW = 0 \\ dQ_{\text{rev}} &= dW = pdV \end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{rev}} = \int_A^B \frac{pdV}{T} = \int_A^B \frac{nRdV}{V} = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

► generica trasformazione:

$$dE_{\text{int}} = dQ_{\text{rev}} - dW$$

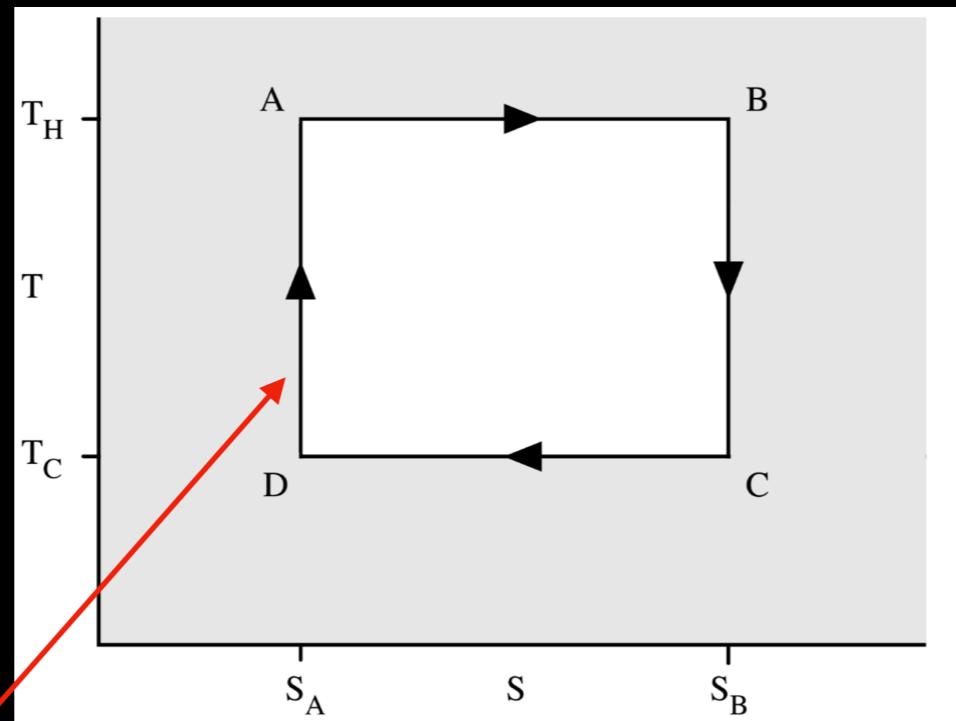
$$dQ_{\text{rev}} = dE_{\text{int}} + dW = nc_v dT + pdV = nc_v dT + \frac{nRT}{V} dV$$

$$\boxed{\Delta S_{\text{rev}} = \int_A^B \frac{nc_v}{T} dT + \int_A^B \frac{nRT}{TV} dV = nc_v \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A}}$$

Il diagramma entropico è un diagramma cartesiano ad assi ortogonali nei quali compare in ascissa il valore dell'entropia e in ordinata quello della temperatura .

Il diagramma entropico

Il diagramma entropico è un diagramma cartesiano ad assi ortogonali nei quali compare in ascissa il valore dell'entropia e in ordinata quello della temperatura .



► adiabatica:

$$dQ_{rev} = 0$$

$$\Delta S_{rev} = 0$$

► isobara:

$$dQ_{rev} = nc_p dT$$

$$\Delta S_{rev} = \int_A^B \frac{nc_p dT}{T} = nc_p \int_A^B \frac{dT}{T} = nc_p \ln \frac{T_B}{T_A}$$

► isocora:

$$dQ_{rev} = nc_v dT$$

$$\Delta S_{rev} = \int_A^B \frac{nc_v dT}{T} = nc_v \int_A^B \frac{dT}{T} = nc_v \ln \frac{T_B}{T_A}$$

► isoterma:

$$\begin{aligned} dE_{int} &= dQ_{rev} - dW = 0 \\ dQ_{rev} &= dW = pdV \end{aligned}$$

$$\Delta S_{rev} = \int_A^B \frac{pdV}{T} = \int_A^B \frac{nRdV}{V} = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

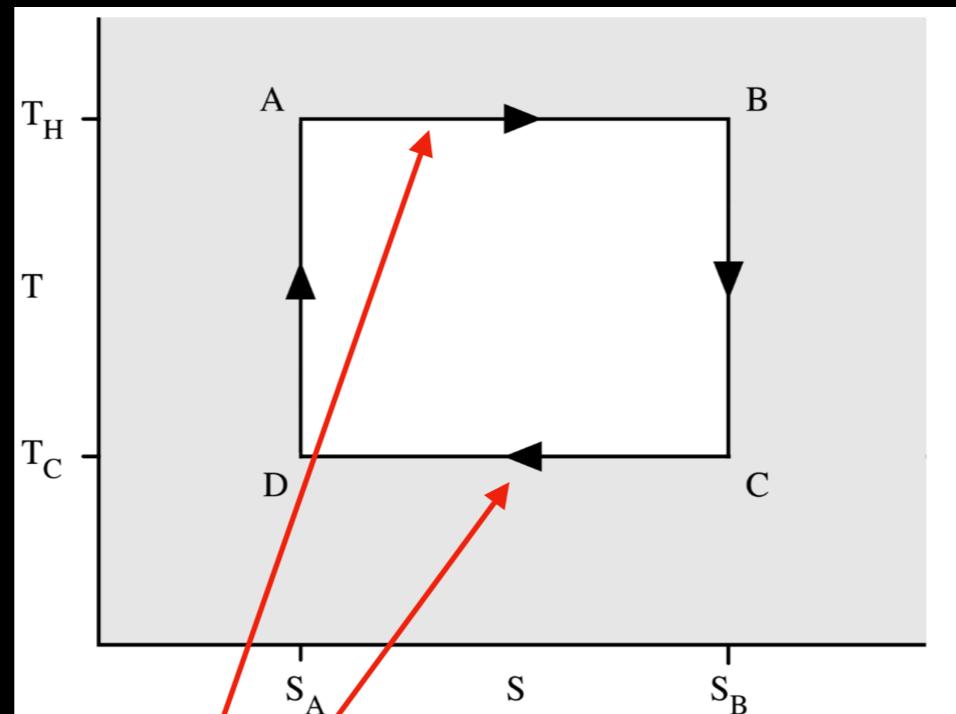
► generica trasformazione:

$$dE_{int} = dQ_{rev} - dW$$

$$dQ_{rev} = dE_{int} + dW = nc_v dT + pdV = nc_v dT + \frac{nRT}{V} dV$$

Il diagramma entropico

Il diagramma entropico è un diagramma cartesiano ad assi ortogonali nei quali compare in ascissa il valore dell'entropia e in ordinata quello della temperatura .



► adiabatica:

$$dQ_{rev} = 0$$

$$\Delta S_{rev} = 0$$

► isobara:

$$dQ_{rev} = nc_p dT$$

$$\Delta S_{rev} = \int_A^B \frac{nc_p dT}{T} = nc_p \int_A^B \frac{dT}{T} = nc_p \ln \frac{T_B}{T_A}$$

► isocora:

$$dQ_{rev} = nc_v dT$$

$$\Delta S_{rev} = \int_A^B \frac{nc_v dT}{T} = nc_v \int_A^B \frac{dT}{T} = nc_v \ln \frac{T_B}{T_A}$$

► isoterma:

$$\begin{aligned} dE_{int} &= dQ_{rev} - dW = 0 \\ dQ_{rev} &= dW = pdV \end{aligned}$$

$$\Delta S_{rev} = \int_A^B \frac{pdV}{T} = \int_A^B \frac{nRdV}{V} = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

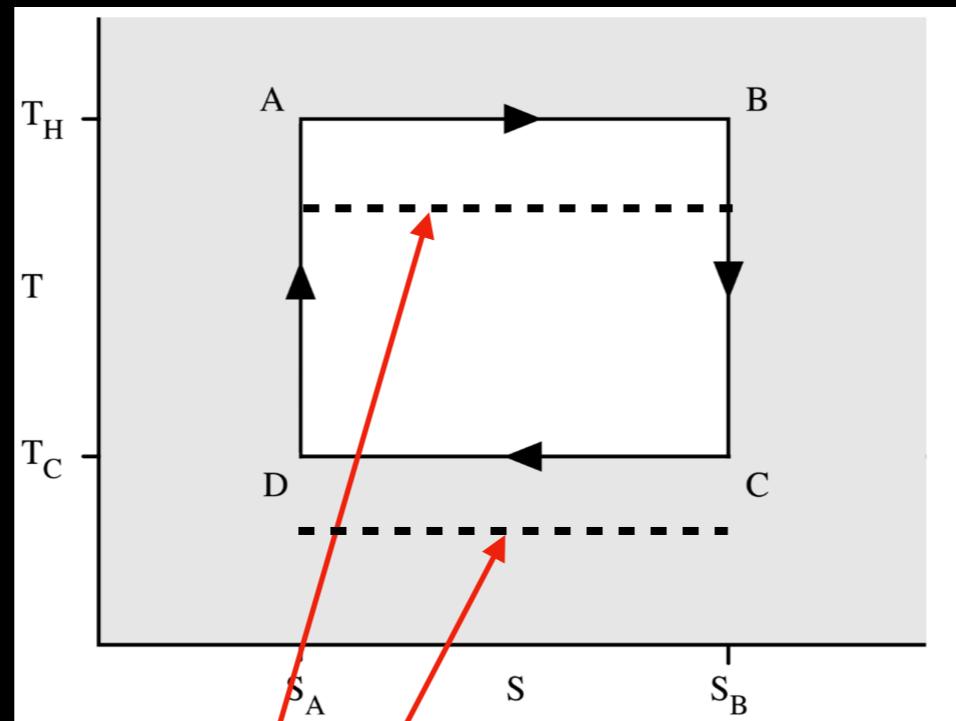
► generica trasformazione:

$$dE_{int} = dQ_{rev} - dW$$

$$dQ_{rev} = dE_{int} + dW = nc_v dT + pdV = nc_v dT + \frac{nRT}{V} dV$$

Il diagramma entropico

Il diagramma entropico è un diagramma cartesiano ad assi ortogonali nei quali compare in ascissa il valore dell'entropia e in ordinata quello della temperatura .



► adiabatica:

$$dQ_{rev} = 0$$

$$\Delta S_{rev} = 0$$

► isobara:

$$dQ_{rev} = nc_p dT$$

$$\Delta S_{rev} = \int_A^B \frac{nc_p dT}{T} = nc_p \int_A^B \frac{dT}{T} = nc_p \ln \frac{T_B}{T_A}$$

► isocora:

$$dQ_{rev} = nc_v dT$$

$$\Delta S_{rev} = \int_A^B \frac{nc_v dT}{T} = nc_v \int_A^B \frac{dT}{T} = nc_v \ln \frac{T_B}{T_A}$$

► isoterma:

$$\begin{aligned} dE_{int} &= dQ_{rev} - dW = 0 \\ dQ_{rev} &= dW = pdV \end{aligned}$$

$$\Delta S_{rev} = \int_A^B \frac{pdV}{T} = \int_A^B \frac{nRdV}{V} = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

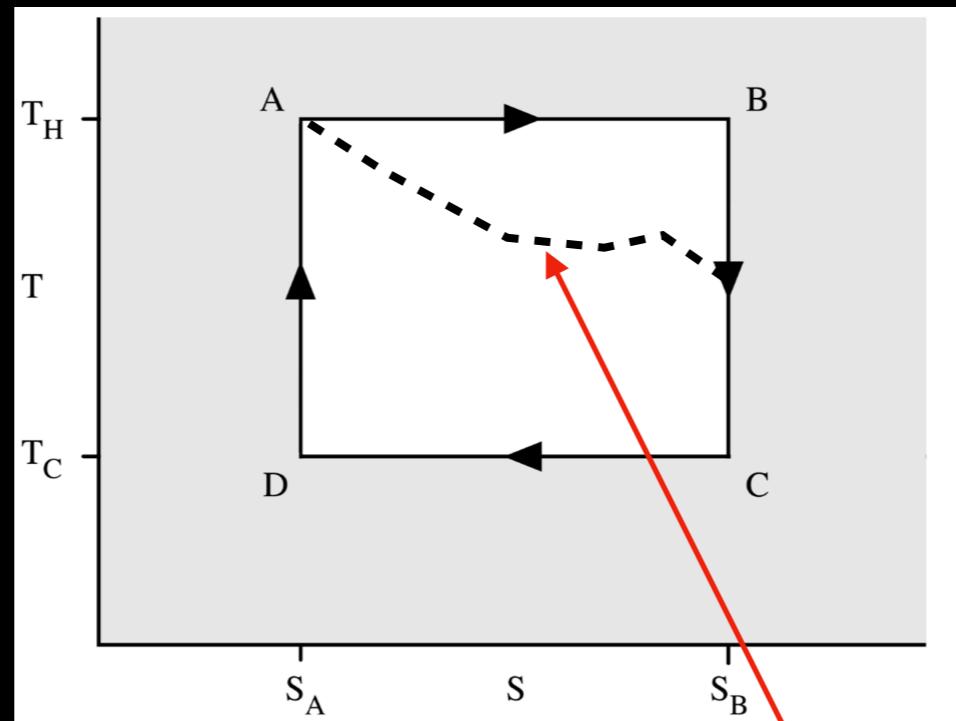
► generica trasformazione:

$$dE_{int} = dQ_{rev} - dW$$

$$dQ_{rev} = dE_{int} + dW = nc_v dT + pdV = nc_v dT + \frac{nRT}{V} dV$$

Il diagramma entropico

Il diagramma entropico è un diagramma cartesiano ad assi ortogonali nei quali compare in ascissa il valore dell'entropia e in ordinata quello della temperatura .



► adiabatica:

$$dQ_{rev} = 0$$

$$\Delta S_{rev} = 0$$

► isobara:

$$dQ_{rev} = nc_p dT$$

$$\Delta S_{rev} = \int_A^B \frac{nc_p dT}{T} = nc_p \int_A^B \frac{dT}{T} = nc_p \ln \frac{T_B}{T_A}$$

► isocora:

$$dQ_{rev} = nc_v dT$$

$$\Delta S_{rev} = \int_A^B \frac{nc_v dT}{T} = nc_v \int_A^B \frac{dT}{T} = nc_v \ln \frac{T_B}{T_A}$$

► isoterma:

$$\begin{aligned} dE_{int} &= dQ_{rev} - dW = 0 \\ dQ_{rev} &= dW = pdV \end{aligned}$$

$$\Delta S_{rev} = \int_A^B \frac{pdV}{T} = \int_A^B \frac{nRdV}{V} = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

► generica trasformazione:

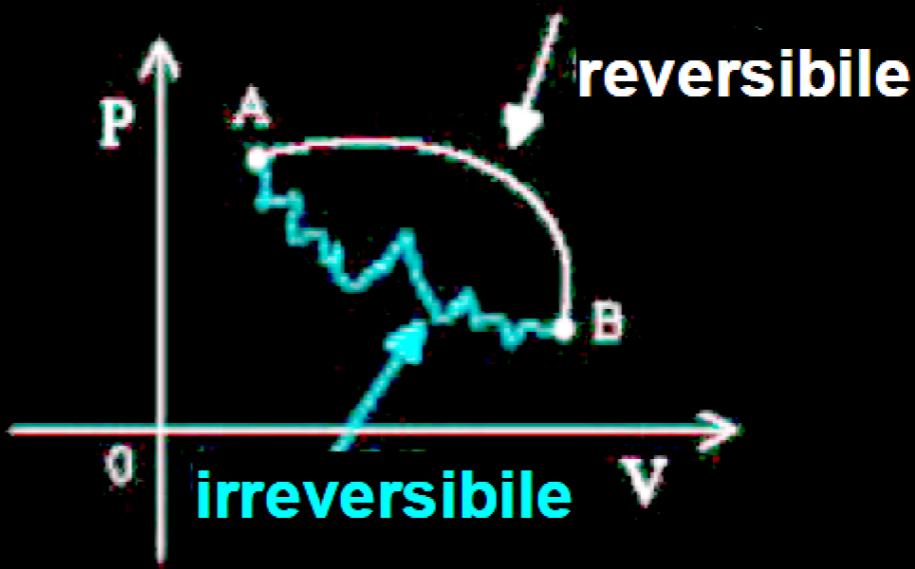
$$dE_{int} = dQ_{rev} - dW$$

$$dQ_{rev} = dE_{int} + dW = nc_v dT + pdV = nc_v dT + \frac{nRT}{V} dV$$

applicazioni: calcolo di S in trasformazioni irreversibili

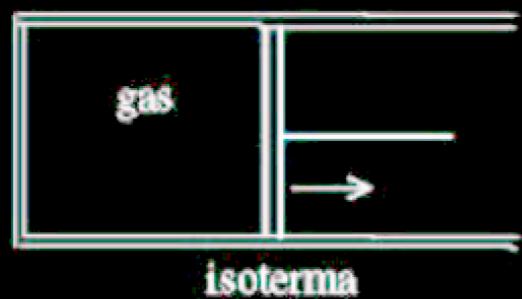
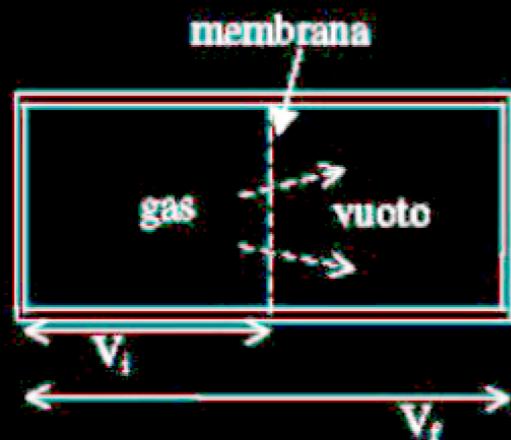
- ▶ in Natura processi **irreversibili** hanno **direzione preferenziale**
- ▶ **entropia** fornisce una **misura** di questa tendenza della Natura

$$\Delta S_{irrev} = \Delta S_{rev}$$
$$= \int_A^B \frac{dQ_{rev}}{T}$$



poiché **S** è **funzione di stato** calcolo ΔS lungo
trasformazione **reversibile** tra stessi stati A e B

esempio: espansione libera di un gas



processo irreversibile:

$$Q = 0, W = 0 \Rightarrow \Delta E_{\text{int}} = 0, \Delta T = 0$$

processo reversibile equivalente:

espansione isotermica del gas tra V_i e V_f

$$dQ_{\text{rev}} = dW = pdV$$

$$\Delta S = \int_i^f \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \int_i^f \frac{pdV}{T} = \int_i^f \frac{nRdV}{V} = nR[\ln V]_i^f = nR \ln \frac{V_f}{V_i} > 0 \quad \text{entropia aumenta !}$$

aumento di entropia: segnale che trasformazione avviene

- ✖ **spontaneamente**
- ✖ **irreversibilmente**

entropia indica anche **evolvere** verso **equilibrio**:

entropia **aumenta** se sistema evolve spontaneamente
verso equilibrio

all'**equilibrio** ogni trasformazione finisce
entropia non aumenta più

stato di equilibrio di un sistema \equiv stato di massima entropia

entropia dell'universo aumenta sempre
[in Natura ci sono moltissimi fenomeni
spontanei ed irreversibili]

$$\Delta S_U \geq 0$$

entropia è un indicatore della **freccia del tempo**:
direzione in cui avvengono i processi Naturali
è quella di massima entropia