

Equazioni di stato

L'energia interna per un sistema idrostatico dovrebbe essere funzione di p, T, V .

Tuttavia, è chiaro che abbiamo solo due modi di interagire con esso, e quindi le variabili indipendenti devono essere solo 2.

Possiamo scegliere T e V . Anche p e V o p e T sono scelte valide, e in ogni caso abbiamo bisogno di conoscere come la pressione, il volume e la temperatura sono legati tra loro. Per questo ci serve una **equazione di stato**.

L'equazione di stato dipende dal particolare sistema considerato.

Solidi e liquidi sono spesso modellati come **incomprimibili**, quindi la pressione diventa semplicemente una reazione vincolare e non può entrare nella definizione dell'energia interna (il lavoro associato è nullo). In pratica, è possibile comprimere solidi e liquidi, ma si arriva alla rottura del recipiente o dei pistoni prima di avere apprezzabili variazioni di temperatura. Pertanto, l'energia interna di un solido o di un liquido è semplicemente:

$$dU = C_v dT = m c_v dT$$

Equazioni di stato

Per i gas perfetti (ideali), è possibile ricavare un'equazione di stato universale.

Si parte dalle leggi che regolano le **trasformazioni** dei gas ideali:

1) Legge di Charles/Volta/Gay-Lussac per le trasformazioni **isobare** (= a pressione costante)

Si trova sperimentalmente che in una trasformazione isobara vale:

$$V = V_0(1 + \alpha t); \quad t = \text{temperatura in gradi Celsius}, \alpha = \frac{1}{273,15^\circ C}$$

$$V = V_0 \alpha T; \quad T = \frac{1}{\alpha} + t = \text{temperatura in gradi Kelvin}$$

Attenzione: per $T = 0^\circ K$, $V = 0!$

Equazioni di stato

Per i gas perfetti (ideali), è possibile ricavare un'equazione di stato universale.

Si parte dalle leggi che regolano le **trasformazioni** dei gas ideali:

2) (Seconda) Legge di Gay-Lussac per le trasformazioni **isocore** (= a volume costante)

Si trova sperimentalmente che in una trasformazione isocora vale:

$$p = p_0(1 + \alpha t); \quad t = \text{temperatura in gradi Celsius}, \alpha = \frac{1}{273,15^\circ C}$$

$$p = p_0 \alpha T; \quad T = \frac{1}{\alpha} + t = \text{temperatura in gradi Kelvin}$$

Attenzione: per $T = 0^\circ K$, $p = 0!$

Equazioni di stato

Per i gas perfetti (ideali), è possibile ricavare un'equazione di stato universale.

Si parte dalle leggi che regolano le **trasformazioni** dei gas ideali:

3) Legge di Boyle-Mariotte per le trasformazioni **isoterme** (= a temperatura costante)

Si trova sperimentalmente che in una trasformazione isoterma vale:

$$pV = \text{cost.}(T)$$

$$p_1(T)V_1(T) = p_2(T)V_2(T)$$

Equazioni di stato

Per i gas perfetti (ideali), è possibile ricavare un'equazione di stato universale.

Bastano in effetti la (1) e la (3), oppure la (2) e la (3)

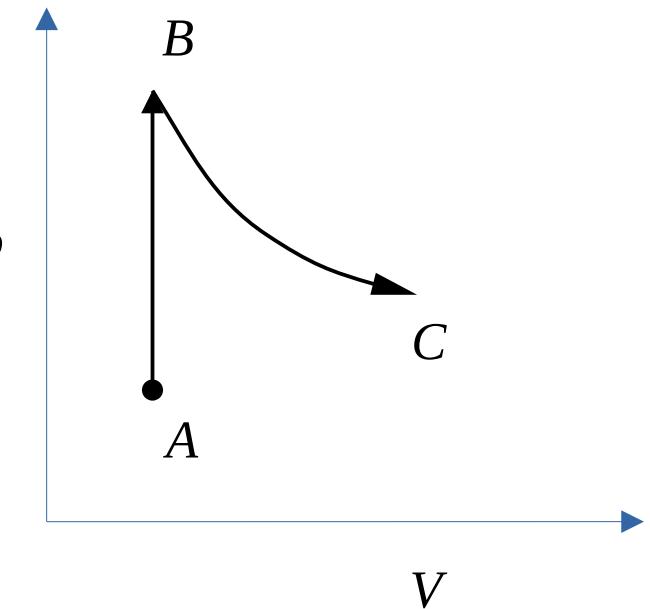
Sul piano di Clapeyron (pV) possiamo andare da qualsiasi punto iniziale a qualsiasi punto finale con due trasformazioni, una isocora e una isoterna (o una isobara e una isoterna)

$$p_B = p_A \frac{T_B}{T_A}$$

$$p_C V_C = p_B V_B; \quad T_B = T_C$$

$$p_C V_C = p_A \frac{T_B}{T_A} = p_A \frac{T_C}{T_A}$$

$$\frac{p_C V_C}{T_C} = \frac{p_A V_A}{T_A}$$



Equazioni di stato

Per i gas perfetti (ideali), è possibile ricavare un'equazione di stato universale.

D'altra parte, il volume è una grandezza estensiva, quindi questa costante dev'essere proporzionale alla massa totale del gas

$$\frac{pV}{T} = m R_{gas}; \quad R_{gas} \text{ dipende dal tipo di gas}$$

Si trova che esprimendo la massa in termini di moli del gas ($1 \text{ mole} = 1 N_{Avogadro} \text{ di atomi/molecole} = 6,022 \cdot 10^{23}$)

$$\frac{pV}{T} = m R_{gas} = n m_{mol} R_{gas} = n R; \quad R = \text{costante universale dei gas} = 8,314 \text{ J/(mol K)}$$

$$pV = nRT$$

È l'**equazione di stato dei gas ideali**

Energia interna del gas perfetto

Per ricavare l'espressione dell'energia interna di un gas perfetto, ci affidiamo all'esperienza di Joule di espansione libera di un gas.

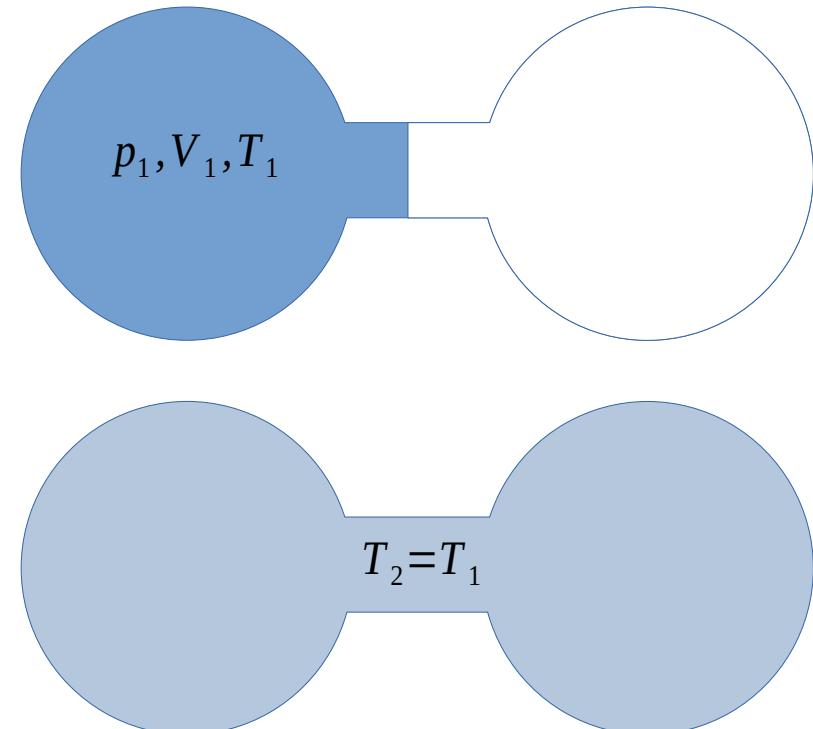
Partendo da una situazione 1 con un gas che occupa solo un recipiente adiabatico, lasciamolo libero di espandersi anche nel secondo recipiente (adiabatico)

Sperimentalmente si vede che la temperatura rimane costante.

$$\Delta U = Q - L; \quad Q = 0$$

$L = 0$ perché non c'era contropressione, quindi $p dV = 0$

$$\Delta U = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$



$$U = C_v T$$

Calori specifici

Troviamo il **calore specifico a pressione costante**

$$dU = \delta Q - p dV$$

$$\delta Q = dU + p dV = C_v dT + p dV$$

per una isobara: $pV = nRT \Rightarrow V = nR \frac{T}{p} \Rightarrow dV = \frac{nR}{p} dT$

$$\delta Q = dU + p dV = C_v dT + p \frac{nR}{p} dT = (C_v + nR) dT = C_p dT$$

Relazione di Mayer:

$$C_p = C_v + nR$$

per una mole: $c_p = c_v + R$

Trasformazione adiabatica di un gas ideale

Abbiamo tutti gli elementi necessari per calcolare come variano le coordinate termodinamiche di un gas ideale in una trasformazione adiabatica (reversibile)

$$\Delta U = Q - L; \quad Q = 0 \quad \Rightarrow dU = C_v dT = -\delta L = -p dV$$

$$C_v dT = -p dV; \quad pV = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V}$$

$$C_v dT = -nRT \frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{C_v}{nR} \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V}$$

$$\frac{C_v}{nR} \log \frac{T_2}{T_1} = -\log \frac{V_2}{V_1} = \log \frac{V_1}{V_2}$$

Trasformazione adiabatica di un gas ideale

Dalla relazione di Mayer

$$nR = C_p - C_v \Rightarrow \gamma = \frac{C_p}{C_v} \Rightarrow \frac{C_v}{nR} = \frac{C_v}{C_p - C_v} = \frac{1}{\gamma - 1}$$

$$\frac{1}{\gamma - 1} \log \frac{T_2}{T_1} = \log \frac{V_1}{V_2}; \quad \log \frac{T_2}{T_1} = (\gamma - 1) \log \frac{V_1}{V_2}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1}; \quad T V^{\gamma-1} = \text{cost.}$$

$$\text{dall'equazione di stato } T = p \frac{V}{nR} \Rightarrow p V^\gamma = \text{cost.}$$

Lavoro e calore nelle trasformazioni dei gas perfetti

Trasformazione isocora:

$$\begin{aligned}\delta L &= p dV = 0 \Rightarrow L = 0 \\ \delta Q &= dU = C_v dT \Rightarrow Q = C_v \Delta T\end{aligned}$$

Trasformazione isobara:

$$\begin{aligned}\delta L &= p dV \Rightarrow L = p \Delta V = p(V_2 - V_1) \\ \delta Q &= C_p dT \Rightarrow Q = C_p \Delta T\end{aligned}$$

Trasformazione isoterna:

$$\begin{aligned}\delta L &= p dV = V_1 p_1 \frac{dV}{V} \Rightarrow L = \int_{V_1}^{V_2} V_1 p_1 \frac{dV}{V} = V_1 p_1 \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \\ \delta Q &= \Delta U + L = 0 + L = V_1 p_1 \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right)\end{aligned}$$

Trasformazione adiabatica:

$$\begin{aligned}\delta Q &= 0 \Rightarrow Q = 0 \\ Q - L &= \Delta U \Rightarrow L = -\Delta U = -C_v(T_2 - T_1) = C_v(T_1 - T_2)\end{aligned}$$

Richiami ed argomenti correlati

Il Primo Principio della Termodinamica

L'Equivalenza Calore-Lavoro

Abbiamo parlato spesso di forze dissipative, e visto come il lavoro di queste forze abbia sempre come risultato una diminuzione dell'energia meccanica. Apparentemente, quindi, l'energia meccanica "sparisce".

Joule dimostrò, in una celebre esperienza, che *il lavoro si trasforma in calore in proporzioni fisse; pertanto, calore e lavoro sono due forme di scambio energetico (e non di energia!)*

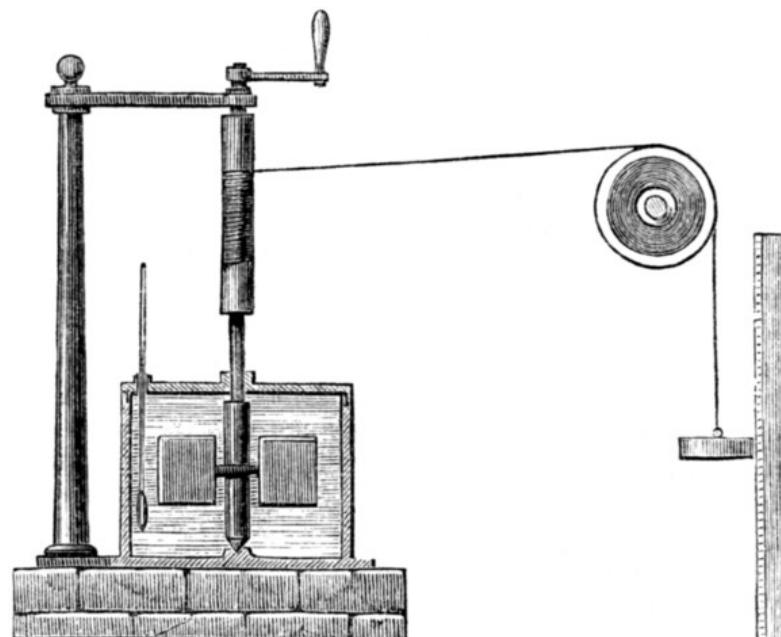
Il peso cade partendo da fermo, e trascina il mulinello immerso come in figura. Il liquido (acqua) rallenta le palette e quindi il peso.

$$\Delta U = mgh$$

$$Mc_v \Delta T = mgh$$

$$c_v = \frac{mgh}{M \Delta T}$$

Definendo la *caloria* come il calore da fornire a 1 g di acqua per far innalzare la temperatura di 1 °C, abbiamo 1 cal = 4.186 J



Il Primo Principio della Termodinamica

Osservazioni sperimentali e considerazioni teoriche portano ad enunciare il **Primo Principio** della Termodinamica, come:

*Dato un sistema termodinamico, esiste **sempre** una funzione delle **sole** coordinate termodinamiche, detta **energia interna**, la cui variazione in ogni trasformazione è pari alla differenza tra il calore assorbito dall'ambiente e il lavoro effettuato sull'ambiente.*

$$\Delta U = Q - L$$

Il Primo Principio esprime la conservazione dell'energia in forma più generale della sola energia meccanica.

Attenzione ai segni!

La funzione energia interna dipende solo dalle coordinate termodinamiche, non dal modo in cui si arriva in una certa configurazione.

La funzione energia interna è definita a meno di una costante arbitraria.
Cristiano Bozza

Il Primo Principio della Termodinamica

Nei sistemi chiusi, non sono possibili per definizione scambi di massa.

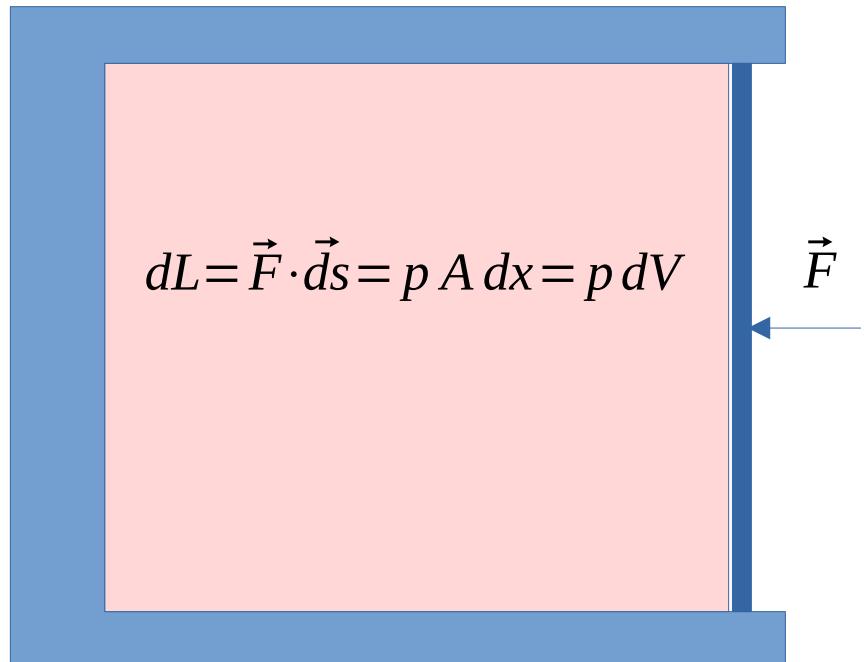
Per un sistema *idrostatico*, ossia capace di scambiare lavoro per variazioni di volume, si ha, in particolare:

$$\Delta U = Q - L$$

$$dU = dQ - dL = dQ - p dV$$

In termodinamica, si usa distinguere i differenziali esatti da quelli che dipendono dalla particolare trasformazione

$$dU = \delta Q - \delta L = \delta Q - p dV$$



Il Primo Principio della Termodinamica

Per un sistema chiuso idrostatico, in una trasformazione **isocora**, ossia *a volume costante, $dV = 0$* .

Se le pareti sono diatermiche (ossia consentono gli scambi di calore), possiamo scrivere:

$$dU = \delta Q - \delta L = \delta Q - p dV = \delta Q$$

D'altra parte, l'incremento di temperatura è proporzionale al calore assorbito, secondo una costante detta **calore specifico a volume costante**; inoltre, a parità di calore assorbito, la temperatura varia meno per sistemi di massa maggiore. Scriviamo quindi:

$$\Delta Q = C_v \Delta T \quad \Rightarrow \quad \delta Q = C_v dT$$

Il Primo Principio della Termodinamica

Classifichiamo le grandezze finora introdotte:

$p \rightarrow$ grandezza **intensiva** (non dipende dalla massa del sistema)

$T \rightarrow$ grandezza **intensiva** (non dipende dalla massa del sistema)

$V \rightarrow$ grandezza **estensiva** (proporzionale alla massa del sistema); volume specifico $v = V/m$

$U \rightarrow$ grandezza **estensiva** (proporzionale alla massa del sistema); energia interna specifica $u = U/m$

Se descriviamo lo stato con temperatura e volume abbiamo:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$
$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_v$$

Il pedice nelle parentesi indica la grandezza che rimane costante mentre l'altra varia