

Primo principio della Termodinamica

- Video introduzione
- Equilibrio termico
- Definizione di temperatura
- Esperimento di Joule
- Primo principio della Termodinamica
- Trasmissione del calore

Antonio Pierro @antonio_pierro_
(https://twitter.com/antonio_pierro_)

Per consigli, suggerimenti, eventuali errori o altro potete scrivere una email a [antonio.pierro\[at\]gmail.com](mailto:antonio.pierro[at]gmail.com)

Video Introduzione

FISICA calore e termodinamica



Sistema termodinamico e ambiente

- Il *sistema termodinamico* è una porzione di spazio materiale che può essere costituita da una o più parti, per esempio il volume di un gas o un liquido in equilibrio con il suo vapore.
- L'*ambiente* è quell'insieme con cui il sistema termodinamico può interagire, per esempio un fluido in cui è immerso il sistema.

Sistema aperto/chiuso

- Se tra il sistema termodinamico e l'ambiente:
 - avvengono scambi di energia e di materia, il sistema è detto *aperto*.
 - avvengono solo scambi di energia, il sistema si dice *chiuso*.
 - non avvengono scambi di energia e di materia, il sistema si dice *isolato*.

Variabili di stato

- Per i sistemi a molte particelle non è possibile dare posizione e velocità di ogni particella contemporaneamente.
- Si descrive il sistema mediante pochi parametri legati ai valori medi delle grandezze dinamiche:
 - **Volume** (m^3)
 - **Pressione** (Pascal o Pa): dovuta agli urti delle particelle sulle pareti.
 - **Temperatura** (Kelvin o K): legata al valore medio delle energie cinetiche delle particelle.

Equilibrio termodinamico

- L'equilibrio termodinamico è il risultato di tre tipi di equilibrio:
 - equilibrio meccanico: inteso come equilibrio di forze e momenti, secondo quanto studiato in Meccanica.
 - equilibrio chimico: quando non avvengono trasformazioni chimiche.
 - equilibrio termico: quando la temperatura è costante ovunque.

Equilibrio termico tra due sistemi

- Dati due sistemi termodinamici A e B, aventi rispettivamente temperatura T_A e T_B , si dicono in equilibrio termico se hanno la stessa temperatura:

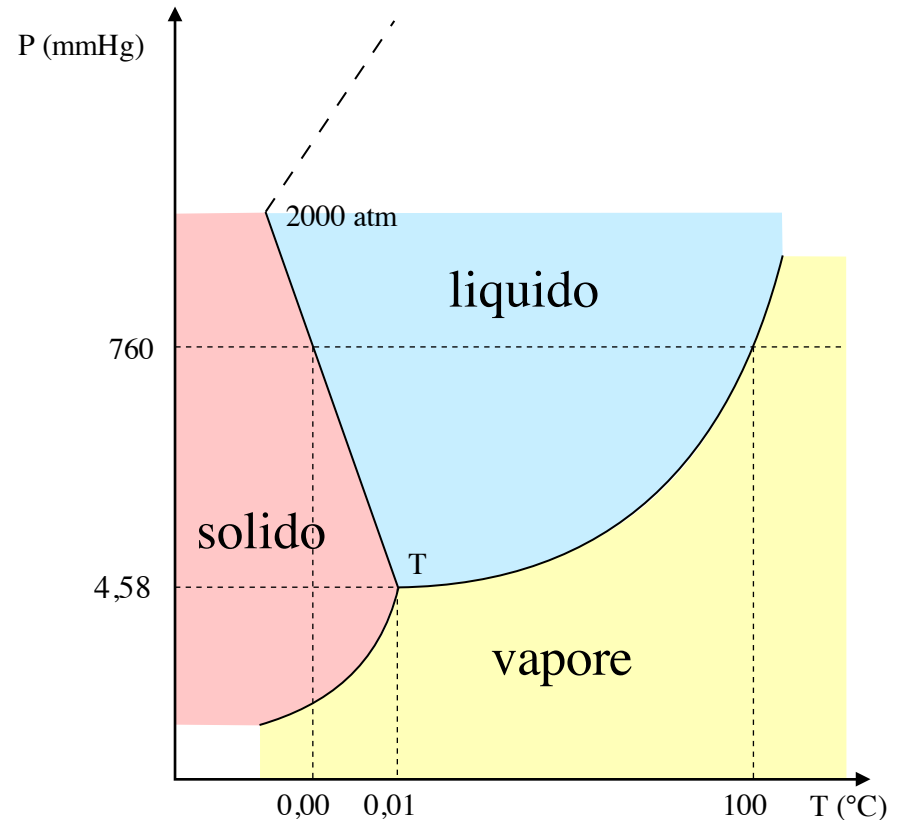
$$T_A = T_B$$

- Se il sistema A è in equilibrio termico con C e se il sistema B è in equilibrio termico con C, allora A è in equilibrio termico con B:

$$T_A = T_C \text{ e } T_B = T_C \Rightarrow T_A = T_B$$

Temperatura 1/3

- Il punto triplo dell'acqua è quel particolare stato in cui ghiaccio, acqua e vapore sono in equilibrio.
- Al punto triplo dell'acqua assegniamo arbitrariamente la temperatura di 273 Kelvin.



Temperatura 2/3

- Si osserva che un aumento di temperatura determina la dilatazione termica dei solidi e dei liquidi.

- Dilatazione lineare:

$$\Delta L = L_0 \alpha \Delta T$$

dove α è il coefficiente di dilatazione lineare.

L_0 è la lunghezza iniziale.

ΔT è la variazione di temperatura.



Temperatura 3/3

- Sia X una grandezza fisica che varia con la temperatura (volume, lunghezza, pressione, ecc.).
- Il dispositivo che misura questa caratteristica X sarà chiamato termometro.
- Per definizione un termometro che misura il punto triplo dell'acqua dà il valore X_{pt} :

$$\theta(X_{pt}) = \alpha X_{pt} = 273K$$

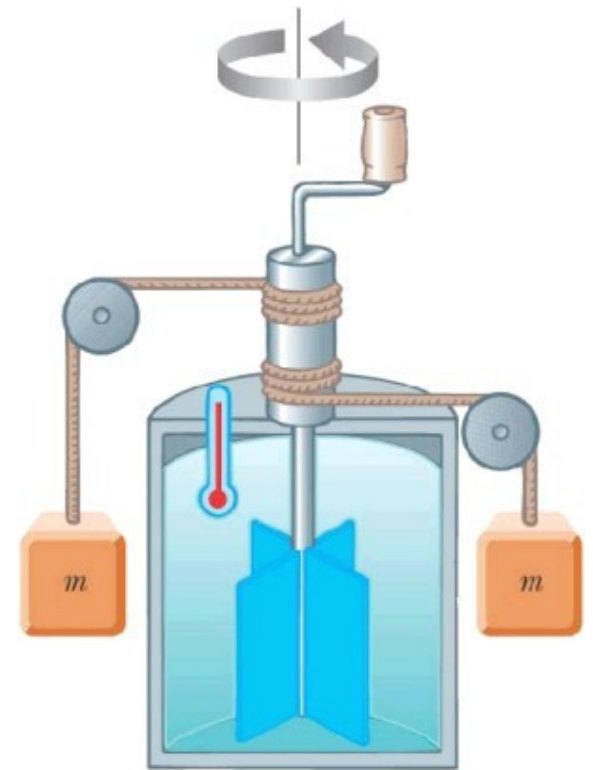
- La temperatura T del sistema sarà quindi:

$$T = 273 \frac{X}{X_{pt}} K$$

Esperimento di Joule

- Consideriamo un sistema termodinamico costituito da una certa quantità d'acqua e un mulinello racchiuso entro pareti *adiabatiche* (nessuno scambio di calore con l'esterno).
- L'acqua, agitata dal mulinello, viene riscaldata per attrito.
- Per l'energia potenziale possiamo scrivere la seguente relazione:

$$\Delta E_p = -mgh = -W = \Delta U$$



Primo principio della Termodinamica 1/2

- Dati due stati A e B, la variazione di energia interna $\Delta U = U(A) - U(B)$ è pari alla differenza del calore assorbito e dal lavoro compiuto.

$$\Delta U = Q - W$$

Questa relazione viene assunta come postulato basato sull'esperienza.

- Questa relazione contiene come caso particolare quello dell'esperimento di Joule.

Primo principio della Termodinamica 2/2

- Il termine energia interna U indica l'energia legata a proprietà interne al sistema, come moto molecolare o forze intermolecolari che dipendono dalla temperatura del sistema.
- Il primo principio della Termodinamica mette in evidenza l'esistenza di un meccanismo di scambio di energia che è riconducibile a fenomeni meccanici microscopici e a cui diamo il nome di calore.
- Joule trovò il seguente risultato: $1 \text{ Caloria} = 4.186 \text{ Joule}$

Trasformazione ciclica o chiusa

- Se un sistema termodinamico esegue una qualsiasi trasformazione che lo riporti allo stato iniziale (trasformazione ciclica o chiusa) si ha:

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

- Se nella trasformazione ciclica il sistema assorbe calore, esso fornisce lavoro (macchina termica):

$$Q > 0 \text{ e } W > 0$$

- Se il sistema cede calore, esso deve subire un lavoro:

$$Q < 0 \text{ e } W < 0$$

Trasformazioni infinitesime

- Per risolvere un problema specifico può essere utile considerare trasformazioni termodinamiche nelle quali le variabili cambiano di quantità infinitesime:

$$dQ = dU - dW$$

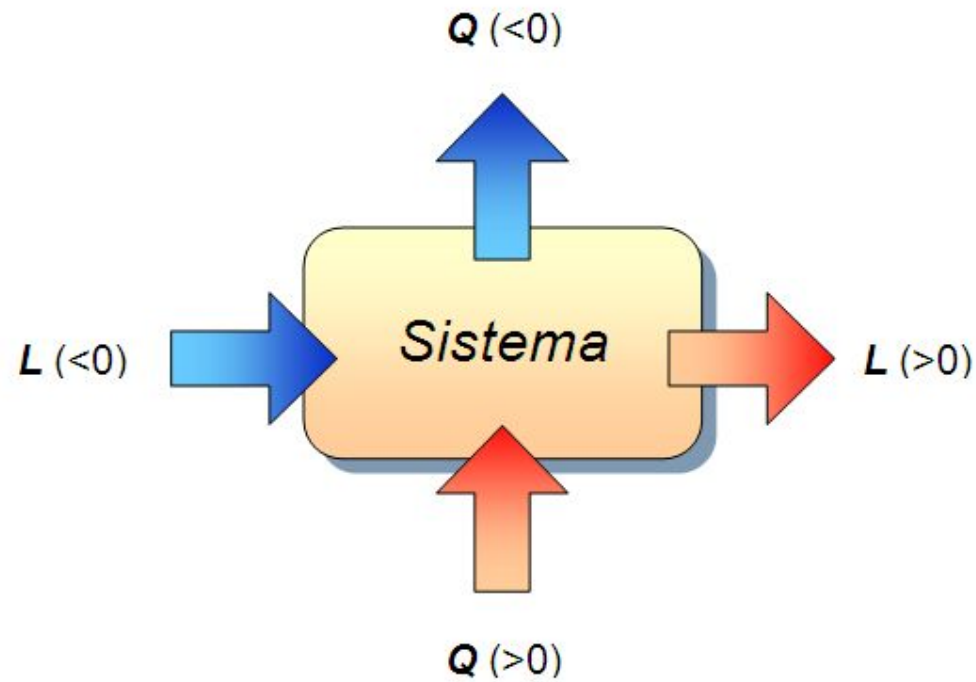
- Per una trasformazione finita, integrando, si ha:

$$\Delta U = \int_A^B dU = U_B - U_A, \quad Q_{AB} = \int_A^B dQ$$

Convenzione sui segni 1/2

Flusso di energia	Segno
Calore che entra in un sistema dall'esterno	$Q > 0$
Lavoro che è compiuto da un sistema sull'esterno	$L > 0$
Calore che esce da un sistema verso l'esterno	$Q < 0$
Lavoro che è compiuto sul sistema dall'esterno	$L < 0$

Convenzione sui segni 2/2



Trasformazione reversibile

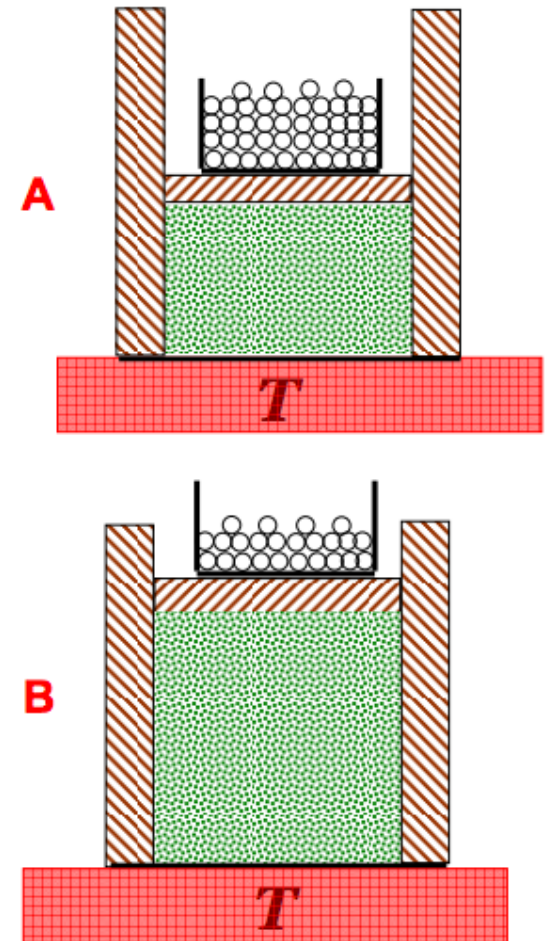
- Una trasformazione si dice reversibile se in ogni punto i parametri di stato sono definiti.
- Una trasformazione reversibile può essere arrestata in qualunque stato intermedio e, variando di poco le condizioni esterne, si può invertire il verso della trasformazione.

Trasformazione irreversibile

- Una trasformazione si dice irreversibile quando i parametri di stato non sono definiti punto per punto.
- Una trasformazione irreversibile può avvenire in una sola direzione e, una volta raggiunto lo stato finale, non è possibile tornare allo stato iniziale.
- Sono presenti forze dissipative.

Trasformazione reversibile (esempio)

- La trasformazione A-B è reversibile se rimuoviamo una alla volta le sfere di piombo.
- In questo caso il sistema è, istante per istante, in equilibrio con l'ambiente.
- È possibile ripercorrere la trasformazione all'indietro variando di un infinitesimo un parametro di stato.



Trasformazione irreversibile (esempio)

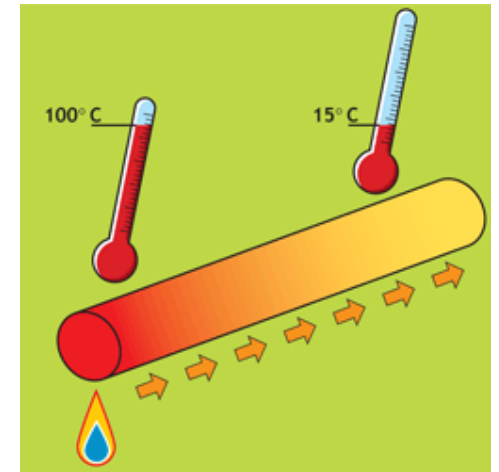
- Un corpo con velocità iniziale \vec{v} viene frenato dall'attrito con il piano su cui si muove fino a fermarsi.
- L'energia cinetica diminuisce e contemporaneamente si osserva un aumento di temperatura delle superfici a contatto.
- Successivamente i corpi riscaldatisi cedono calore all'ambiente e alla fine la loro temperatura risulta essere pari alla temperatura ambiente.
- Complessivamente sparisce l'energia cinetica, ma viene ceduto calore all'ambiente in quantità uguale.

Propagazione del calore

- Il trasferimento del calore tra sistemi può avvenire nei seguenti modi:
 - Conduzione
 - Convezione
 - Irraggiamento

Conduzione

- Tra corpi a contatto si ha una trasmissione, per urti, di energia cinetica tra le molecole appartenenti alle superfici a contatto.



Conduzione, legge di Fourier 1/2

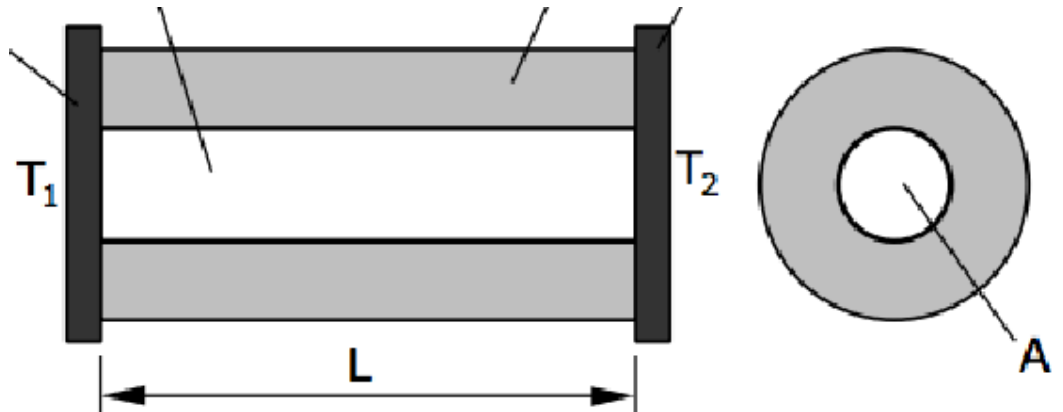
- Il flusso di calore $\frac{dQ}{dt}$ scambiato fra due pareti solide di confine a diversa temperatura può essere calcolato attraverso la legge di Fourier:

$$d\Phi = \frac{dQ}{dt} = -k \vec{\nabla} T \cdot \vec{dS} = -k dS \vec{\nabla} T \cdot \vec{n}$$

dove \vec{n} è il versore normale all'area infinitesima dS , T è la temperatura e K la costante di conducibilità termica.

Conduzione, legge di Fourier 2/2

- Si osserva che la quantità di calore Q trasmessa attraverso la barra nell'intervallo di tempo Δt è:

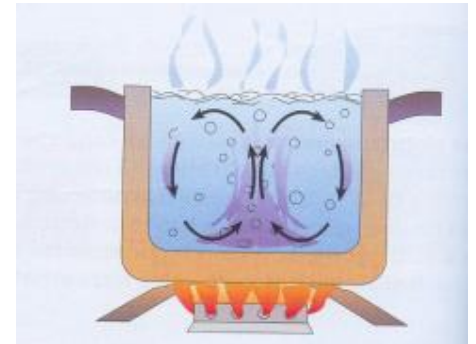


- **direttamente proporzionale** alla differenza di temperatura dT , all'area A della sezione trasversale e
- **inversamente proporzionale** alla lunghezza L :

$$d\Phi_x = -kA \frac{dT}{dx} \Rightarrow \frac{\Phi_x}{A} \int_0^L dx = - \int_{T_1}^{T_2} k dT \Rightarrow \Phi_x = \frac{Ak}{L} (T_1 - T_2)$$

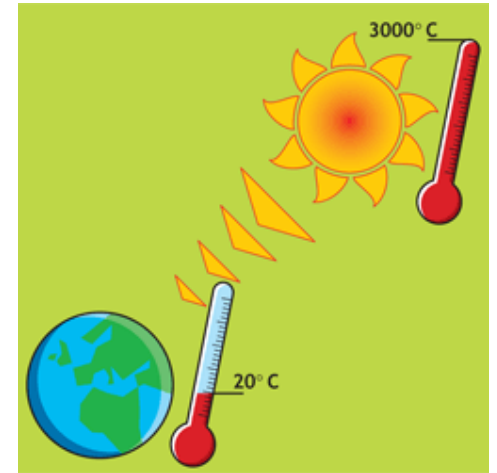
Convezione

- Aumentando di temperatura, il fluido a contatto con la fonte di calore si espande e diminuisce di densità, generando moti convettivi in cui il fluido caldo sale verso l'alto e quello freddo scende verso il basso.
- Brezza di mare:
 - durante il giorno dal mare verso la costa,
 - durante la notte dalla costa verso il mare.



Irraggiamento

- Al contrario della conduzione e della convezione, non c'è contatto diretto e non necessita di un mezzo per propagarsi.
- La trasmissione di energia avviene attraverso l'emissione e l'assorbimento di radiazione elettromagnetica.



Irraggiamento - legge di Stefan-Boltzmann

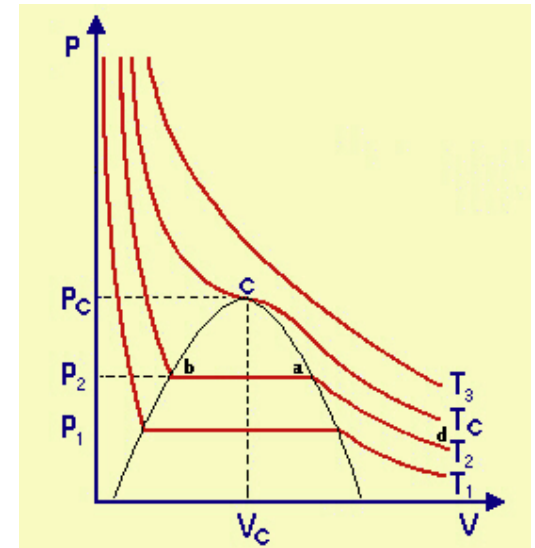
- Ogni corpo assorbe e irraggia onde elettromagnetiche, che si propagano anche nel vuoto, secondo la legge di Stefan-Boltzmann:

$$\frac{dE}{dT} = \epsilon \sigma S T^4$$

- dove $\frac{dE}{dt}$ è l'energia dissipata per unità di tempo, ϵ è l'emissività del corpo, σ è la costante di Stefan ed S è l'area della superficie irraggiante.

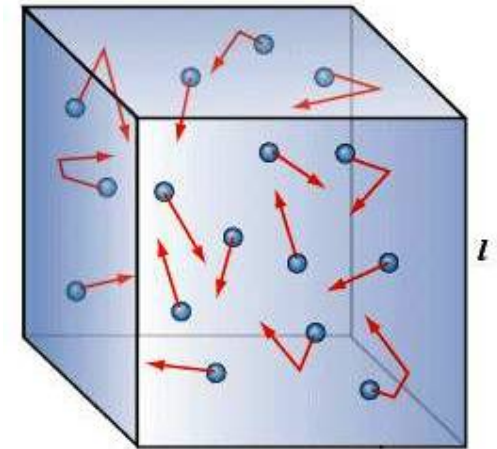
Diagramma P-V

- In Cinematica abbiamo definito il diagramma orario per rappresentare le caratteristiche principali del moto di un corpo.
- In Termodinamica allo stesso scopo è usato il diagramma PV, uno spazio in cui sull'asse delle ascisse è posto il volume del sistema e sull'asse delle ordinate la pressione.
- Ciascuna delle curve mette in relazione il volume e la pressione a temperatura costante ed è detta isoterma.



Gas ideale

- Un gas ideale o perfetto ha le seguenti caratteristiche:
 - Le sue particelle hanno volume nullo,
 - Le forze attrattive tra le particelle sono nulle,
 - Le collisioni tra le particelle del gas o tra le particelle del gas e le pareti del recipiente sono perfettamente elastiche.
- È evidente che non esiste un gas perfetto nella realtà.

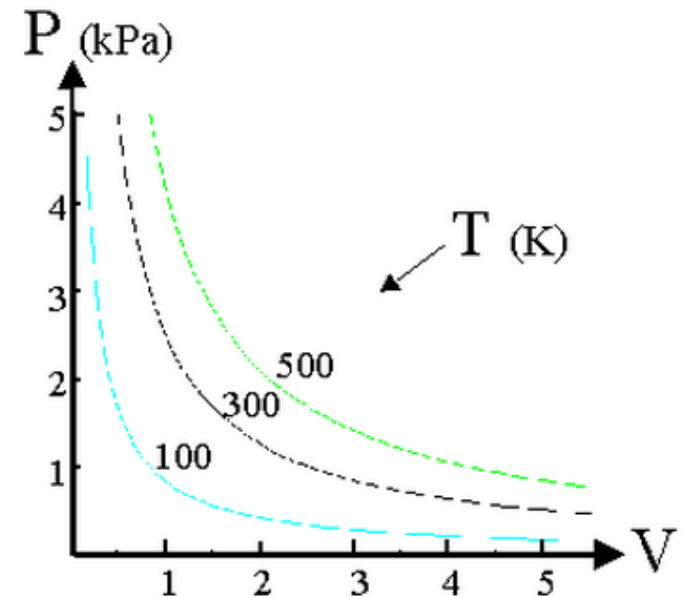


Legge dei gas perfetti o ideali

- Un gas ideale rispetta la legge dei gas perfetti:

$$p * V = n * R * T$$

- in cui p è la pressione,
 V è il volume,
 n è il numero di moli ($n * N_A$ è il numero di molecole presenti),
 R è la costante dei gas perfetti (circa 8,314 J/K·mol),
 T è la temperatura in gradi Kelvin.



Le tre leggi empiriche della Chimica

La legge dei gas perfetti riassume le tre leggi empiriche della Chimica:

Legge di Boyle	$V \propto \frac{1}{P}$	n e T costanti
----------------	-------------------------	----------------

Legge di Gay-Lussac	$V \propto T$	n e P costanti
---------------------	---------------	----------------

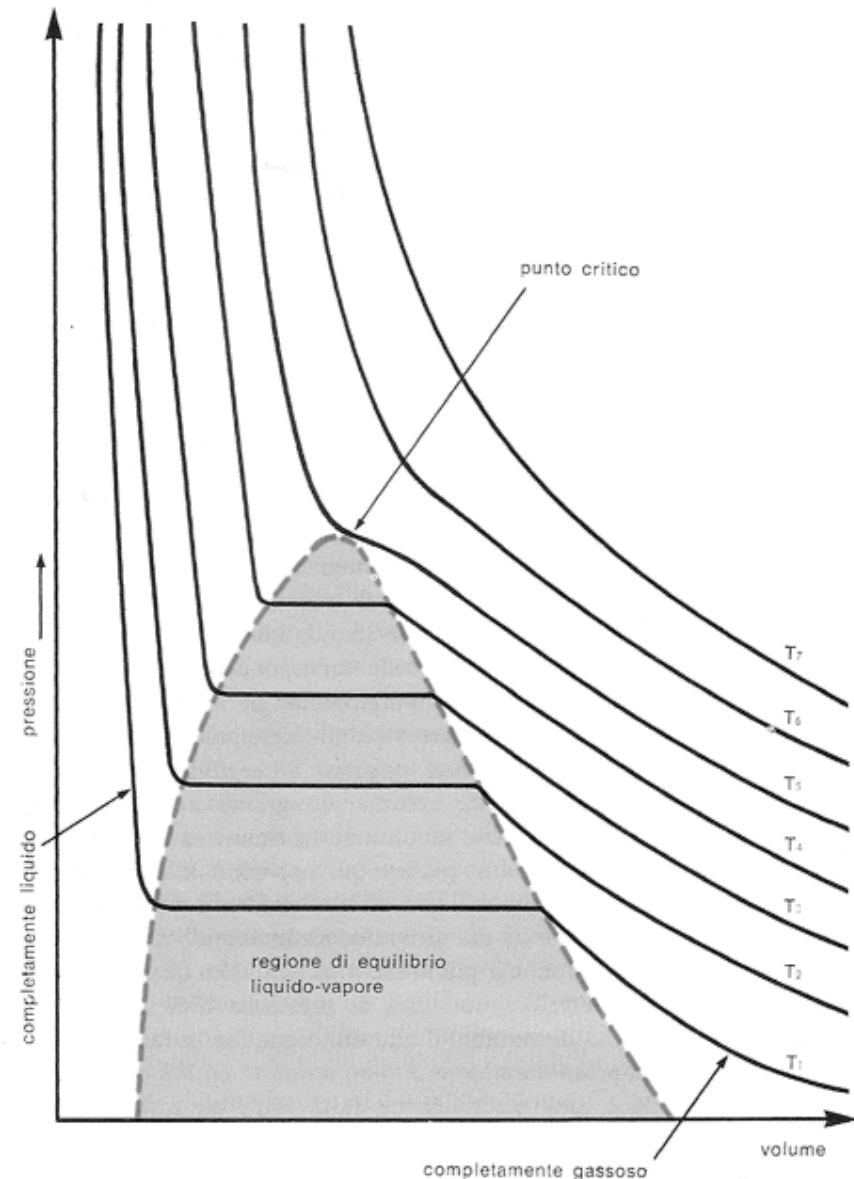
Legge d'Avogadro	$V \propto n$	T e P costanti
------------------	---------------	----------------

Equazione di van der Waals

- È una buona approssimazione per i gas reali:

$$(V - b)\left(P + \frac{a}{V^2}\right) = RT$$

dove a e b sono due costanti caratteristiche che dipendono dal gas in esame.



Scambio di calore

- Il calore dQ , che si deve fornire o sottrarre per variare di una quantità dT la temperatura di una sostanza di massa m , è pari a

$$dQ = c * m * dT \Rightarrow Q = m \int_{T_A}^{T_B} c dT$$

- Il calore specifico di una sostanza, c , è definito come la quantità di calore necessaria per aumentare (o diminuire) la temperatura di una unità di massa di 1 K (o equivalentemente di 1°C).
- Il prodotto $C = m * c$ è detto capacità termica del corpo.

Calore specifico

- Il calore specifico di una sostanza dipende dalla trasformazione fisica a cui tale sostanza è sottoposta, e in particolare dalla grandezza fisica x conservata nella trasformazione.
- Nel caso di un sistema gassoso si definiscono i calori specifici a volume o a pressione costante:

$$c_v = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{V=\text{costante}}, \quad c_p = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{P=\text{costante}}$$

e integrando:

$$Q = n \int_{T_A}^{T_B} c_v dT, \quad Q = n \int_{T_A}^{T_B} c_p dT$$

Calore specifico per un gas ideale

- In un gas ideale i calori specifici o sono costanti o dipendono soltanto dalla temperatura; vale per essi la relazione di Mayer:

$$c_p - c_v = R$$

- Per i calori specifici dei gas ideali, si trovano sperimentalmente i seguenti risultati:

gas monoatomici	$c_v = \frac{3}{2} R$	$c_p = \frac{5}{2} R$
-----------------	-----------------------	-----------------------

gas biatomici	$c_v = \frac{5}{2} R$	$c_p = \frac{7}{2} R$
---------------	-----------------------	-----------------------

Dimostrazione della relazione di Mayer 1/2

- Per il primo principio della Termodinamica:

$$dQ = dU + dW \Rightarrow dQ = nC_V dT + PdV$$

- Differenziamo l'equazione dei gas perfetti:

$$PV = nRT \Rightarrow P * dV + V * dP = n * R * T$$

- Sostituendo:

$$\begin{aligned} nC_V dT + n * R * T - V * dP &= dQ \\ \Rightarrow n(C_V + R)dT - VdP &= dQ \end{aligned}$$

Dimostrazione della relazione di Mayer 2/2

- Si consideri una trasformazione isobara (pressione costante):

$$n(C_V + R)dT = dQ$$

- Si consideri il calore specifico a pressione costante:

$$n * C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{P=const}$$

- Avendo fatto una trasformazione isobara:

$$n(C_V + R)dT = dQ \Rightarrow n(C_V + R) = \frac{dQ}{dT} = n * C_P$$
$$C_V + R = C_P \Rightarrow C_V - C_P = -R$$

Cambiamenti di fase

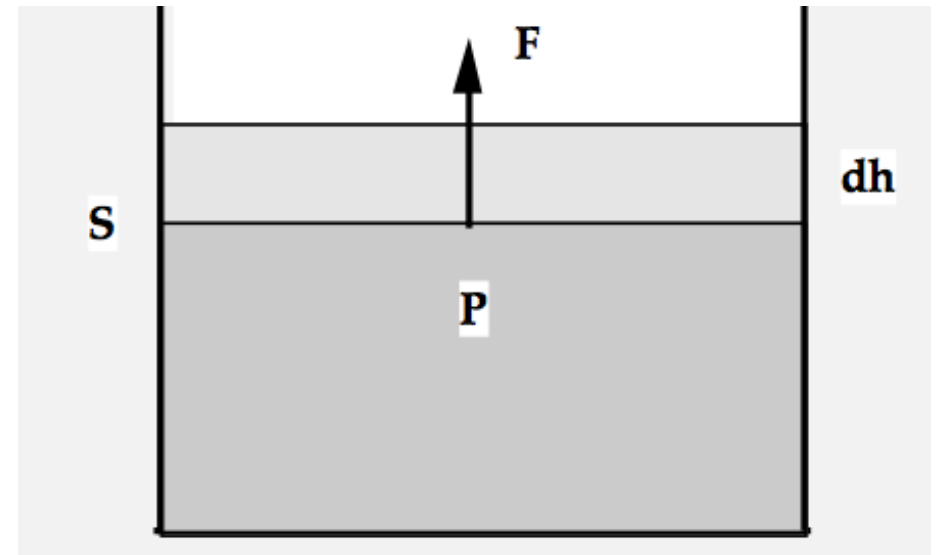
- Il cambiamento di fase è un processo isotermico in cui il sistema cambia fase (per esempio dalla fase solida alla fase liquida).
- Questi cambiamenti avvengono con scambio di calore tra sistema e ambiente, data dalla formula:

$$Q = m\lambda$$

- m è la massa che cambia di fase e λ è il calore latente dello specifico cambiamento di fase, pari al calore che occorre cedere o sottrarre all'unità di massa della sostanza per farle cambiare di fase.

Il lavoro in Termodinamica 1/2

- Si consideri un sistema gassoso contenuto in un cilindro di sezione S delimitato da un pistone mobile, come mostrato in figura.



- Se P è la pressione esercitata dal gas sul pistone allora:
$$dW = F * dh = P * S * dh; \quad dV = S * dh \Rightarrow dW = P * dV$$
- Si noti che se il lavoro viene fatto dall'esterno (cioè spostando il pistone verso il basso), allora $dV < 0$ e quindi il lavoro dW è negativo.

Il lavoro in Termodinamica 2/2

- Possiamo scrivere il primo principio come:

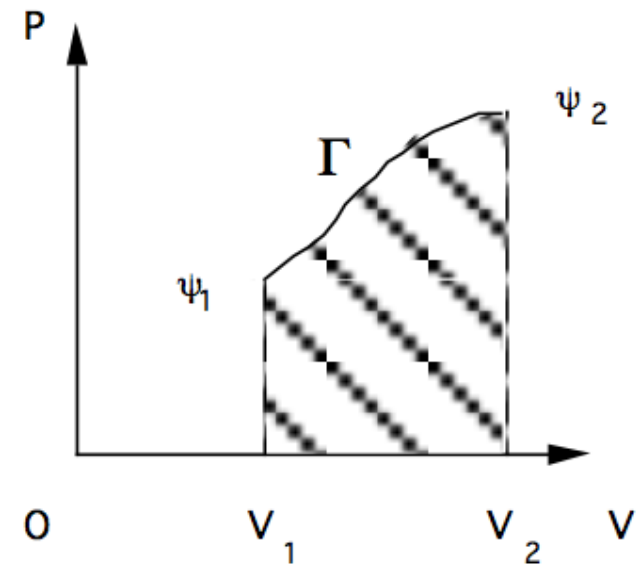
$$dQ = dU + dW \Rightarrow$$
$$dQ = dU + P * dV$$

- Per una trasformazione finita:

$$dW = P * dV \Rightarrow$$

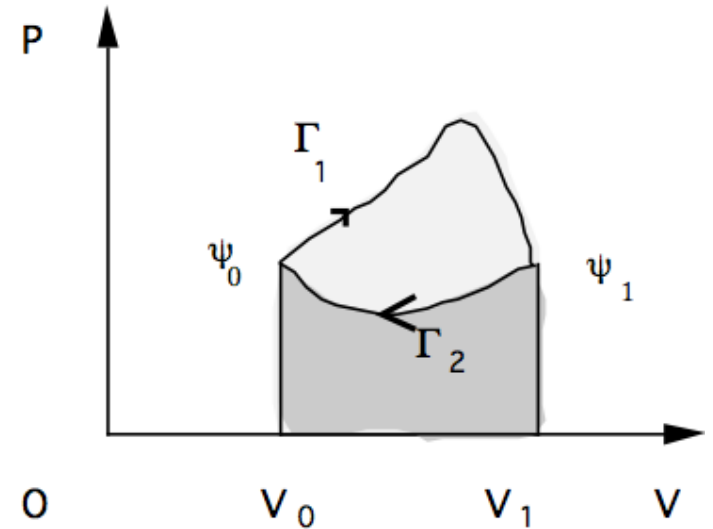
$$L = \int_{\Gamma} P * dV$$

- Si noti che il lavoro compiuto durante la trasformazione Γ è dato dall'area della figura tratteggiata e che in generale dipende dalla trasformazione.



Il lavoro in una trasformazione ciclica

- Si calcoli ora il lavoro compiuto durante una trasformazione ciclica Γ .
- Sia la trasformazione ciclica composta di due trasformazioni Γ_1 e Γ_2 che congiungono gli stati Ψ_0 e Ψ_1



- Il lavoro compiuto dal sistema durante la trasformazione ciclica è dunque:

$$W_{\Gamma} = \int_{\Gamma_1} P * dV + \int_{-\Gamma_2} P * dV = \int_{\Gamma_1} P * dV - \int_{\Gamma_2} P * dV$$

che rappresenta l'area grigio chiaro del disegno.

Trasformazioni di un gas

Trasformazione	Grandezza costante
Isobara	Pressione
Isocara	Volume
Isoterma	Temperatura
Adiabatica	Calore

Trasformazione isobara (gas ideale)

$$P = \text{costante} \Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Trasformazione isocora (gas ideale)

$$V = \text{costante} \Rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Trasformazione isoterma (gas ideale)

$$T = \text{costante} \Rightarrow P * V = \text{costante}$$

Trasformazione adiabatica (gas ideale)

- Per il primo principio della Termodinamica:

$$dU = dQ - dW, \quad dQ = 0 \Rightarrow dU = -dW \Rightarrow C_V dT = p dV$$

- Si dimostra che per un gas ideale vale la seguente relazione:

$$P * V^\gamma = \text{costante}, \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$