

Gas 1 (Leggi dei gas)

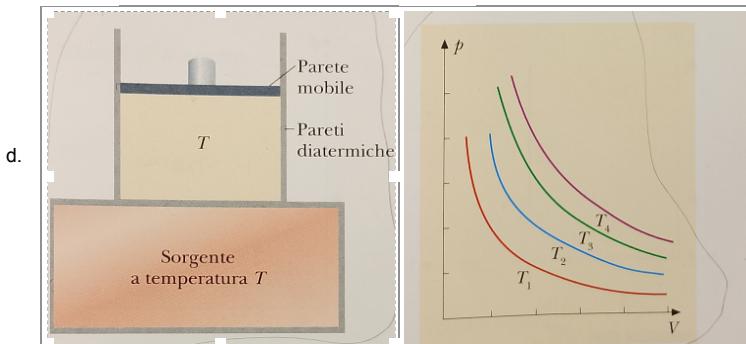
sabato 5 aprile 2025 10:37

Andiamo ora a parlare dei gas, ma cosa sono? Per gas si intende **un fluido che non ha né volume proprio (occupando così il volume del recipiente) ed è facilmente comprimibile (con immediate variazioni di volume, densità e pressione)**. In generale andremo a studiare la situazione nella quale il gas è racchiuso in un contenitore di volume V , di pressione P . Quindi le variabili che useremo per descrivere lo stato termodinamico di un gas sono le seguenti : **PRESSIONE P, VOLUME V, TEMPERATURA T**. In generale un gas può compiere trasformazioni in cui scambia soltanto lavoro o calore con l'ambiente oppure entrambi : in ogni caso c'è il primo principio della termodinamica a regolare il bilancio energetico. **In generale si ha a che fare con un gas ideale** : ovvero quel gas che ha pressione sufficientemente bassa e di temperatura alla quale avverrebbe la condensazione. Andiamo ora a vedere le tre principali trasformazioni possibili : **isoterma di Boyle, isobara di Volta-Gay Lussac, isocora di Volta-Gay Lussac**

Gay Lussac

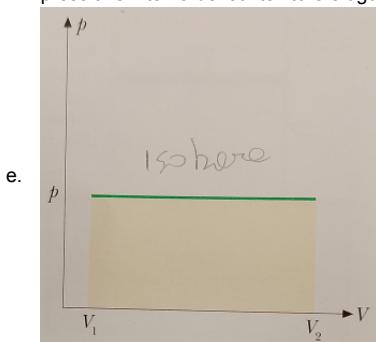
1. Isoterma (stessa temperatura)

- Si supponga di avere un gas in equilibrio termodinamico ad una certa pressione entro un dato volume ed a temperatura T : se si fa variare la pressione ed il volume, **mantenendo la stessa temperatura**, si ha che in tutti gli stati possibili di equilibrio isoterme vale la **legge di Boyle (prodotto pressione volume non varia)**
 - $PV=c$ onstante
 - Quindi a temperatura costante la pressione è inversamente proporzionale al volume**
- Più in dettaglio : **una trasformazione isoterma** tra due stati di equilibrio di un gas si può realizzare così : pongo un contenitore a pareti diatermiche a contatto con una sorgente di calore e la parete mobile si muove in seguito a variazioni infinitesime di pressione tra gas ed ambiente esterno. Quindi applicando la legge di Boyle si arriva a : $p_1V_1=p_2V_2$.
- Andando quindi in un piano cartesiano : **piano di Clayperon**, per ogni temperatura (o meglio ogni insieme di punti dove vi è equilibrio termico a temperatura T), si ha un ramo di iperbole



2. Isobara (stessa pressione)

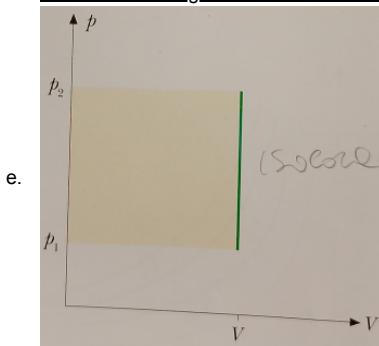
- Se la pressione di un gas, durante una trasformazione resta costante, si ha questo tipo di trasformazione. Quindi in generale in questo tipo di trasformazioni si ha che il volume varia linearmente con la temperatura:
- $V=V_0(1+\alpha t)$
- Dove la temperatura è espressa in gradi Celsius, V_0 è il volume occupato dal gas per $t=0$ ed α è il **coefficiente di dilatazione termica**
- Per validare questa legge si procede così: si mette il gas in equilibrio termico con diverse sorgenti di calore, **mantenendo sempre equilibrio meccanico con ambiente** (pressione interna del contenitore è uguale a quella esterna che è costante)



3. Isocora (stesso volume)

- In questo tipo di trasformazione si ha che il volume è costante, e quindi la pressione risulta funzione lineare della temperatura
- $P=P_0(1+\beta t)$
- Dove la temperatura è espressa in gradi Celsius p_0 è la pressione del gas al tempo $t=0$ e β una costante

- d. Per validare questa legge si utilizza il solito contenitore , mantenendo bloccata la parete mobile e misurando la pressione in diversi punti di equilibrio, sempre avendo il contenitore del gas in contatto termico con diverse sorgenti di calore



- e. f. In generale: più mi avvicino alle condizioni di gas ideale (bassa pressione ed alta temperatura) , più le costanti α e β assumono lo stesso valore **che vale per tutti i gas**:

$$\alpha = \beta = \frac{1}{273,15} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2}$$

- g. Quindi riscrivendo le leggi per l'isocora e l'isobara si arriva a :

$$V = V_0 \alpha \left(\frac{1}{T} + t \right) = V_0 \alpha T$$

$$P = P_0 \left(\frac{1}{T} + t \right) = P_0 \alpha T$$

- h. Dove con T è indicata la temperatura in Kelvin $\rightarrow T = 273,15 + t$ ($^\circ\text{C}$)

4. Legge di Avogadro

- a. Questa legge dice che : **volumi di gas diversi alla stessa temperatura e pressione , contengono lo stesso numero di molecole**
b. Data quindi la massa M totale del gas e m la massa di ciascuna delle molecole che lo compongono , il numero delle molecole è $N = M/m$:

$$m = A_{\text{mole}} = A \cdot 1,66 \cdot 10^{-23} \text{ kg} \Rightarrow N = \frac{M}{m} = 6,022 \cdot 10^{26} \frac{\text{mole}}{\text{kg}}$$

- d. Quindi considerando una massa M numericamente uguale ad A (A chilogrammi di gas), si chiama chilomole (kmol) la quantità che il numero di Avogadro è uguale a $6,022 \cdot 10^{26}$ molecole/kmol. Se invece si parla di mole si ha che il numero di Avogadro diventa il seguente : $6,022 \cdot 10^{23}$ molecole/mol

- e. Ricordiamo che la mole è la **settima unità fondamentale** , ovvero quella della quantità di materia. Quindi per mole intendiamo una quantità di materia che contiene tante entità elementari quanti sono gli atomi contenuti in 0,012 kg dell'isotopo ^{12}C : **6,022*10²³ molecole/mol**

- f. Come conseguenza di questa legge , una mole di qualsiasi gas, ad una data temperatura e pressione, occupa sempre lo stesso volume :

$$\begin{aligned} P_0 &= 101325 \text{ Pa} \\ T_0 &= 273,15 \text{ K} \end{aligned} \rightarrow V_m = 2,22614 \text{ m}^3 = 22,41 \text{ L}$$

$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$

- h. Dove con V_m viene indicato il volume molare

Andiamo ora a vedere in dettaglio i **gas ideali** : consideriamo moli di gas a pressione atmosferica costante. Mantenendo costante il volume e portando la temperatura al valore T , si arriva all'equazione di **stato del gas ideale** :

$$\begin{aligned} P_T = P_0 \alpha T &\rightarrow P_T V_0 = P_0 V_0 \alpha T = P_0 V_0 \\ \downarrow \\ \text{ma per l'equilibrio} & \rightarrow R = P_0 V_0 \alpha = 1,01325 \cdot 10^5 \cdot 0,022614 \cdot \frac{1}{273,15} \\ \downarrow \\ P_T V_0 = P_0 V_T = P_0 V & \\ \downarrow \\ P V = P_0 V_0 \alpha T = m P_0 V_0 \alpha T & \\ \downarrow \\ P V = m RT & \text{costante gas} \\ \text{constante} & \approx 8,314 \text{ J/molK} \\ \text{iscale} & \approx 8,314 \text{ J/K} \end{aligned}$$

Quindi ora andiamo a dare la definizione di gas ideale : **un sistema nel quale le coordinate termodinamiche in uno stato di equilibrio obbediscono alle legge di stato del gas**: il prodotto tra la pressione ed il volume è proporzionale al numero di moli ed alla temperatura attraverso la costante **R (costante dei gas ideali)**. Dalla legge dei gas ideali è possibile risalire alle 3 trasformazioni : isocora(volume costante), isobara(pressione costante) e isoterna(temperatura costante). La legge dei gas ideali , può essere riscritta in questa forma e ricordando che $n=N/N_A$:

$$\boxed{P(V) = \frac{N}{N_A} R T \Rightarrow N = \frac{P(V)}{R T} N_A}$$

$$\Rightarrow \frac{R}{N_A} = \frac{8,314}{6,022 \cdot 10^{23}} \Rightarrow 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

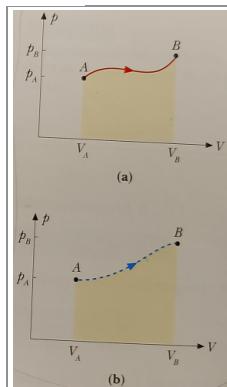
$$2) P = \frac{n}{V} \Rightarrow \frac{P}{n} = \frac{R T}{V}$$

Dove k_B indica la costante di Boltzmann

Gas 2 (Trasformazioni di un gas e lavoro)

sabato 5 aprile 2025 14:11

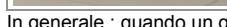
Consideriamo due stati di equilibrio A e B ed un sistema composto da n moli di gas ideale.



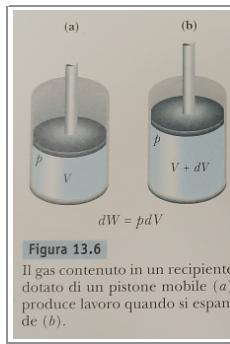
Dove qui si ha una trasformazione attraverso stati di equilibrio termodinamici; Quindi sapendo volume e pressione ricaviamo la temperatura :

$$T_A = \frac{p_A V_A}{n R} , \quad T_B = \frac{p_B V_B}{n R}$$

Mentre nel secondo grafico si ha una trasformazione che non passa per gli stati di equilibrio termodinamico , in quanto c'è stato un processo troppo rapido (no equilibrio meccanico ne termico).



In generale : quando un gas si espande o viene compresso avviene uno scambio di lavoro che in termini di infinitesimi $dW = pdV$. Quindi in una trasformazione finita si ha che :



Con il lavoro compiuto :

$$W = \int_A^B p(V) dV ,$$

Figura 13.6
Il gas contenuto in un recipiente dotato di un pistone mobile (a) produce lavoro quando si espande (b).

Ma in generale bisogna distinguere due casi :

1. **Se la trasformazione è reversibile**

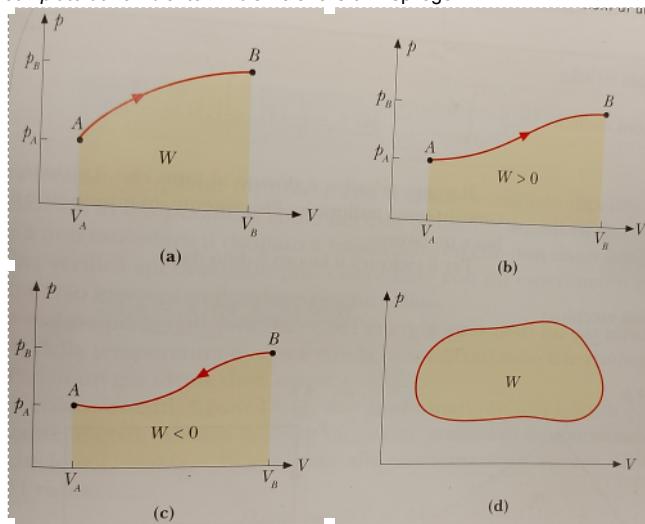
- a. Quindi di può calcolare l'integrale , visto che la pressione è determinata in ogni istante : $p=p_{\text{gas}}=p_{\text{amb}}$

2. **Se è nota la pressione esterna**

- a. Tipico scenario nel quale è costante : come per esempio quella atmosferica
- b. Quindi il lavoro è determinato dalla pressione ambientale per la variazione del volume del gas

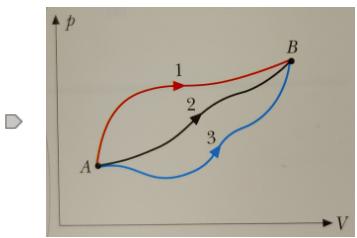
i. $W=p_{\text{amb}}(V_b-V_a)$

Note: se siamo in presenza di trasformazione isocora(stesso volume-> $\Delta V=0$), il lavoro è sempre nullo; se il gas si espande il volume finale è V_b maggiore del volume iniziale V_a ed il gas compie lavoro sull'ambiente che è positivo ; se invece viene compresso ($V_b < V_a$) il gas subisce lavoro (negativo) compiuto dall'ambiente. Andiamo a fare un riepilogo :



Dove in generale il lavoro compito dal gas è uguale all'area compresa tra la curva ed asse dei volumi (figura A), lavoro positivo (figura B), lavoro negativo (figura C) e lavoro è uguale all'area racchiusa se si ha una trasformazione ciclica reversibile (figura D). Si presuppone inoltre che il lavoro è positivo se in senso orario , negativo se anti orario. Se

siamo nella situazione di parità di stato iniziale e finale il lavoro dipende da opportuna trasformazione:



Gas 3 (Calore specifico)

sabato 5 aprile 2025 14:47

In una trasformazione generale un gas scambia anche calore con ambiente per il calcolo si usa il primo principio. Ma può capitare che per trasformazioni non isoterme (non adiabatica) si arrivi ad espressioni del tipo : $Q=nc(T_2-T_1)$, dove n=numero moli , c=calore specifico molare.

Andiamo ora a vedere cosa succede nel caso di isocore ed isobare :

$$dQ = mc_v dT \Rightarrow c_v = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v$$

$$dQ = mc_p dT \Rightarrow c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$$

Dove nel primo caso (isocore) c_v prende il nome di calore specifico molare a volume costante , mentre nel secondo caso c_p prende il nome di calore specifico molare a pressione costante e si misurano in J/mol K. più in generale il calore scambiato per una variazione di temperatura si scrive così :

$$Q_v = mc_v \Delta T ; Q_v = m \int_{T_p}^{T_f} c_v dT$$

$$Q_p = mc_p \Delta T ; Q_p = m \int_{T_p}^{T_f} c_p dT$$

Dove nel primo caso si hanno entrambi i coefficienti costanti. Consideriamo un esempio:

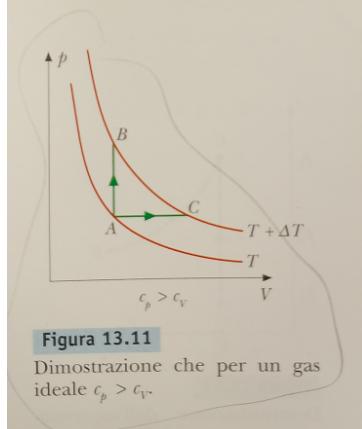


Figura 13.11

Dimostrazione che per un gas ideale $c_p > c_v$.

Dove siamo in presenza di due trasformazioni : isocora e isobara (A->B e B->C). Si ha che :

$$\begin{aligned} &\text{ISOCORA} \\ &Q = \Delta U + \vec{W} \quad (1^{\circ}\text{K} \text{ diurno}) \\ &\downarrow \\ &Q_v = mc_v \Delta T = \Delta U \quad (\vec{W} = 0) \\ &\text{ISOBARA} \\ &\vec{W} = p \Delta V \\ &\downarrow \\ &Q_p = mc_p \Delta T = \Delta U + p \Delta V \end{aligned}$$

Quindi : il calore che bisogna cedere ad una mole di gas ideale per fare aumentare la sua temperatura di 1°K è maggiore a pressione costante che a volume costante , perché a pressione costante il gas compie anche lavoro. Se entrambi i calori specifici molari sono funzioni della temperatura si ha che :

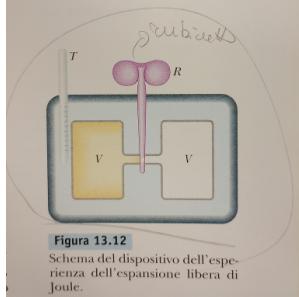
$$dQ = dU + d\vec{W} ; dQ_v = mc_v \Delta T = dU$$

$$dQ_p = mc_p \Delta T = dU + p dV > dQ_v$$

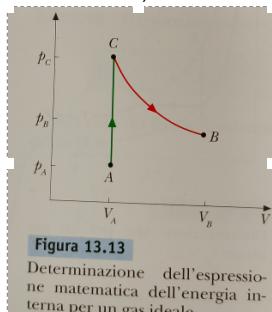
Gas 4 (Energia interna di un gas ideale)

sabato 5 aprile 2025 15:48

Ricordiamo che la dipendenza dell'energia interna di un gas ideale dalle coordinate termodinamiche è stata ricavata analizzando il risultato dell'**esperienza sull'espansione di Joule**:



In un contenitore con pareti rigide e diatermiche, diviso in due parti uguali separate da un rubinetto, si trova un gas nella parte sx, mentre nella parte di dx è stato realizzato il vuoto. Il contenitore è immerso in un calorimetro a temperatura di equilibrio T_e . Si apre il rubinetto r si lascia espandere il gas: in questo caso si parla di **espansione libera** in quanto non ci sono forze esterne che agiscono sul gas. Si nota che alla fine del processo la temperatura è uguale a quella di partenza, **quindi il gas non scambia calore con il calorimetro**. Mentre per quanto riguarda il lavoro anch'esso è nullo (non scambia lavoro con l'esterno): primo principio. **Quindi in conclusione : non cambia la temperatura , ma cambiano sia la pressione che il volume**(trasformazione isoterna). Vediamo un esempio :



Dove A-C è isocora e C-B isoterna . In dettaglio :

$$\Delta U = U_B - U_A = U_B - U_C + U_C - U_A = U_C - U_A \quad (U_B = U_C)$$

\uparrow
1° principio

$$\Delta U = U_B - U_A = m c_v (T_B - T_A) = m c_v \Delta T \quad (c_v \text{ non dipende da } T)$$

$$\Delta U = U_B - U_A = m \int_{T_A}^{T_B} c_v dT \quad (c_v \text{ dipende da } T)$$

\uparrow
Int' interno

$$dU = m c_v dT \Rightarrow c_v = \frac{1}{m} \frac{dU}{dT}$$

Quindi si evince che visto che l'energia interna è funzione soltanto della temperatura, anche il **calore specifico a volume costante di un gas ideale dipende solo dalla temperatura, potendo essere in particolare costante**. Quindi ora riscriviamo il primo principio per i gas ideali :

$$dQ = mc_v dT + d\vec{W} \Rightarrow Q = m \int_{T_A}^{T_B} c_v dT + \vec{w}$$

\uparrow
Se $c_v = k$

$$Q = m c_v \Delta T + \vec{w}$$

Se trasformare in reversibile

$$dQ = mc_v dT + p dV \Rightarrow Q = m \int_{T_A}^{T_B} c_v dT + \int_{V_A}^{V_B} p dV$$

\uparrow
Se $c_v = k$

$$Q = m c_v \Delta T + \int_{V_A}^{V_B} p dV$$

Tornando ad una trasformazione isobara(stessa pressione) e studiandola in termini infinitesimi si arriva alla **relazione di Mayer**, arrivando alla conclusione che un gas ideale anche c_p è funzione soltanto della temperatura potendo essere in particolare costante :

$$\begin{aligned} mc_p dT &= mc_v dT + p dV \quad \text{Rete zonale} \\ \downarrow & \\ p dV + V dp &= mR dT \quad (\text{dalla } pV = mRT) \\ \downarrow & \\ mc_p dT &= mc_v dT + mR dT \quad (c_p - c_v = R) \end{aligned}$$

Quindi da questa relazione (R) si ha la rappresentazione del lavoro che una mole (kilomole) a pressione costante, compie per far variare la temperatura di 1°K. Il rapporto tra i due calori specifici (gamma) risulta sempre maggiore di 1 ed è funzione soltanto della temperatura o costante :

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

In base al tipo di gas di cui andiamo a studiare la trasformazione si ha che :

- Per quelli **monoatomici** (elio , neon , argo, vapori sodio e mercurio)

a. $c_p = \frac{3}{2} R = 12.47 \text{ J/mol K}$, $c_v = \frac{5}{2} R = 20.79 \text{ J/mol K}$, $\gamma = \frac{5}{3} = 1.667$;

- Per quelli **biatomici** (idrogeno, azoto , monossido azoto e carbonio ((NO e CO))

a. $c_p = \frac{5}{2} R = 20.79 \text{ J/mol K}$, $c_v = \frac{7}{2} R = 29.10 \text{ J/mol K}$, $\gamma = \frac{7}{5} = 1.4$;

- Per gli **altri gas biatomici**(ossigeno, fluoro , cloro e bromo) il calore specifico varia con la temperatura in base al tipo di gas

Vedendo una panoramica generale :

TABELLA 13.1 Calori specifici molari di alcuni gas				
Gas	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

I valori dei calori specifici sono espressi in J/mol K.

Riepilogando il tutto : studieremo solo gas monoatomici e biatomici ed utilizzeremo le seguenti relazioni :

$$\begin{aligned} \Delta U &= mc_v \Delta T \quad (\text{trasformazione}) \\ \left\{ \begin{array}{l} Q = mc_v \Delta T \quad (V = k) \\ Q = c_p \Delta T \quad (p = k) \end{array} \right. \\ pV &= mRT \quad (\text{gas sottile a equilibrio}) \\ c_p - c_v &= R \quad (\text{relazione Mayer}) \end{aligned}$$

Facciamo un flashback :

NOTA

UNITÀ DI MISURA

Riprendiamo l'argomento già esposto nella nota alla fine del capitolo 12. Noi utilizziamo l'unità joule per lavoro, calore ed energia interna. Pertanto

$R = 8.314 \text{ J/mol K} = 8314 \text{ J/kmol K}$.

Se però viene utilizzata la caloria, di cui ricordiamo il rapporto con il joule,

1 Cal = 4186.8 J .

allora il valore di R da usare è

$R = 1.986 \cdot 10^{-3} \text{ Cal/mol K} = 1.986 \text{ Cal/kmol K}$.

In tal caso

$\frac{3}{2} R = 2.979 \cdot 10^{-3}$, $\frac{5}{2} R = 4.965 \cdot 10^{-3}$, $\frac{7}{2} R = 6.951 \cdot 10^{-3} \text{ Cal/kmol K}$.

Si trova talvolta utilizzata anche l'unità litri · atmosfera, che è un'unità di lavoro:

1 l · atm = $10^3 \text{ m}^3 \cdot 1.01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 101.3 \text{ J} \equiv 24.2 \cdot 10^3 \text{ Cal}$.

In queste unità $R = 0.082 \text{ l} \cdot \text{atm/mol K}$.

L'unità l · atm, seguendo la sorte dell'atmosfera, è ufficialmente abbandonata.

Gas 5 (Trasformazioni)

sabato 5 aprile 2025 16:52

Andiamo ora a vedere alcune trasformazioni termodinamiche :

1. Adiabatiche :

- Il gas è racchiuso in un contenitore con pareti adiabatiche (può scambiare lavoro) ed ha una parete mobile.
- Dal primo principio si ha che :

$$\text{i. } \vec{W}_{AB} = -\Delta U \Rightarrow -m c_v \Delta T$$

$$\frac{1}{\gamma-1} (\rho_A V_A - \rho_B V_B)$$

- Sempre se la trasformazione avviene tra i due stati di equilibrio A e B
- Quindi se si ha un'espansione adiabatica il lavoro W_{AB} è positivo e quindi ΔU è negativa e $T_B < T_A$: il gas si raffredda; se invece si ha una compressione adiabatica $W_{AB} < 0 \rightarrow \Delta U > 0$ quindi il gas si riscalda
- Se invece si ha una trasformazione adiabatica reversibile si ha che :

$$\text{i. } dV + \frac{1}{\gamma} W = m c_v dT + \rho dV = 0$$

$$\frac{c_p - c_v}{c_v} \frac{dV}{V} + \frac{m R T}{V} dV = 0 \quad (\rho = m R T / V)$$

$$\frac{(\gamma-1)}{c_v} \ln \frac{V_B}{V_A} = -\frac{\Delta T}{T_A} \Rightarrow (\gamma-1) \frac{dV}{V} = -\frac{dT}{T} \quad (\text{Mayer})$$

$$\ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1} = \ln \frac{T_B}{T_A} \quad (\text{es diff} + \underline{\gamma=1})$$

$$\ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1} = \ln \frac{T_B}{T_A} \Rightarrow T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$$

- Quindi tramite l'equazione di stato si può trasformare la relazione T-V in p-V o p-T

$$\text{iii. } TV^{\gamma-1} = \text{costante}$$

$$PV^{\gamma} = \text{costante}$$

$$TP^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{costante}$$

- Le quali prendono il nome di equazioni di una trasformazione adiabatica reversibile di un gas ideale

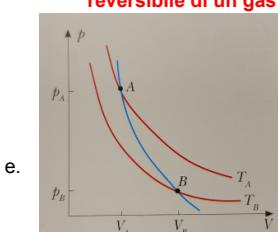


Figura 13.14
Confronto tra due isoterme ed una adiabatica per un gas ideale,

f. Vediamo un esempio

Esercizio 13.7 Espansione adiabatica di un gas ideale monoatomico

Due mol di gas ideale monoatomico si espanderanno in modo adiabatico reversibile fino ad occupare un volume triplo di quello iniziale, figura 13.15. Se la temperatura iniziale è $T_0 = 400$ K, determinare il lavoro compiuto dal gas durante l'espansione.

Soluzione Calcoliamo innanzitutto la temperatura finale T_0 con la prima delle (13.22):

$$T_0 V_0^{\gamma-1} = T_0 (3V_0)^{\gamma-1} \Rightarrow T_0 = T_0 \left(\frac{1}{3} \right)^{2/3}$$

essendo $\gamma = 5/3$. Risulta $T_0 = 192.3$ K e quindi

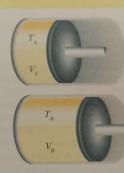
$$W = n c_v (T_0 - T_0) = n \frac{3}{2} R (T_0 - T_0) = 5180 \text{ J}$$


Figura 13.15

2. Isotermia :

- In questo tipo di trasformazione consideriamo il gas racchiuso in un recipiente che è in contatto termico con una sorgente di calore alla temperatura T

- b. Durante la trasformazione la temperatura del gas rimane costante
- c. Quindi abbiamo variazione di energia interna nulla, il calore ceduto è uguale al lavoro compiuto e $p_a V_a = p_b V_b$
- d. Supponendo che la trasformazione sia isoterma reversibile si ha che :

i.

$$W_{A,B} = \int_{p_a, V_a}^{p_b, V_b} \frac{mRT}{V} dV = MRT \int_{p_a}^{p_b} \frac{dV}{V} \Rightarrow MRT \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right)$$

- ii. Dato che il calore è sempre nullo, si ha che una trasformazione isoterma reversibile comporta sempre uno scambio di calore, a meno che non sia T=0

- e. Vediamo un esempio:

ESEMPIO 13.9

Un gas fluisce attraverso un capillare

Un contenitore a pareti metalliche contiene 5 moli di gas ideale alla pressione $p_0 = 2 \cdot 10^5$ Pa e alla temperatura dell'ambiente $T = 300$ K. Al contenitore è collegato un capillare attraverso cui il gas può fluire lentamente in un secondo contenitore con pistone mobile privo di attrito, sul quale agisce la pressione esterna $p_0 = 10^5$ Pa. Determinare il lavoro fatto dal gas nella trasformazione che porta il gas alla pressione p_0 .

Soluzione La trasformazione è isoterma, in quanto il gas fluisce lentamente mantenendosi in equilibrio termico con l'ambiente; ma irreversibile dato che il gas non si trova in equilibrio meccanico a causa della differenza finita di pressione $p_0 - p_0$. Nel passare dallo stato iniziale allo stato finale il gas esegue contro la pressione esterna il lavoro

$$W = p_0(V_{fin} - V_{in}) = p_0 \left(\frac{nRT}{p_0} - \frac{nRT}{p_0} \right) =$$

$$= nRT \left(1 - \frac{p_0}{p_0} \right) = 1.18 \cdot 10^4 \text{ J}$$

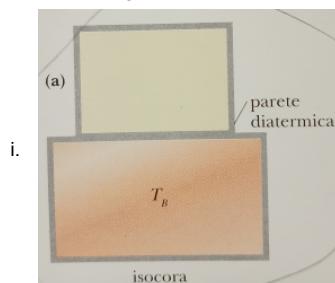
Se si fosse erroneamente utilizzata nel calcolo del lavoro la (13.23), valida solo per trasformazioni reversibili, si sarebbe obbligati a scrivere

$$W = nRT \ln \frac{V_{fin}}{V_{in}} = nRT \ln \frac{p_0}{p_0} = 3.74 \cdot 10^4 \text{ J}$$

La lentezza della trasformazione non comporta necessariamente che la stessa sia reversibile.

3. Isocora :

- a. Il gas è contenuto in un recipiente diatermico di volume fisso $V=\text{costante}$ e $W=0$. Il gas può solamente scambiare calore e per il primo principio di ha che
- i. $Q_v = m c_v \Delta T = \Delta U$
- ii. che comporta $p_a/T_a = p_b/T_b$, ma facendo pressione/volume si ha $p_a/p_b = T_a/T_b$
- b. Quindi si cede calore al gas se la sua pressione e temperatura aumentano, si assorbe calore dal gas se la sua pressione e temperatura diminuiscono
- c. Se si parla invece di isocora reversibile si pone il contenitore del gas a contatto con una serie di sorgenti a temperatura $T_{i+1} = T_i + \Delta T$. In dettaglio :



4. Isobara :

- a. In questo tipo di trasformazione il gas è contenuto in un recipiente diatermico con una parete mobile su cui agisce una pressione esterna costante p

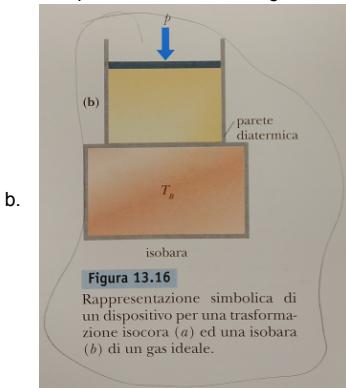


Figura 13.16

Rappresentazione simbolica di un dispositivo per una trasformazione isocora (a) ed una isobara (b) di un gas ideale.

- c. Dall'equazione di stato si arriva a $V_a/T_a = V_b/T_b$ ma separando volume e pressione si ha $V_a/V_b = T_a/T_b$

- d. Il gas quindi può scambiare sia calore che lavoro dati da :

$$Q = m c_p (T_b - T_a)$$

i.

$$\vec{W} = p(V_b - V_a) = p \left(\frac{MRT_b}{p} - \frac{MRT_a}{p} \right) \Rightarrow MRT_b - MRT_a$$

- ii. E ricordando il primo principio si ha che

$$1. Q - W = \Delta U = m c_v (T_b - T_a)$$

- e. Quindi se si cede calore al gas, il suo volume e la sua temperatura aumentano ed il gas compie lavoro; se si assorbe calore dal gas, volume e temperatura diminuiscono ed il gas subisce lavoro

- f. Andiamo ora a definire una nuova funzione di stato (oltre a quelle già presenti) :
l'entalpia : ovvero quella funzione che esprime la quantità di energia interna
che un sistema termodinamico può scambiare con ambiente :

i. $H = U + pV$

- ii. Si definisce funzione di stato in quanto sia energia interna U che pV sono
funzioni delle coordinate termodinamiche
- iii. In un gas ideale , questa funzione è solo funzione della temperatura :
 $H=H(T)$

g. Passando agli infinitesimi si ha che :

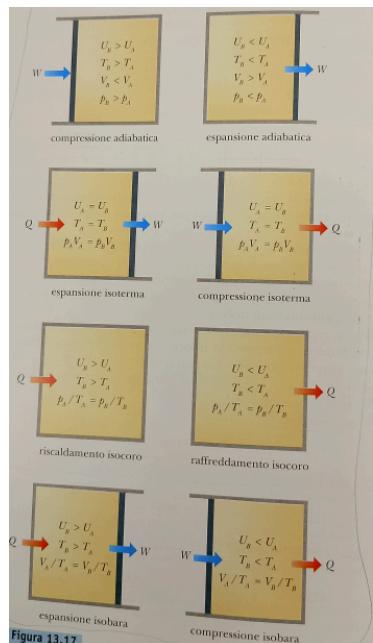
$$dH = dU + d(pV) : mC_V dT + mR dT = mC_p dT$$

\Downarrow
int. grande

$$\Delta U = m \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \Rightarrow mC_p(T_2 - T_1) \quad \text{Se } C_p \propto U$$

In generale però : per una qualunque trasformazione le funzioni energia interna (U) ed entalpia (H) dipendono solo dalla variazione della temperatura ; mentre il calore scambiato no : dipende dal tipo di trasformazione : se la trasformazione è isocora $Q=\Delta U$, mentre se isobara $Q=\Delta H$.

Riassumendo il tutto :



Avendo introdotto questa nuova funzione , si arriva ad una nuova definizione : **calore specifico a pressione costante** :

$$C_V = \frac{1}{m} \frac{dU}{dT} \quad \& \quad C_p = \frac{1}{m} \frac{dH}{dT}$$

Se invece trattiamo un caso di una trasformazione che è diverso dalle solite , per analizzarlo si usa questa forma del primo principio (chiaramente analizzando le condizioni della trasformazione , ovvero capire se è trasformazione reversibile o irreversibile):

$$dQ = dU + d\vec{W} = mC_V dT + d\vec{W}$$

\Downarrow
Se reversibile

$$pV = mRT \quad \& \quad d\vec{W} = p dV$$

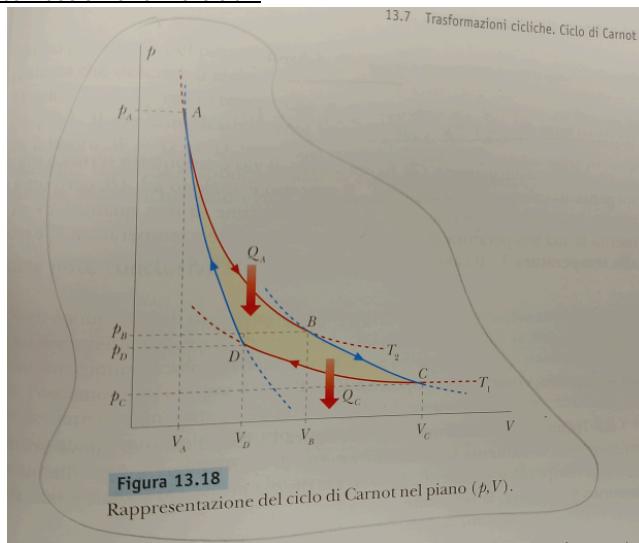
Gas 6 (Trasformazioni cicliche : ciclo di Carnot)

sabato 5 aprile 2025 18:29

Come già detto, se si parla di trasformazione ciclica si parla di una trasformazione nella quale lo stato finale coincide con quello iniziale ed il primo principio dice che il calore scambiato è uguale al lavoro scambiato. Se durante un ciclo, viene prodotto lavoro ($W>0$), assorbendo calore da un opportuno numero di sorgenti, tale ciclo viene detto **TERMICO**. Un dispositivo siffatto viene detto **MACCHINA TERMICA**. Contrariamente a questo ciclo è questa macchina, ovvero quel ciclo che necessita di lavoro esterno ($W<0$), estraendo calore da una o più sorgenti freddo per cederlo a quelle più calde, si chiama ciclo **FRIGORIFERO** e **MACCHINA FRIGORIFERA**. Se consideriamo le varie trasformazioni che compongono il ciclo ed il calore si ha: $Q=Q_a + Q_c$ (dove a sta per quelli assorbiti e c per quelli ceduti) : quelli assorbiti sono >0 , mentre quelli ceduti <0 e $W=W_f + W_s$ (dove f sta per lavoro fatto >0 e s sta per subito <0). Nel caso di una macchina che opera con un ciclo si ha $Q=W$. Ma quanto vale il rapporto tra il lavoro fornito ed il calore assorbito o meglio ancora : quale è la percentuale di calore assorbito, trasformato in lavoro? Andiamolo a vedere e prende il nome di **rendimento** (eta) :

$$\eta = \frac{\vec{W}}{Q_A} = \frac{Q_A + Q_c}{Q_A} = 1 + \frac{Q_c}{Q_A} = 1 - \frac{|Q_c|}{Q_A}$$

Il quale è sempre compreso tra 0 e 1!. Quindi in un ciclo termico si osserva che **solo una percentuale del calore assorbito viene trasformata in lavoro, mentre il resto viene sempre ceduto**. In generale si ha che un ciclo deve scambiare calore con almeno due sorgenti. Andiamo ora a vedere un particolare ciclo : quello di **CARNOT**. Questo ciclo è composto da 4 trasformazioni reversibili:



Dove:

1. Nel tratto AB si ha **espansione isoterma reversibile alla temperatura T_2**
2. Nel tratto BC si ha **espansione adiabatica reversibile**
3. Nel tratto CD si ha **compressione isoterma reversibile alla temperatura T_1**
4. Nel tratto DA si ha **compressione adiabatica reversibile**

In dettaglio :

1. **Nello stato A** si ha che il gas è in equilibrio a contatto termico con una sorgente di calore a temperatura T_2 . Quindi considerando l'espansione come una trasformazione infinitesima si ha equilibrio meccanico (diminuisce pressione esterna) e termico (cessione di calore da sorgente di calore a T_2 al gas). Quindi il lavoro totale è :

$$a. Q_A = m R T_2 \ln \frac{V_B}{V_A}, \vec{W}_{A,B}$$

- b. Dove il lavoro \vec{W}_{ab} è il lavoro fatto dal gas nell'espansione isoterma
2. **Nello stato B** si ha che il gas è isolato da qualsiasi sorgente di calore, quindi ragionando in termini infinitesimi, diminuisce la pressione esterna, aumenta il volume e si ha raffreddamento del gas, quindi si ha che

$$a. T_2 V_B^{\gamma-1} : T_1 V_C^{\gamma-1}$$

- b. Mentre per quanto riguarda il lavoro : $\vec{W}_{bc} = -\Delta U = n c_V (T_2 - T_1)$
3. **Nello stato C**: si ha che il gas è a contatto termico con una sorgente di calore a temperatura T_1 . Il processo è analogo al punto A, ma si aumenta la pressione esterna, diminuisce il volume del gas e la temperatura aumenta. Quindi il lavoro totale è :

a.

$$Q_c = nRT \ln \frac{V_0}{V_C} = \vec{W}_{CD}$$

b. Ed è negativo perché $V_0 \leq V_C$

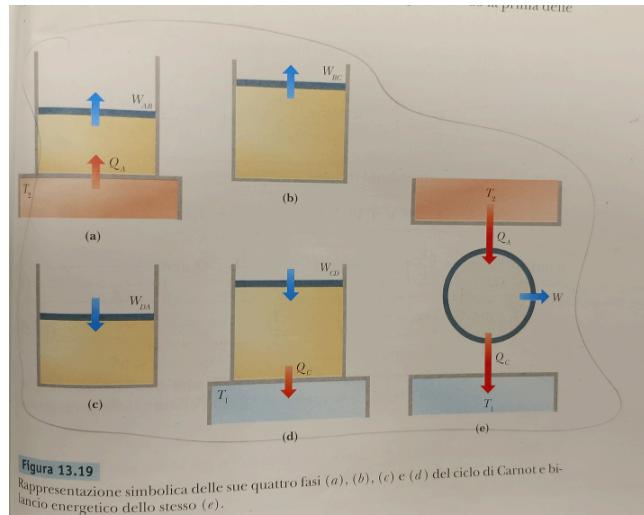
4. **Nello stato D**: il gas è di nuovo isolato termicamente, si aumenta la pressione esterna, il volume del gas diminuisce e la temperatura aumenta (sempre visto in termini infinitesimi). Quindi si ha che :

a.

$$T_2 V_A^{\gamma-1} = T_1 V_D^{\gamma-1}$$

b. Mentre per quanto riguarda il lavoro : $W_{da} = -\Delta U = nc_v(T_1 - T_2) = -W_{bc}$

Sommando tutti i contributi si arriva a :



Mentre praticamente :

$$Q = Q_A + Q_C = \vec{W} = \vec{W}_{AB} + \vec{W}_{BC} + \vec{W}_{CD} + \vec{W}_{DA} = \vec{W}_{AB} + \vec{W}_{CD}$$

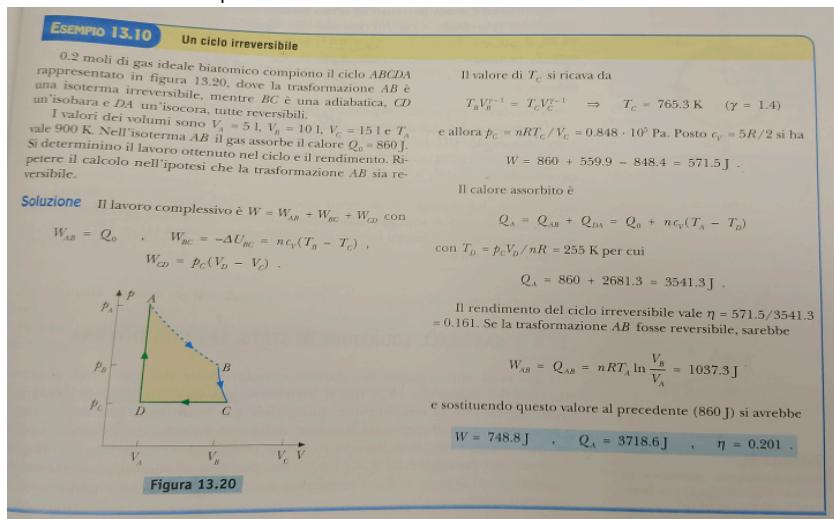
Rendimento del ciclo η :

$$\eta = \frac{1+Q_C}{Q_A} = \frac{1+nRT \ln(V_0/V_C)}{nRT \ln(V_B/V_A)} = 1 - \frac{T_1 \ln(V_C/V_B)}{T_2 \ln(V_B/V_A)}$$

dividendo:

$$\begin{cases} T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1} \Rightarrow \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_B}\right)^{\gamma-1} \\ T_2 V_A^{\gamma-1} = T_1 V_D^{\gamma-1} \end{cases} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

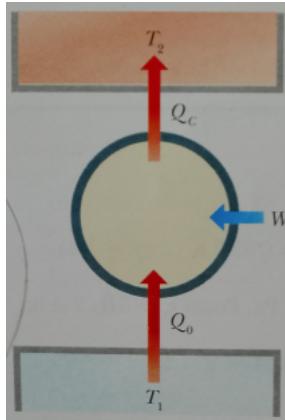
Arrivando alla conclusione che : **il rendimento del ciclo di Carnot, descritto gas ideale con calore specifico costante, dipende solo dalle temperature a cui avvengono gli scambi isotermi di calore . Questa proprietà è valida per qualunque sostanza che descrive il ciclo.** Vediamo un esempio :



Gas 7 (Macchina frigorifera)

martedì 8 aprile 2025 10:01

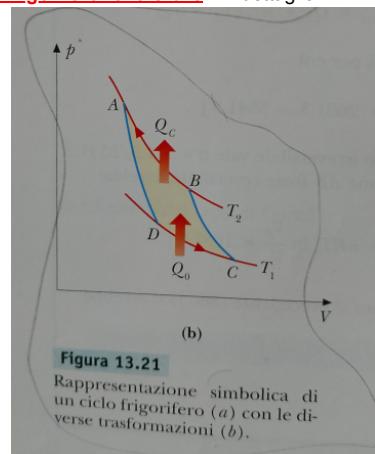
Questa tipologia di macchine è in antitesi con quella termica (Ciclo di Carnot). Quindi in un **ciclo frigorifero** il sistema complessivamente assorbe il calore e cede calore all'ambiente circostante ($Q=W<0$). Nella situazione più semplice il sistema assorbe Q_0 calore dalla sorgente fredda, assorbe lavoro e vede calore Q_c , quindi si ha $|Q_c|>Q_0$:



Dove **T1 (sorgente fredda) < T2 (sorgente calda)**. Ma che relazione c'è tra il calore assorbito ed il lavoro fatto? In questo caso si parla di **efficienza(coefficiente prestazione)** di un ciclo frigorifero il rapporto :

$$\xi = \frac{Q_0}{|\vec{W}|}$$

Che è tanto maggiore quanto minore è il modulo del lavoro speso nel ciclo , a parità di Q_0 assorbito. Riassumendo quindi : un ciclo di Carnot percorso in senso inverso costituisce un esempio di ciclo frigorifero reversibile . In dettaglio :



Dove :

$$\begin{aligned} 1) Q_0 &= mRT_1 \ln(V_C/V_0) \text{ Gen assorbito da } T_1 \\ 2) Q_c &= mRT_2(V_0/V_B) \text{ Gen ceduto a } T_2 \\ 3) \vec{W} &= Q_0 + Q_c \text{ lavoro eseguito} \\ &\downarrow \\ &\frac{1+2+3}{\downarrow} \\ \xi &= \frac{Q_0}{|Q_0 + Q_c|} \Rightarrow \frac{mRT_1 \ln(V_C/V_0)}{mRT_2(V_B/V_0) - mRT_2 \ln(V_C/V_B)} \Rightarrow \frac{T_1}{T_2 - T_1} \end{aligned}$$

Quindi anche per i cicli frigoriferi sono verificati alcuni fatti di carattere generale : il calore ceduto dal sistema alle sorgenti calde è sempre maggiore, in modulo , di quello assorbito (quindi sottratto alla sorgente fredda) e quindi il processo avviene **sempre il presenza di lavoro fornito dall'ambiente al sistema ($Q_0+W=|Q_c|$)**.