

TERMODINAMICA

GAS PERFETTI / IDEALI

Un gas ideale è un gas le cui variabili termodinamiche soddisfano la relazione, detta equazione di stato:

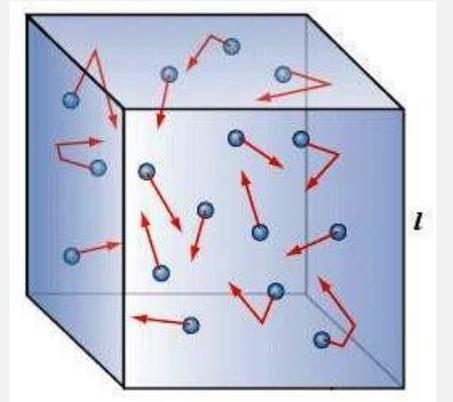
$$pV = nRT$$

ove p è la pressione, V il volume, n il numero di moli, T la temperatura ed R è una costante chiamata costante dei gas.

$$R = 8.31 J mol^{-1} K^{-1} = 0.082 l atm K^{-1} mol^{-1}$$

Le condizioni di applicabilità della legge dei gas ideali per un gas reale sono:

- bassa densità del gas (dimensioni dei costituenti è trascurabile);
- i costituenti (atomi, molecole, ...) non sono interagenti tra loro (interazione a distanza trascurabile, bassa densità, alta temperatura e quindi energia media);
- le interazioni con le pareti sono di tipo elastico (l'energia cinetica è conservata);
- i costituenti sono identici fra loro.

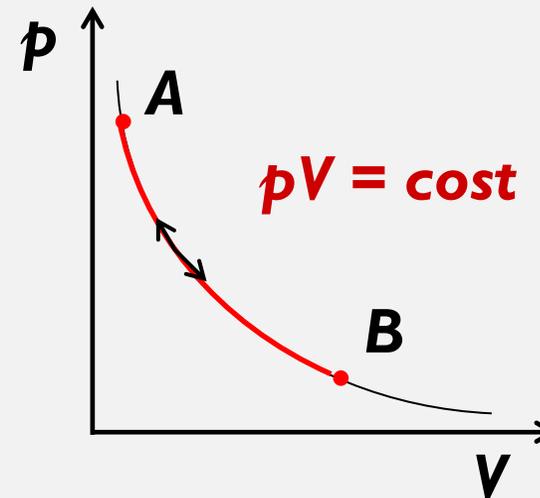
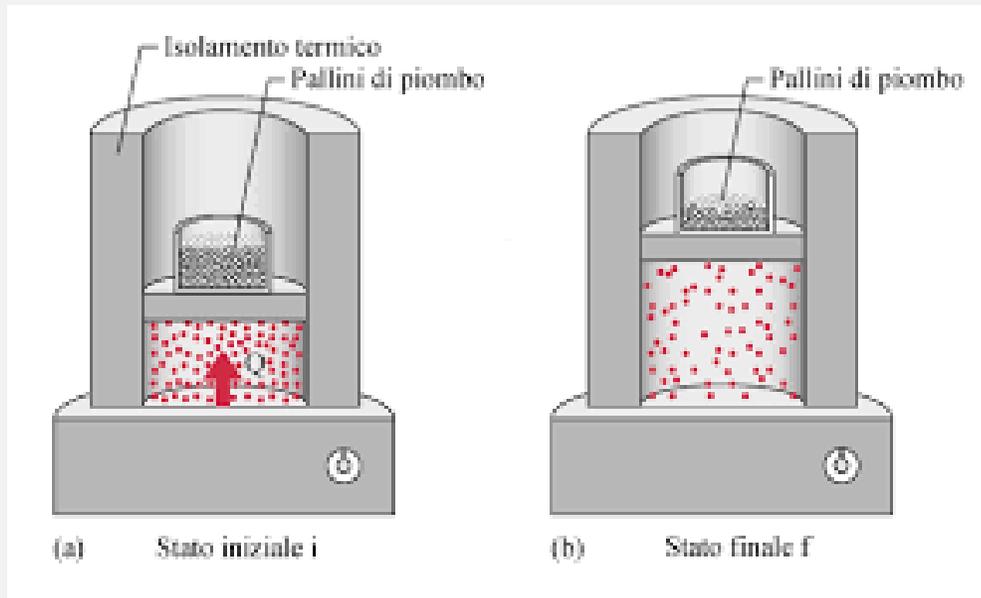


TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE

Passaggio da uno stato di equilibrio ad un altro, dovuto ad interazione (scambio di energia) con l'ambiente esterno.

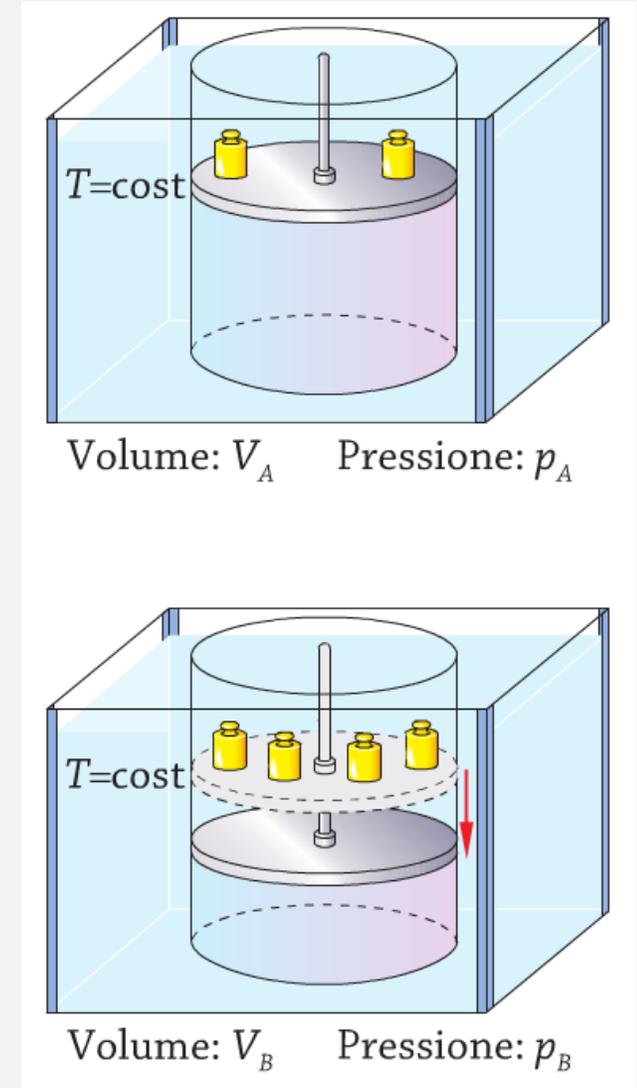
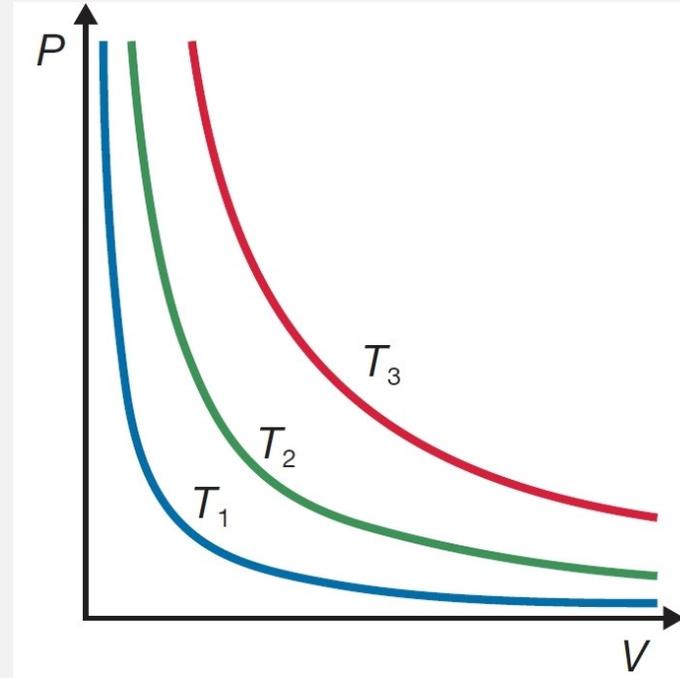
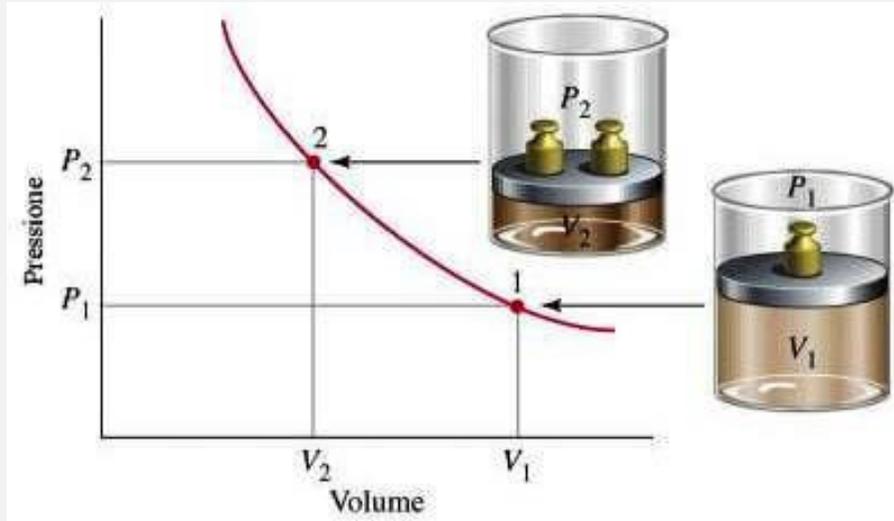
IDEALE ↷

Trasformazione quasi-statica reversibile



successione reversibile di stati di equilibrio

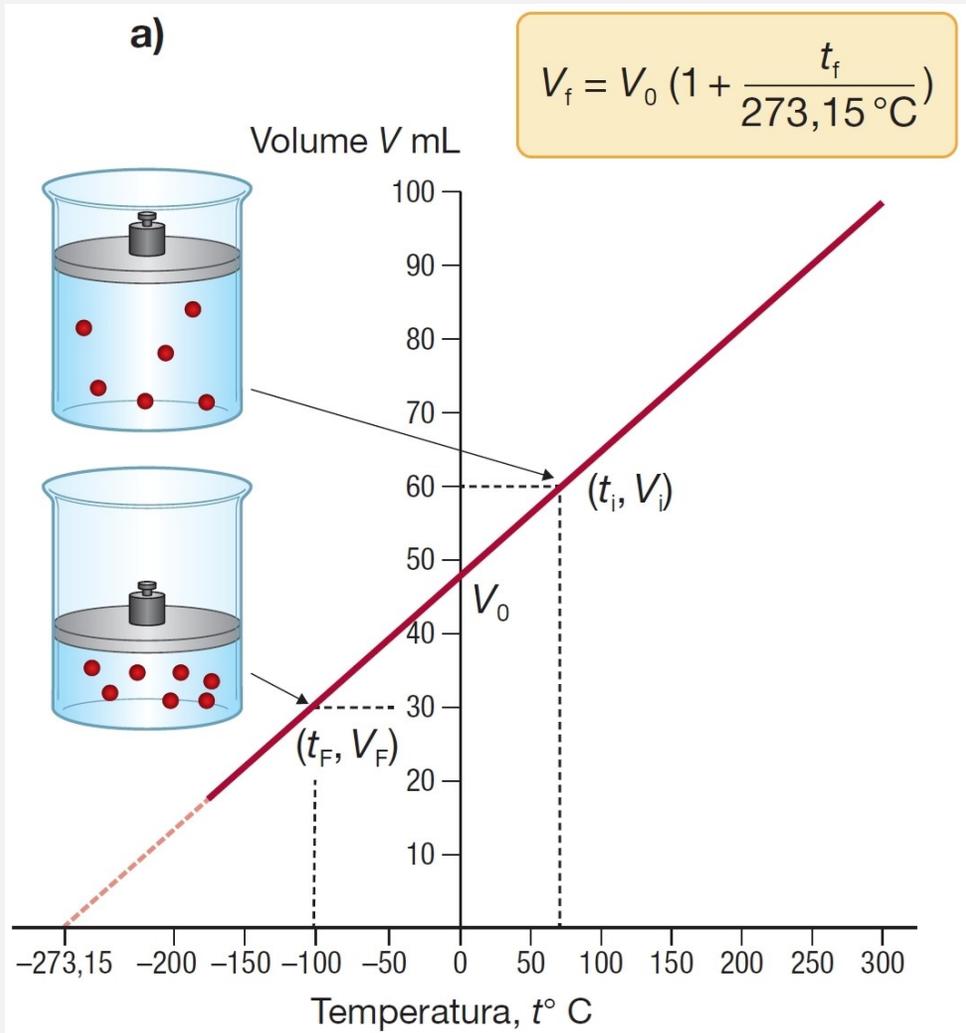
LEGGES DI BOYLE-MARIOTTE



$$p_1 V_1 = p_2 V_2, \text{ con } T \text{ costante}$$

TRASFORMAZIONE ISOTERMA

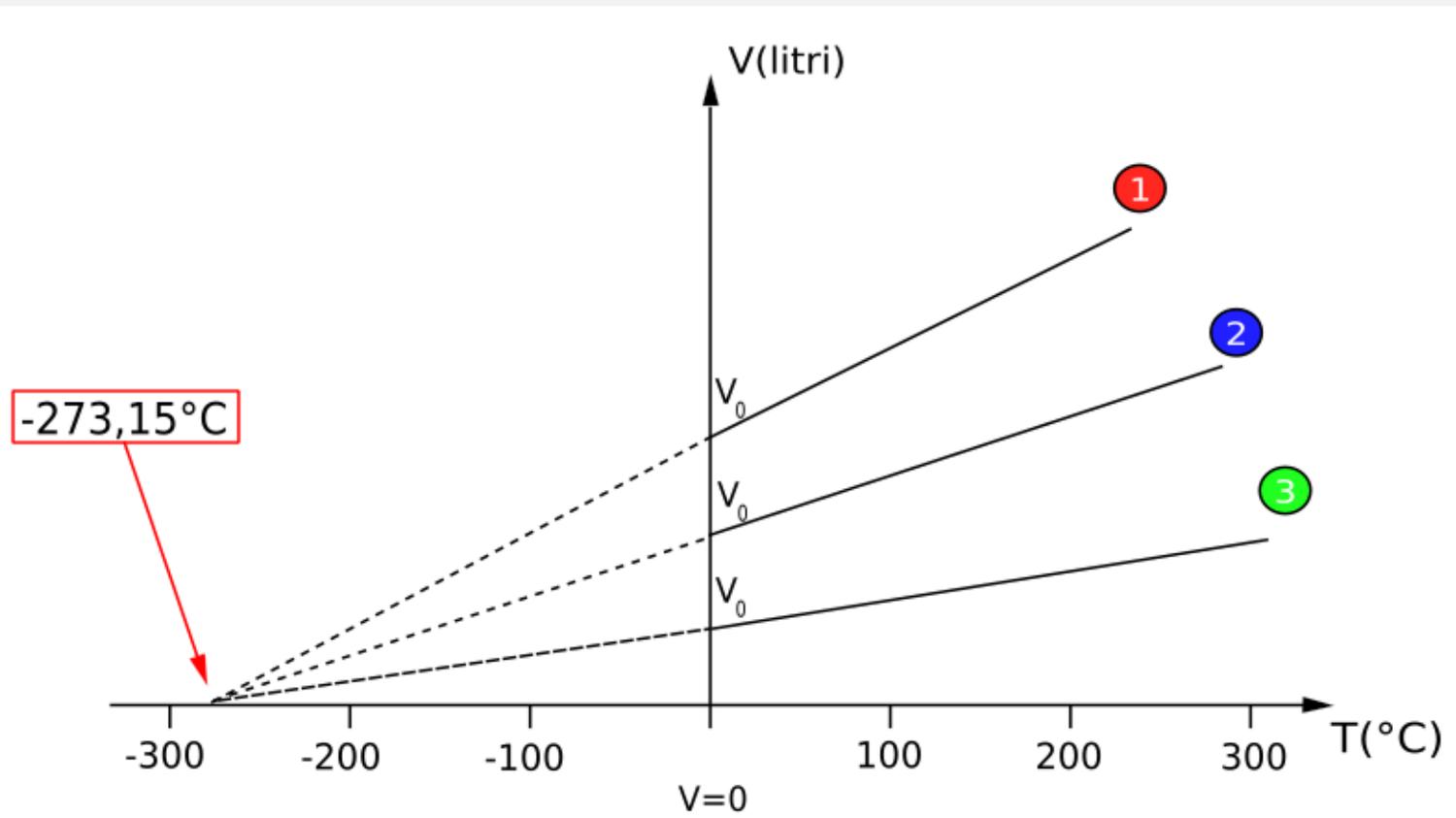
PRIMA LEGGE DI GAY-LUSSAC



$V/T = \text{costante}$, con p costante

TRASFORMAZIONE ISOBARA

PRIMA LEGGE DI GAY-LUSSAC



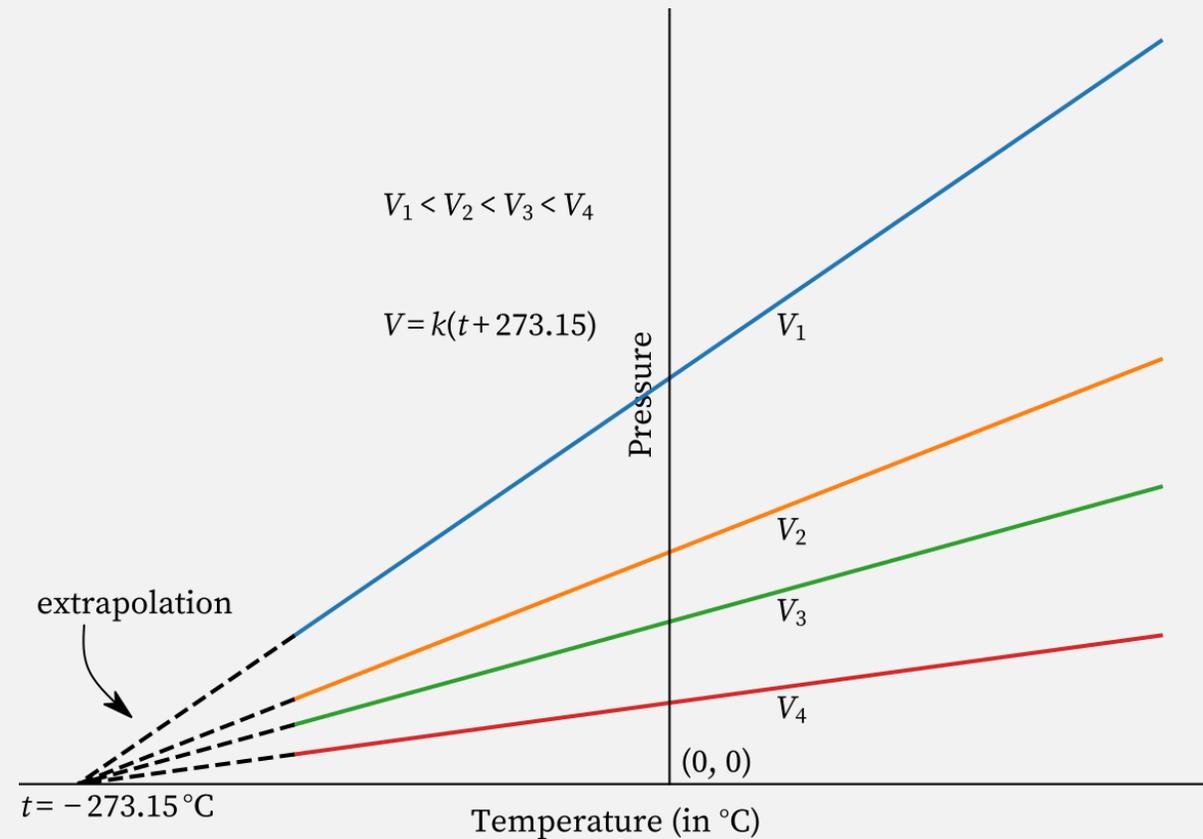
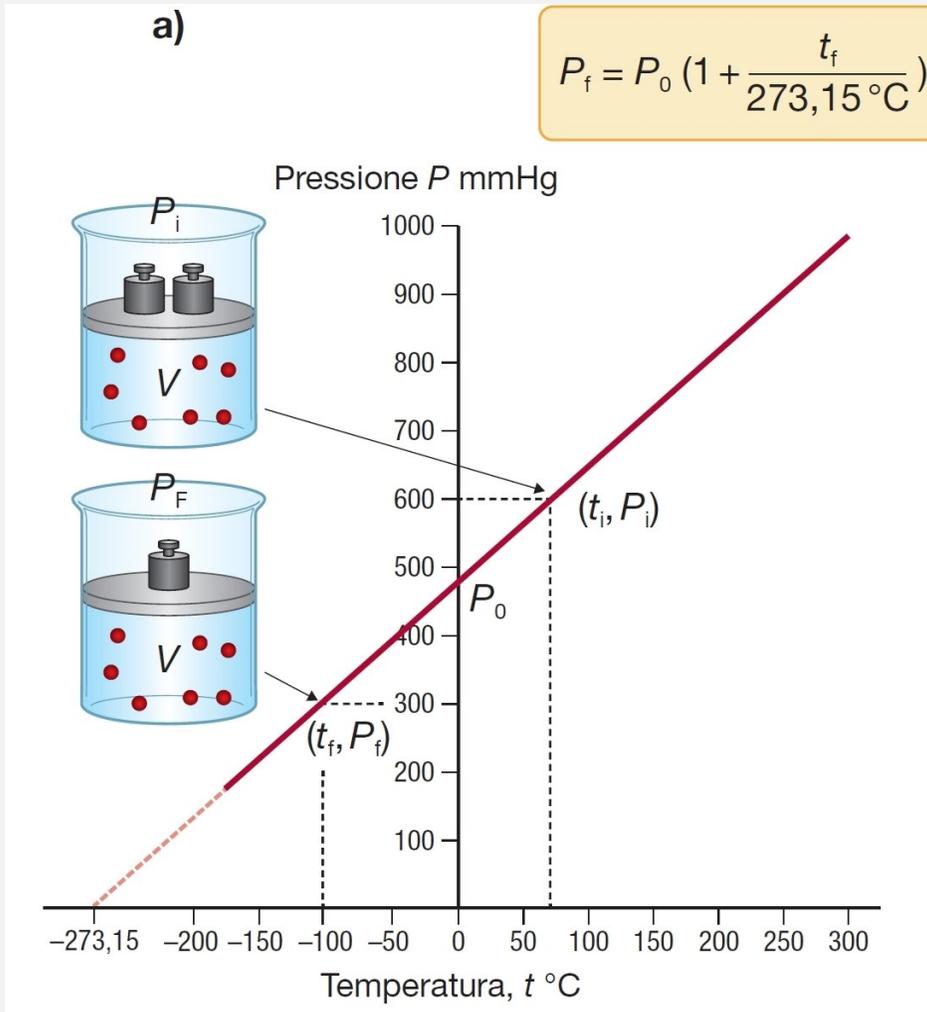
$V/T = \text{costante}$, con p costante

TRASFORMAZIONE ISOBARA

SECONDA LEGGE DI GAY-LUSSAC

$p/T = \text{costante}$, con V costante

TRASFORMAZIONE ISOCORA



Equazione di stato dei gas perfetti

$$PV = nRT \quad \text{oppure} \quad V = \frac{nRT}{P}$$

n e T fisse

Legge di Boyle

$$V = \frac{\text{cost}}{P}$$

n e P fisse

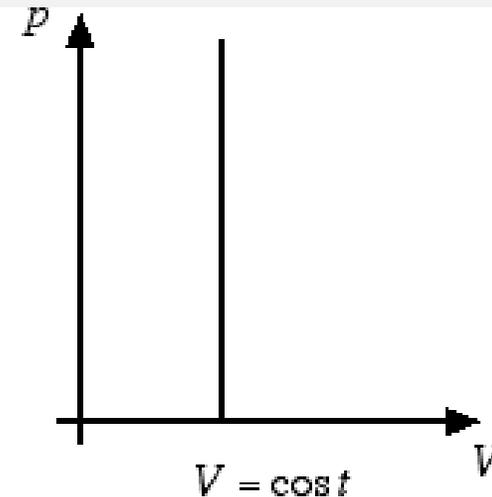
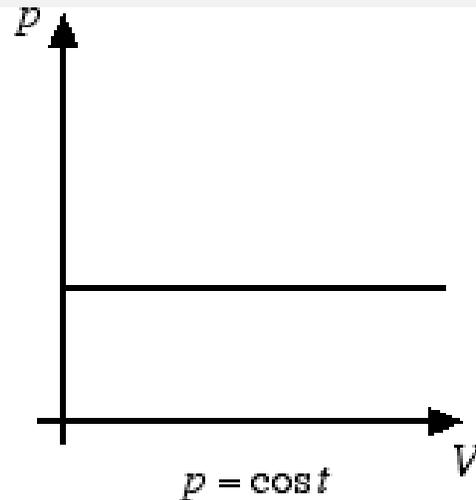
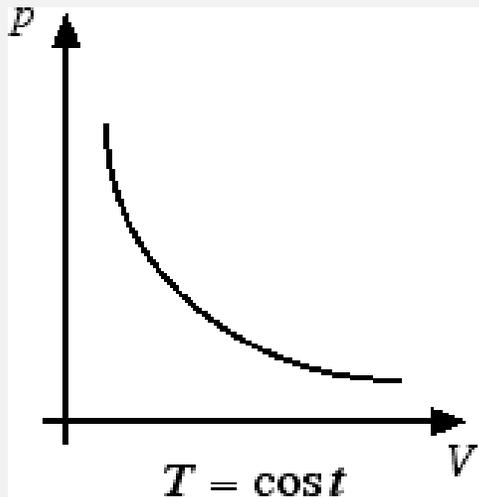
Legge di Charles

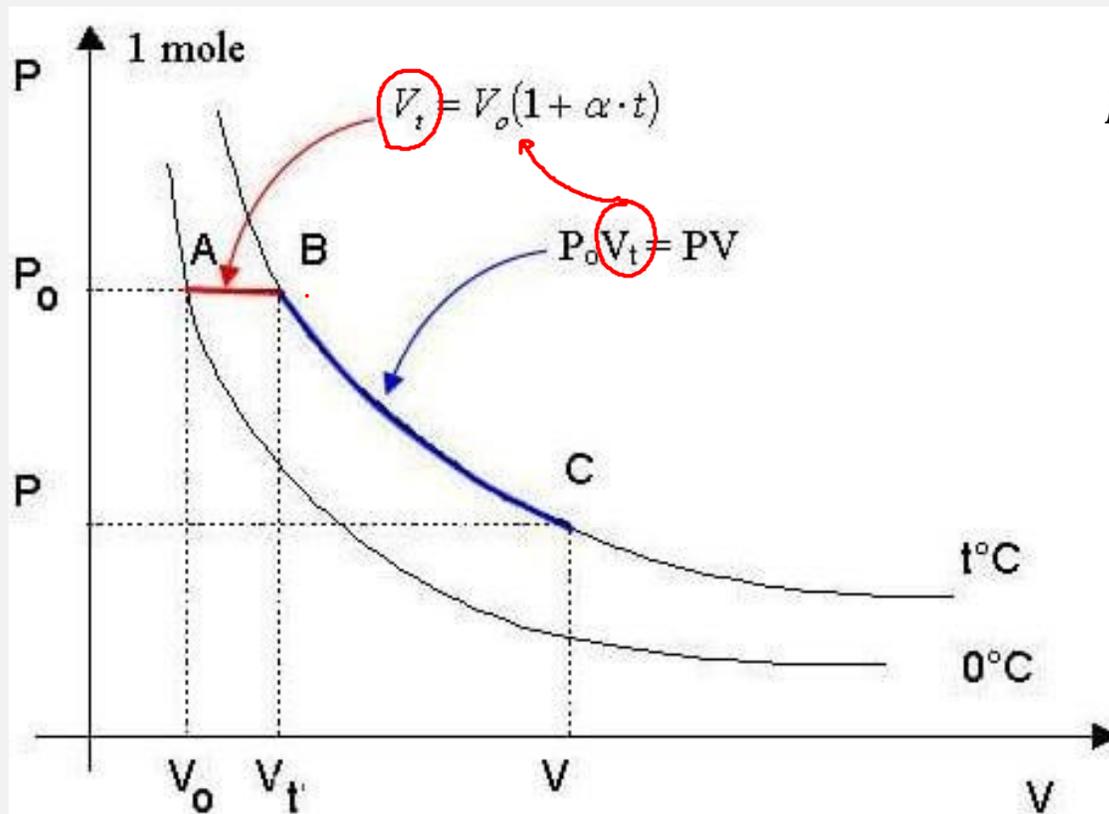
$$V = \text{cost} \times T$$

n e V fisse

Legge di Gay Lussac

$$P = \text{cost} \times T$$





$$P_0 \overline{V_0} (1 + \alpha t) = PV \quad PV = P_0 V_0 \left(\frac{273 + t}{273} \right) \quad PV = \frac{P_0 V_0}{273} T$$

t absolute

$$\frac{P_0 V_0}{273} = R \quad R = N_A k_B$$

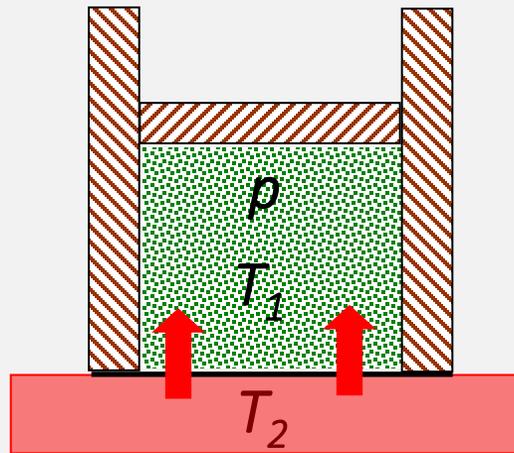
const. Boltzmann

$$k_B = 1.38064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$$

$$PV = \frac{P_0 V_0}{273} T \rightarrow PV = RT$$

LAVORO TERMODINAMICO

Le trasformazioni termodinamiche possono essere causate da scambi di energia con l'ambiente esterno mediante lavoro.



Termostato

$$L = \vec{F} \times \Delta \vec{x}$$

$$L = pS\Delta h$$

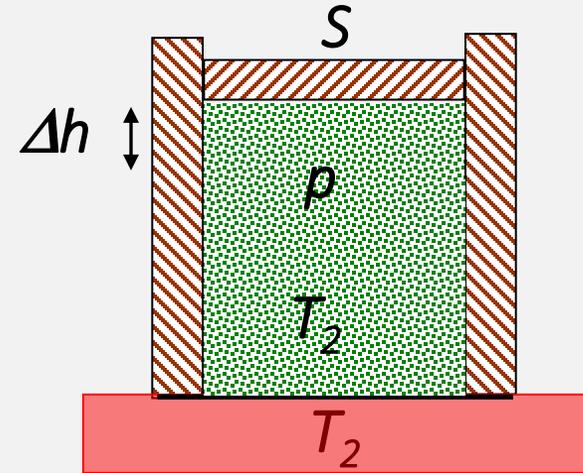
$$F = pS$$

$$L = p\Delta V$$

$$p = \text{cost}$$

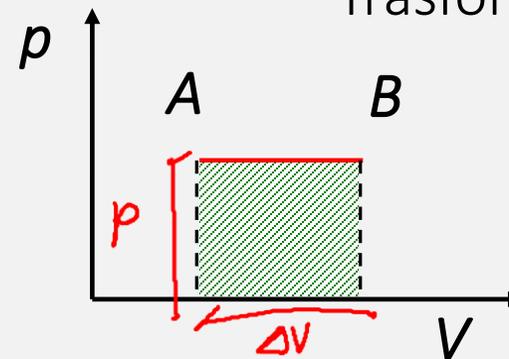
$$T_2 > T_1$$

a pressione costante



Termostato

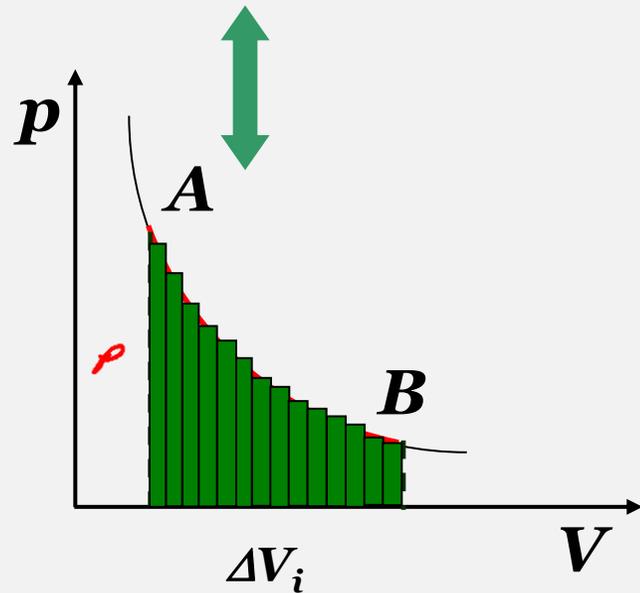
Trasformazione isobara



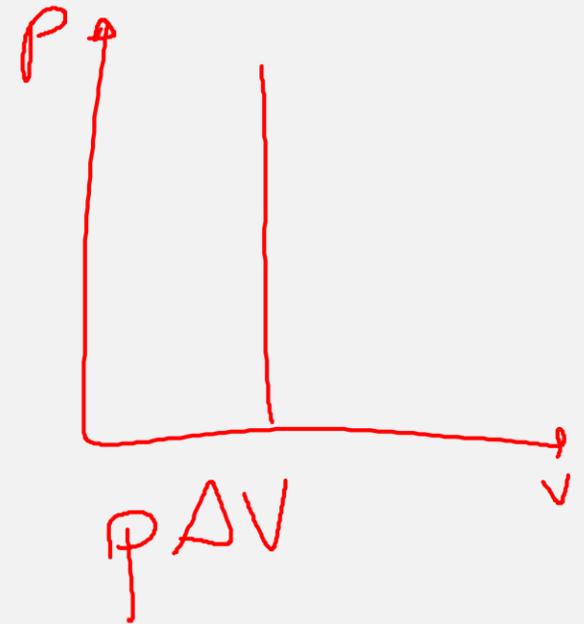
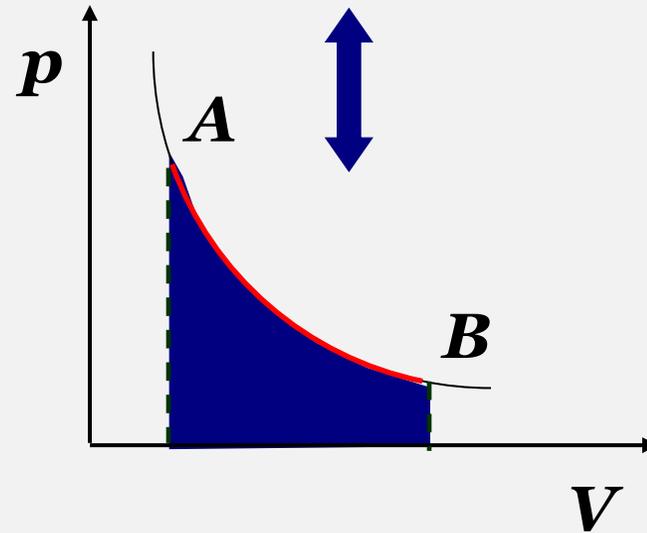
LAVORO TERMODINAMICO

Le trasformazioni termodinamiche possono essere causate da scambi di energia con l'ambiente esterno mediante lavoro.

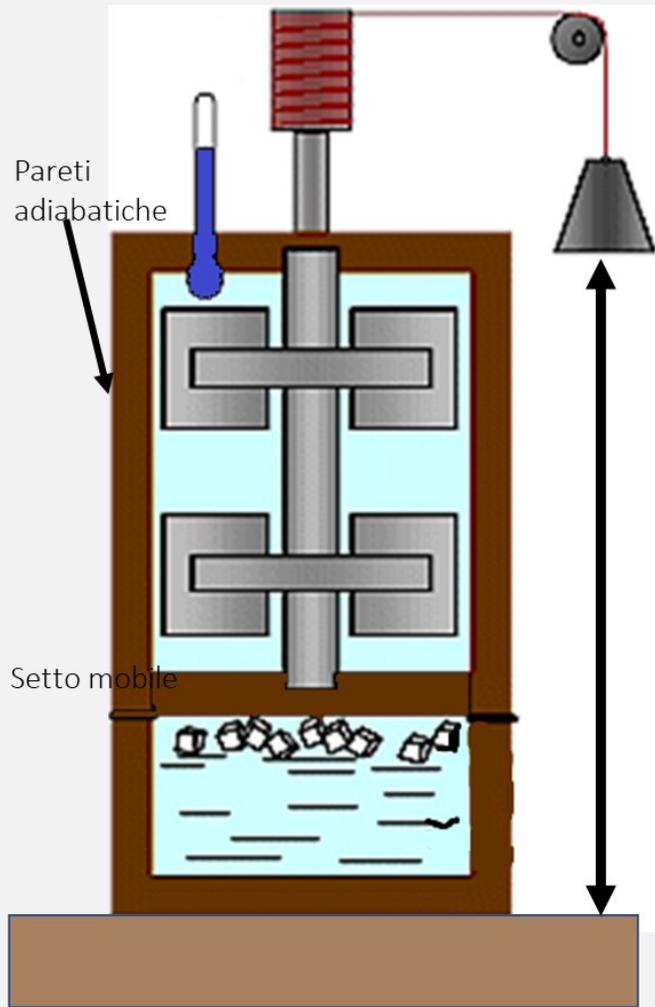
$$L = \sum_i p_i \Delta V_i \quad \text{o meglio}$$



$$L_{A,B} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$



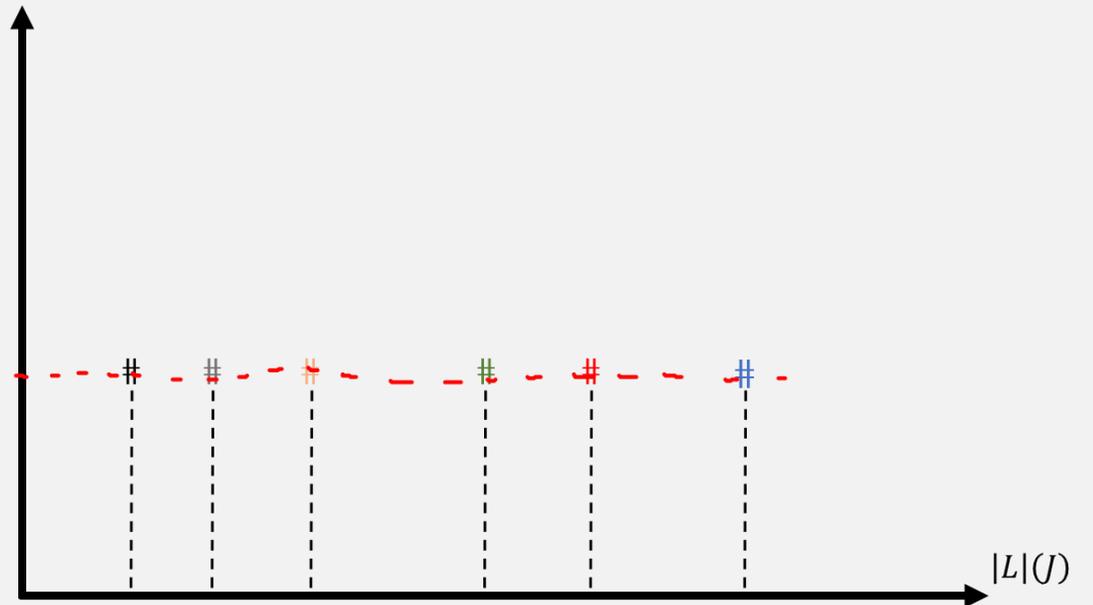
ESPERIMENTO DI JAMES PRESCOTT JOULE



$-mgh$
 Massa m
 $g = \text{ghiaccio}$
 $|Q| = \lambda_f m g$

T_i
 T_f
 $\lambda_f m$
 9.186
 $\frac{|L|}{|Q|} \left(\frac{J}{cal} \right)$

Equivalente meccanico della caloria

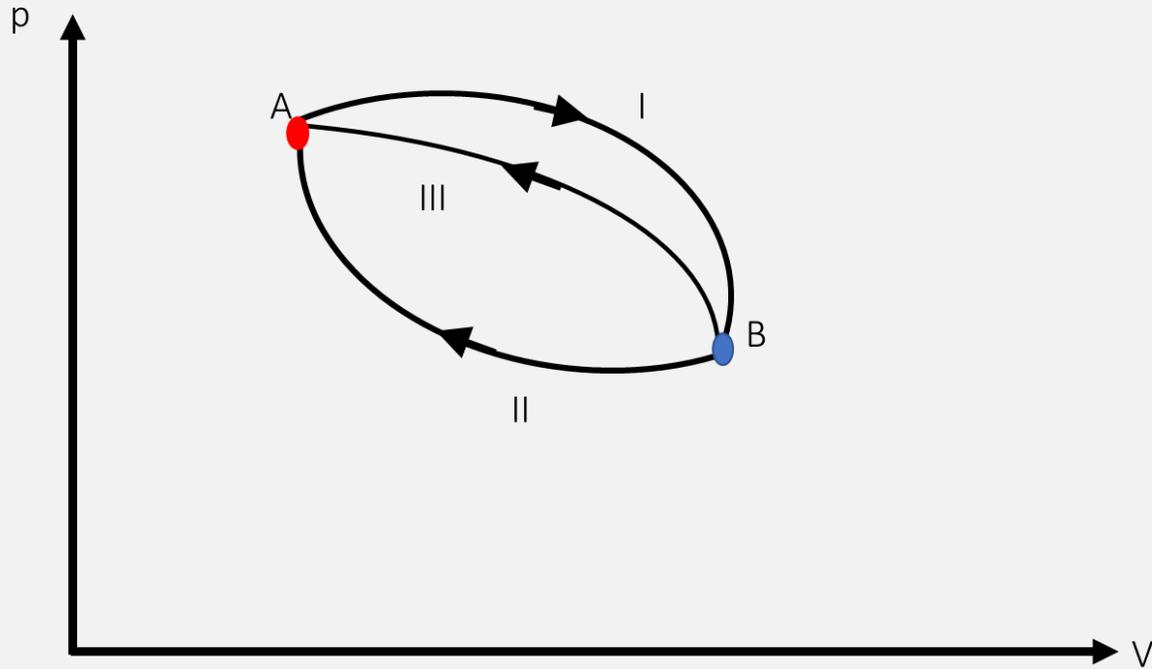


ESPERIMENTO DI JAMES PRESCOTT JOULE

- 1 caloria = 4.186 Joule
- In un ciclo termodinamico $|L|=|Q|$
- Si può far variare la temperatura di un sistema sia somministrando calore, sia compiendo lavoro su di esso

Considerata la convenzione sui segni: $L=Q$ e in un qualsiasi ciclo termodinamico $L-Q=0$

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA



$$\begin{cases} (Q - L)_I + (Q - L)_{II} = 0 \\ (Q - L)_I + (Q - L)_{III} = 0 \end{cases}$$

$$\begin{aligned} (Q - L)_{II} - (Q - L)_{III} &= 0 \\ (Q - L)_{II} &= (Q - L)_{III} \end{aligned}$$

$$Q_{AB} - L_{AB} = U(B) - U(A) = \Delta U_{AB}$$

$$Q - L = \Delta U$$

E. INTERNA

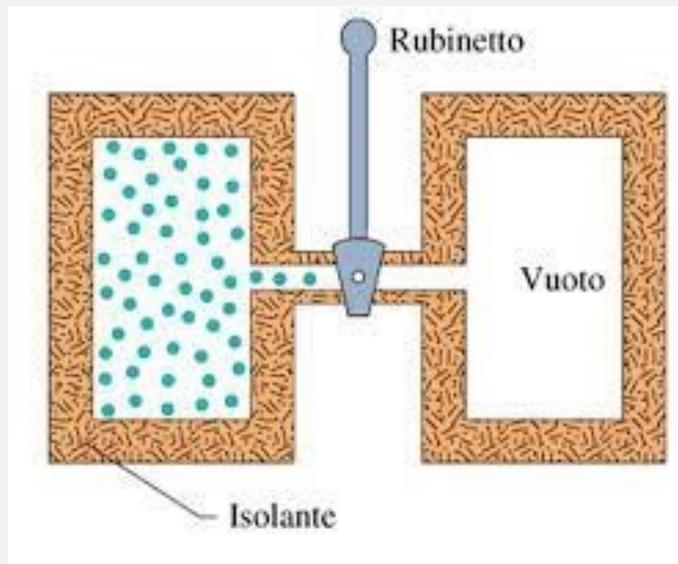
ENERGIA INTERNA

$$\Delta U_{ciclo} = 0$$

$$\Delta Q - \Delta L = dU$$

non dipende dalla trasformazione

dipendono dalla trasformazione



$Q = 0$, perché il recipiente è adiabatico
 $L = 0$, perché l'espansione è libera

$$\Delta U = Q - L$$

$$\Delta U = 0$$

$$U = f(T)$$

CALORI SPECIFICI DEI GAS

Per i gas abbiamo calori specifici diversi per trasformazioni a volume costante e a pressione costante.

$$Q = nc \dots \Delta T$$

n = numero di moli

c = calore specifico molare ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$):

$$Q - L = \Delta U$$

a volume costante:

$$Q = \Delta U = nc_V \Delta T$$

$$c_p \neq c_v$$

a pressione costante:

$$Q = \Delta U + p\Delta V = nc_p \Delta T \quad p\Delta V = nR\Delta T$$

$$\cancel{nc_V \Delta T} + \cancel{nR\Delta T} = \cancel{nc_p \Delta T} \Rightarrow c_V + R = c_p \quad \text{Relazione di Mayer}$$

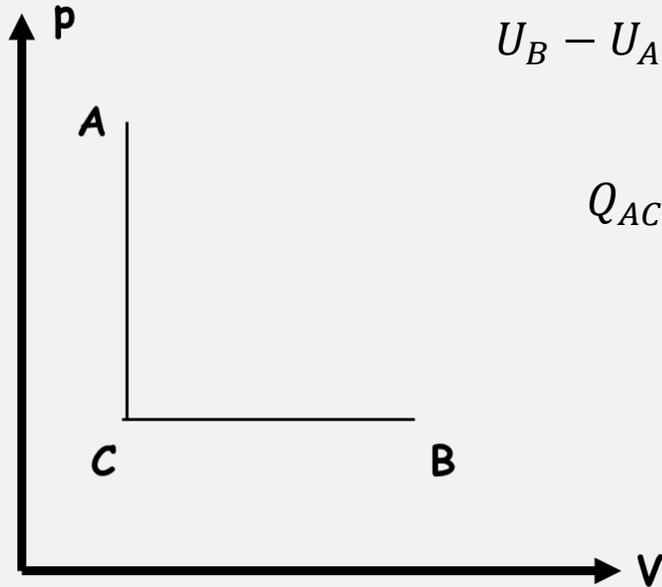
CALORI SPECIFICI DEI GAS

$$U = \begin{cases} \frac{3}{2}nRT & \text{gas monoatomici} \\ \frac{5}{2}nRT & \text{gas biatomici} \\ 3nRT & \text{gas poliatomici} \end{cases}$$

$$c_V = \begin{cases} \frac{3}{2}R & \text{gas monoatomici} \\ \frac{5}{2}R & \text{gas biatomici} \\ 3R & \text{gas poliatomici} \end{cases}$$

$$c_p = \begin{cases} \frac{5}{2}R & \text{gas monoatomici} \\ \frac{7}{2}R & \text{gas biatomici} \\ 4R & \text{gas poliatomici} \end{cases}$$

ENERGIA INTERNA



$$U_B - U_A = Q_{ACB} - L_{ACB} \quad Q_{ACB} = Q_{AC} + Q_{CB} = nc_V(T_C - T_A) + nc_p(T_B - T_C)$$

$$Q_{ACB} = nc_V(T_C - T_A) + n(c_V + R)(T_B - T_C) = nc_V(T_C - T_A + T_B - T_C) + nR(T_B - T_C) = nc_V(T_B - T_A) + nR(T_B - T_C)$$

$$L_{ACB} = L_{AC} + L_{CB} = 0 + p_B(V_B - V_C) = p_B V_B - p_C V_C = nRT_B - nRT_C$$

$$\Delta U_{AB} = nc_V(T_B - T_A) + nRT_B - nRT_C - nRT_B + nRT_C = nc_V(T_B - T_A)$$

$$\Delta U = nc_V \Delta T$$

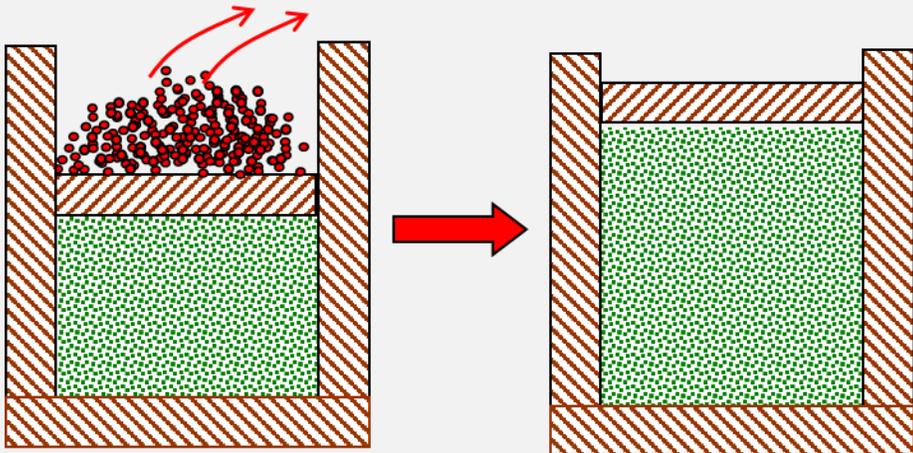
$$c_V + R = c_p$$

QUESTO VALE SEMPRE!!!

TRASFORMAZIONE ADIABATICA REVERSIBILE

ESPANSIONE

STATO DI
EQUILIBRIO
FINALE



$$Q - L = \Delta U$$

$$Q = 0$$

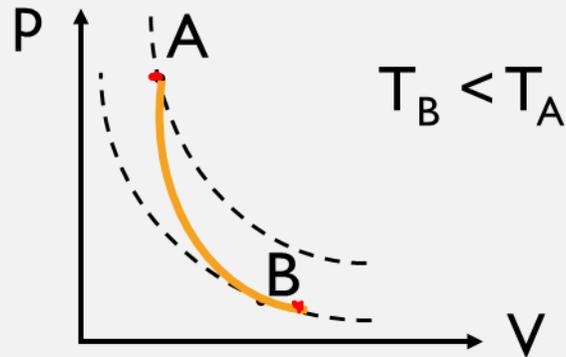
$$\Delta U = -L$$

variano p, V e T

eq. di stato

$$nc_V dT = -pdV \quad nc_V dT = -\frac{nRT}{V} dV \quad \frac{dT}{T} = -\frac{R}{c_V} \frac{dV}{V}$$

$$\int \frac{dT}{T} = \int -\frac{R}{c_V} \frac{dV}{V} \quad \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = -\frac{R}{c_V} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R}{c_V}}$$



$$\frac{c_p}{c_V} = \gamma \quad \frac{R}{c_V} = \gamma - 1$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{cost.}$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

$$p V^\gamma = \text{cost.}$$

$$T_1 p_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_2 p_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$T p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{cost.}$$