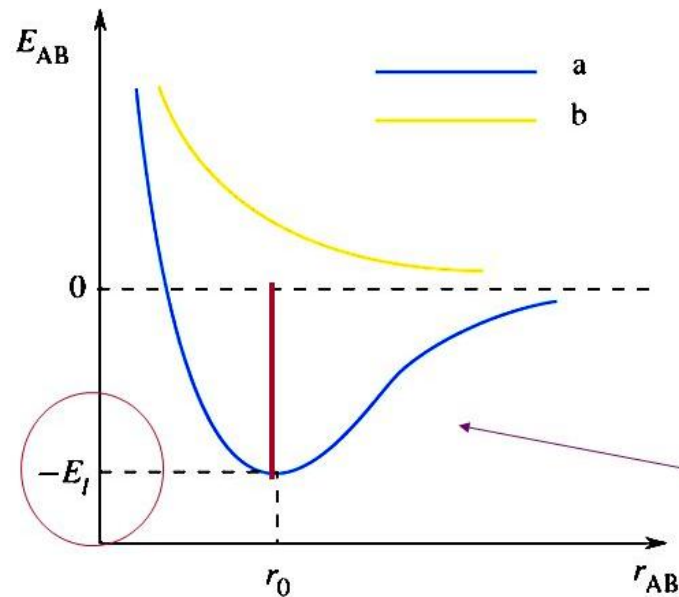
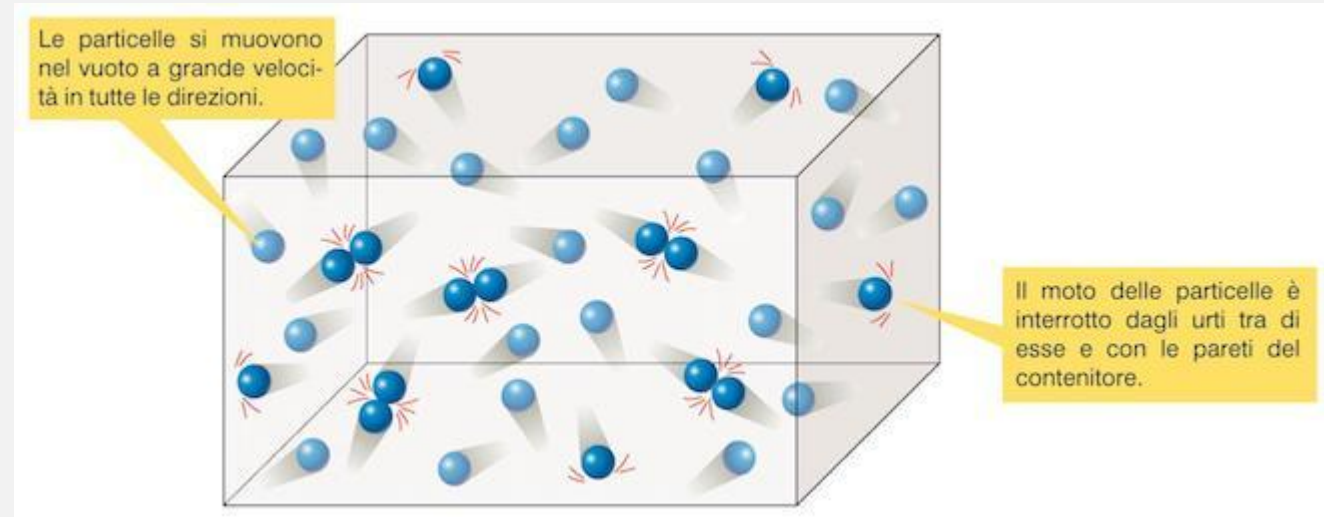


TERMODINAMICA

STATO GASSOSO

GAS PERFETTI (IDEALI):

- No forze di tipo viscoso
- Volume trascurabile (covolume)
- Sono comprimibili
- Non esistono energie legate all'interazione tra le molecole (no forze di coesione)
- Si verificano urti perfettamente elastici (conservazione dell'energia cinetica).



Variatione dell'energia potenziale del sistema biatomico AB in funzione della distanza r fra gli atomi : nel caso a si forma il legame chimico, nel caso b non si forma.

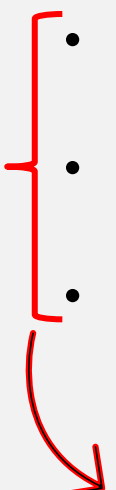
Energia di legame

- Energia cinetica elevata, che aumenta con l'aumento della T
- **GAS REALE:** gas ideale a $\uparrow T$ e $\downarrow P$

STATO GASSOSO

Grandezze macroscopiche per descrivere i gas, poiché contengono numerose particelle piccolissime:

- n (moli): frazione del numero di Avogadro ($N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Indica la quantità di sostanza.
- V (volume): volume del contenitore. Sarebbe più opportuno parlare di covolume.
- P (pressione): il gas esercita una pressione sulle pareti del contenitore, a causa del movimento delle molecole.
- T (temperatura): è un parametro legato all'energia cinetica di traslazione delle molecole.

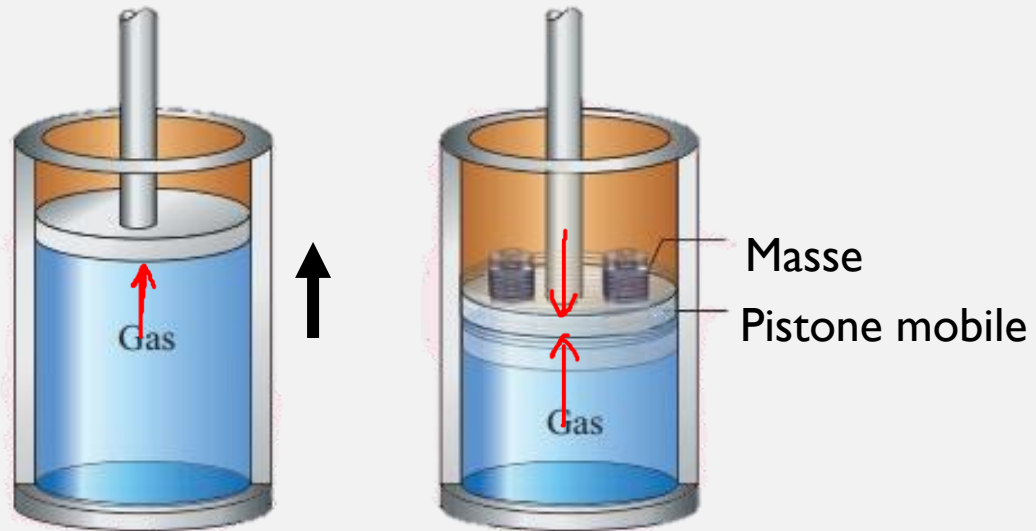


P,V,T : **VARIABILI DI STATO** → parametri che descrivono lo stato di un sistema

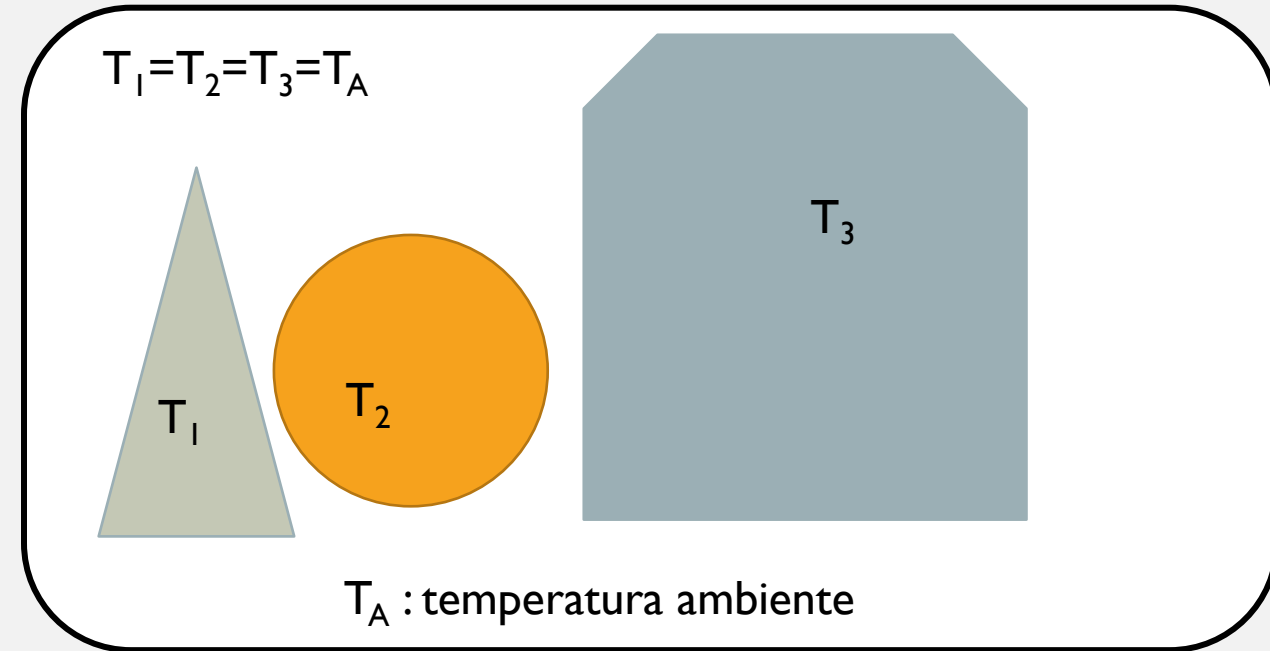
In opportune condizioni P,V,T rimangono costanti, determinando quindi
uno STATO DI EQUILIBRIO TERMODINAMICO

EQUILIBRIO TERMODINAMICO

EQUILIBRIO MECCANICO



EQUILIBRIO TERMICO



EQUILIBRIO CHIMICO

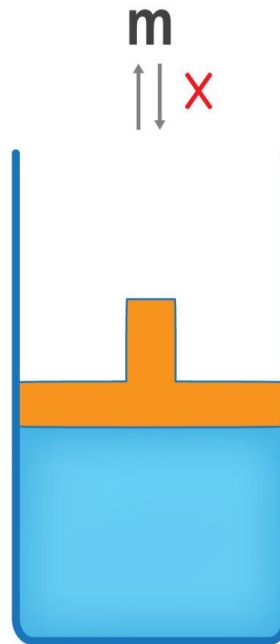
Non ci sono reazioni che alterino la composizione relativa del sistema.

Thermodynamic Systems



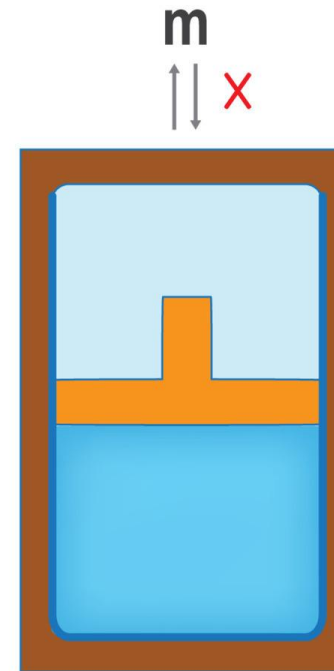
OPEN SYSTEM

Heat Transfer
Mass Transfer



CLOSED SYSTEM

Heat Transfer
No Mass Transfer



ISOLATED SYSTEM

No Heat Transfer
No Mass Transfer

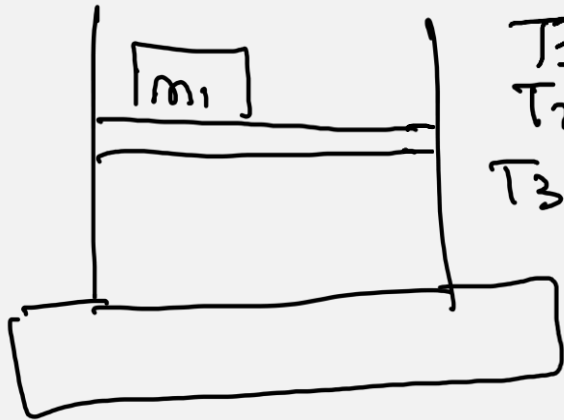
I LEGGE DI GAY-LUSSAC (O LEGGE DI CHARLES)

I gas sono facilmente comprimibili, quindi bisogna specificare anche cosa succede alla pressione.

A pressione costante, la variazione di temperatura di un gas è proporzionale alla variazione di volume

$$\Delta V \propto \Delta T$$

**Legge di Charles o
I Legge di Gay - Lussac**

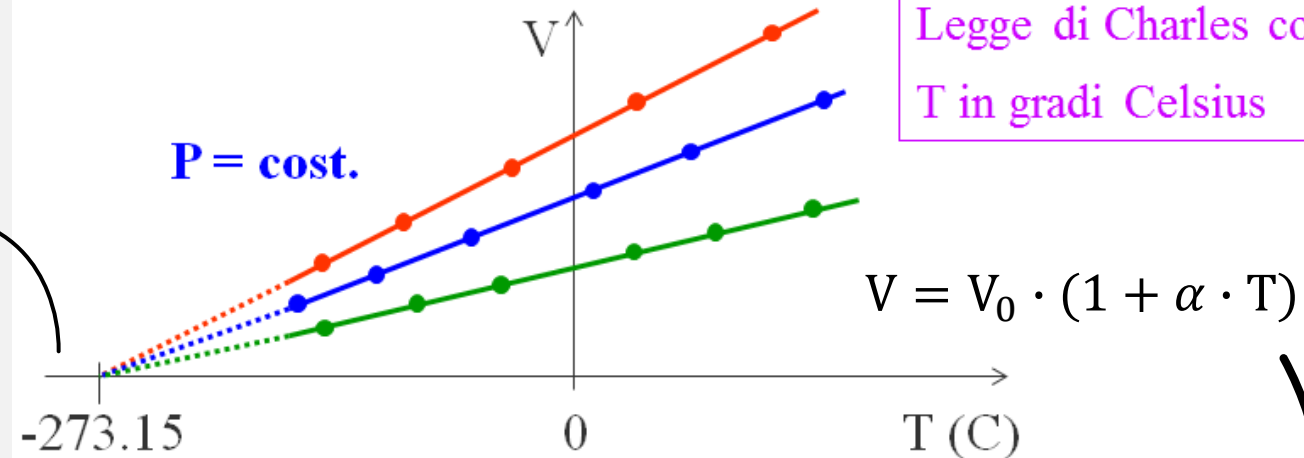


$$\begin{aligned} T_1 = 300\text{K} &\rightarrow V_1 & P_1 = \frac{m \cdot g}{S} = P_{\text{atm}} \\ T_2 = 250\text{K} &\rightarrow V_2 & P_2 = P_{\text{atm}} \\ T_3 = 200\text{K} &\rightarrow V_3 & P_3 = P_{\text{atm}} \end{aligned}$$

V/T = costante, con p costante

TRASFORMAZIONE ISOBARA

V cresce con T.

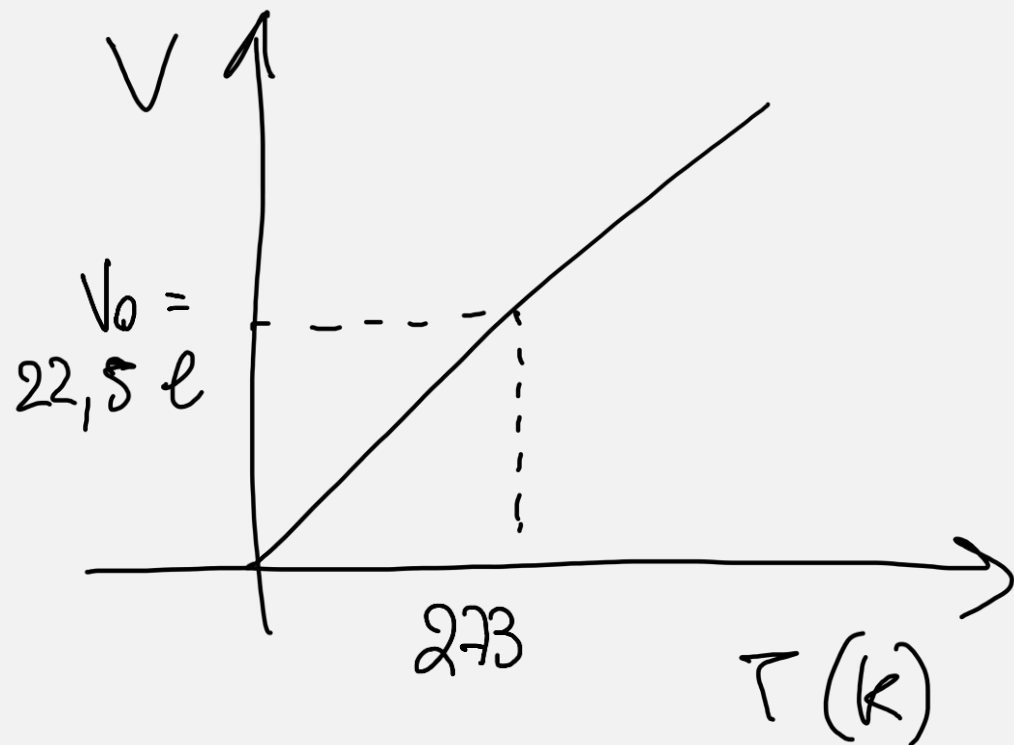


ZERO ASSOLUTO: limite inferiore delle temperature raggiungibili

T a cui il gas liquefa o solidifica

L'aumento della T fornisce più energia alle particelle di gas, le quali si muoveranno più velocemente. Quando P resta costante, il gas deve espandersi aumentando V.

La dilatazione termica di un gas può essere descritta per misurare la temperatura (termometri a gas)



Se prendo una quantità caratteristica di gas (1 mol), la retta resta la stessa, dato che non dipende dal tipo di gas: il volume occupato da un gas è sempre lo stesso in condizioni standard di temperatura e pressione (22.4 l).

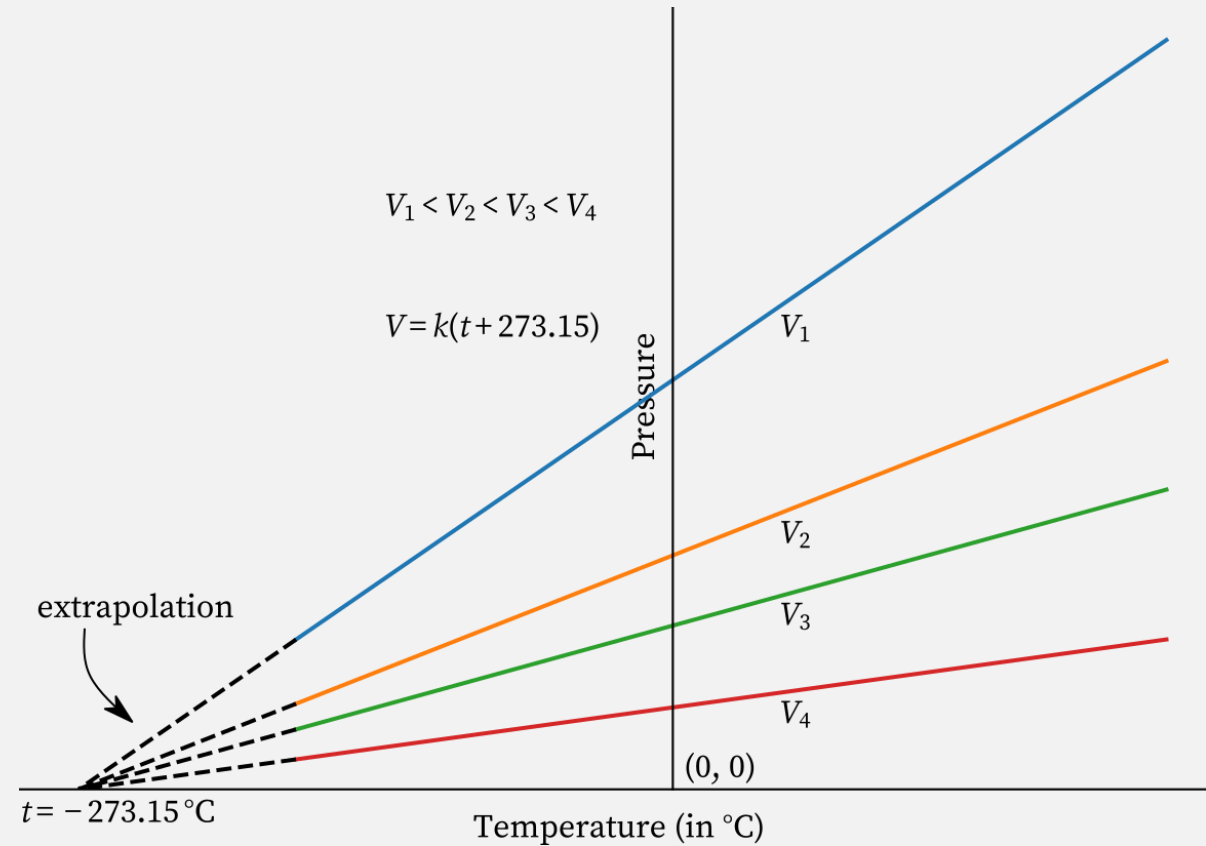
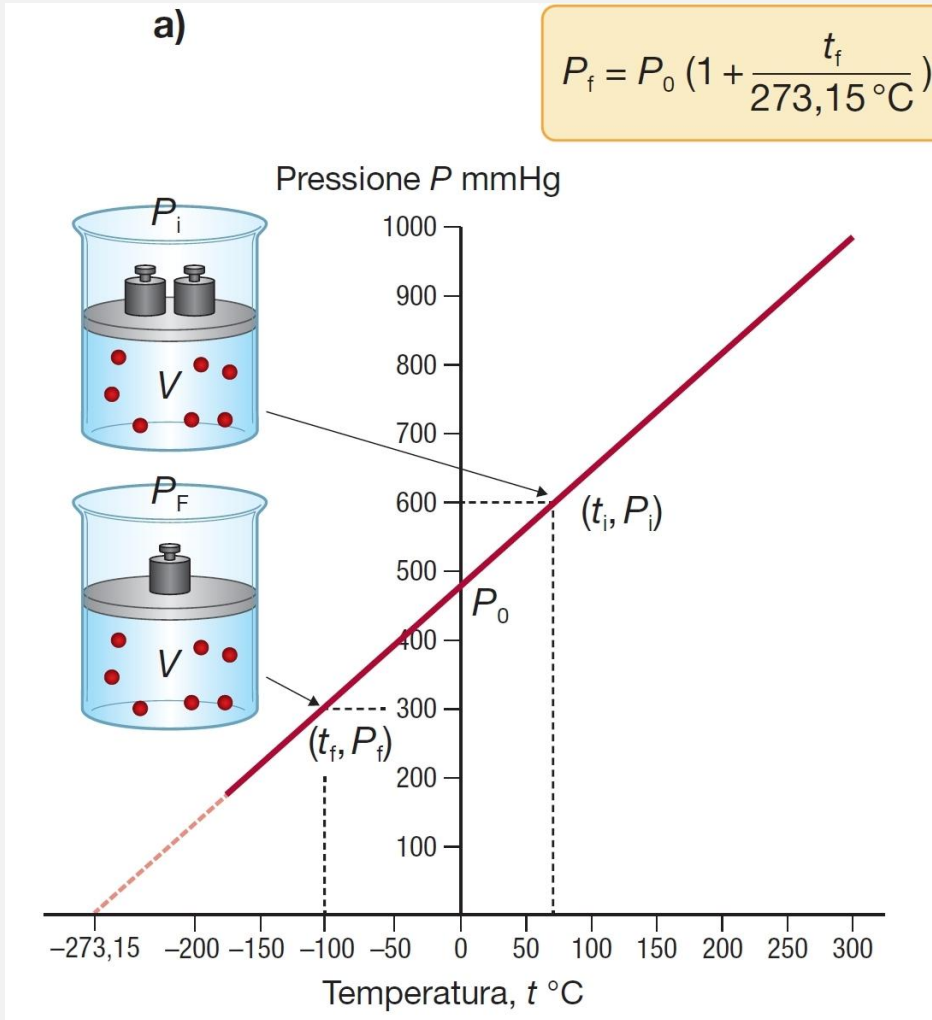
Legge di Avogadro

= volumi uguali di gas diversi, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione, contengono sempre lo stesso numero

SECONDA LEGGE DI GAY-LUSSAC

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

TRASFORMAZIONE ISOCORA



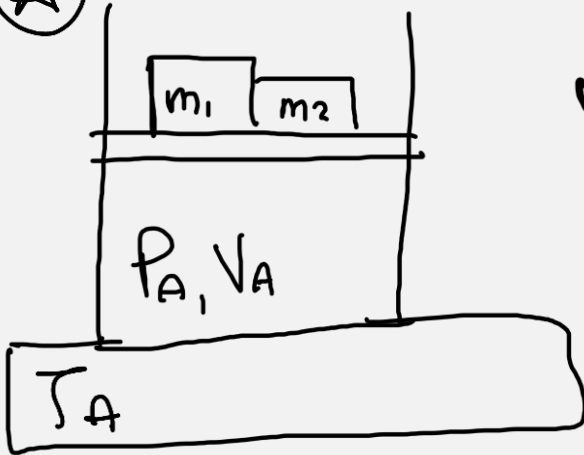
LEGGE DI BOYLE

A temperatura costante, il volume di una massa di gas è inversamente proporzionale alla sua pressione $P \cdot V = \text{cost.}$

Legge di Boyle

Piano di Clapeyron (P,V)

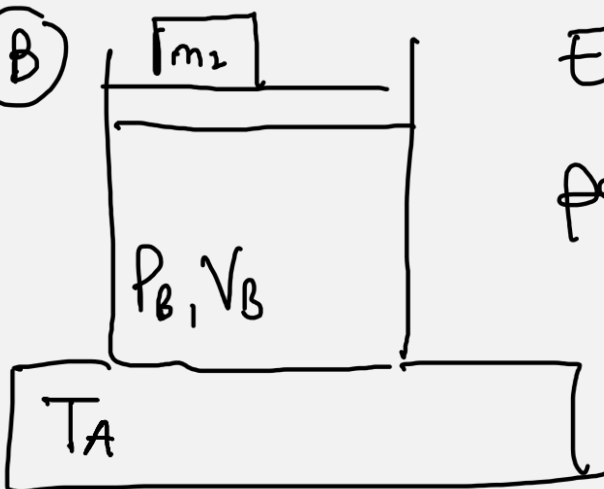
A



m_1 e m_2 producono una PRESSIONE DI OPPOSIZIONE

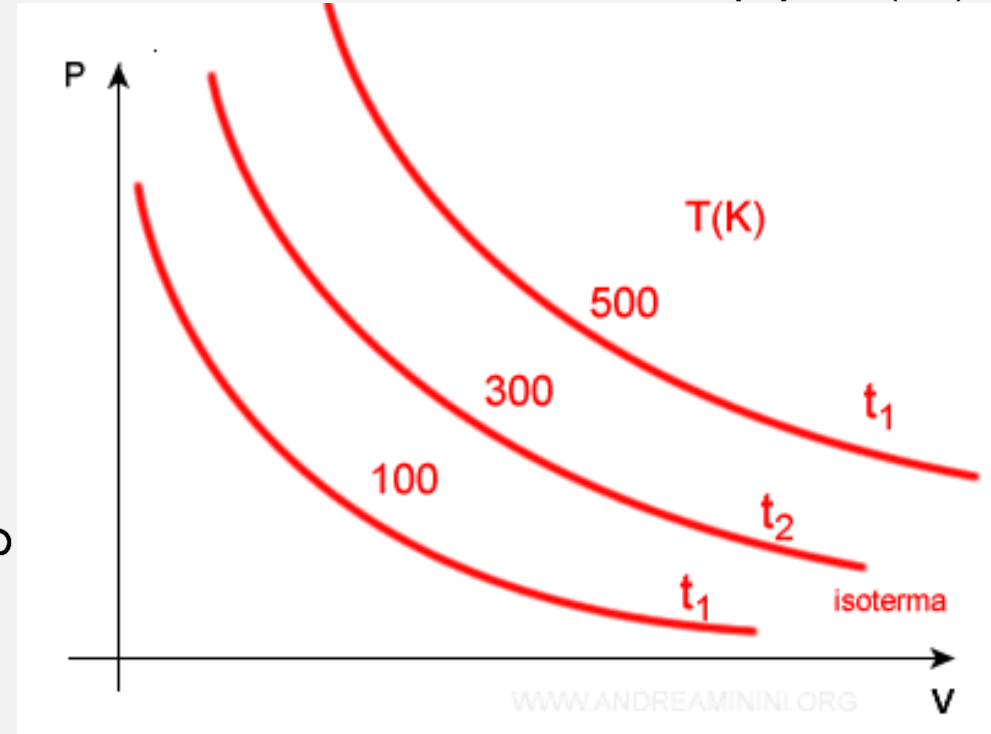
$$P = \frac{(m_1 + m_2) \cdot g}{S}$$

B



Eliminiamo il blocchetto $m_2 \rightarrow$ la pressione sale perché la P interna è maggiore di quella di opposizione

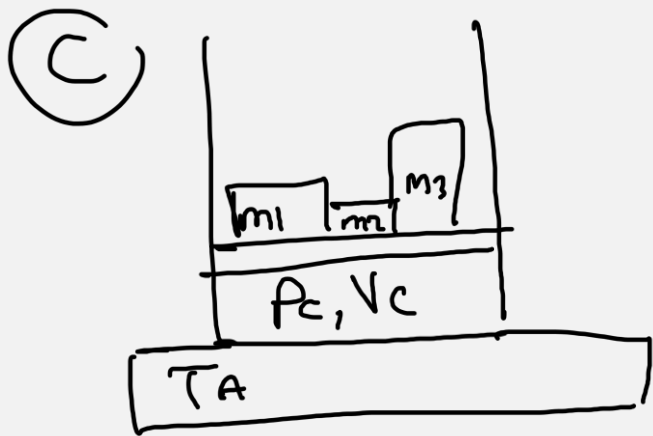
$$\text{Nuovo equilibrio} = P_B < V_B$$



ISOTERMA: curva che unisce punti alla stessa T

$P/T = \text{costante}$, con T costante

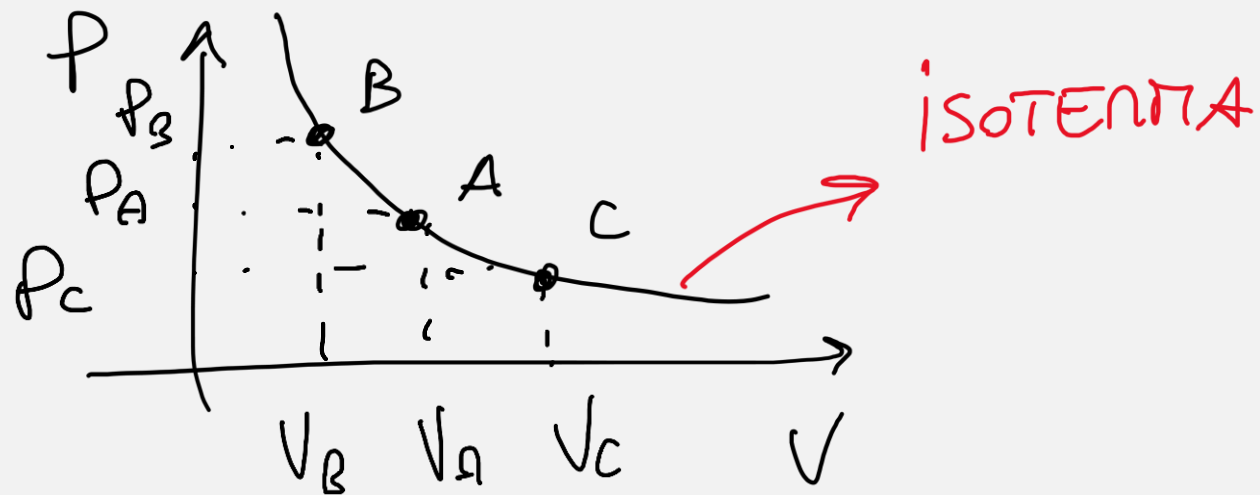
TRASFORMAZIONE ISOTERMA



Aggiungo di nuovo la massa m_2 e la massa $m_3 \rightarrow$ il pistone diminuisce la sua altezza
 Nuovo equilibrio $\rightarrow P_c$ e V_c

\Rightarrow Modificando la pressione di opposizione di volta in volta, modifico la posizione del pistone

Riparto su un grafico:



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

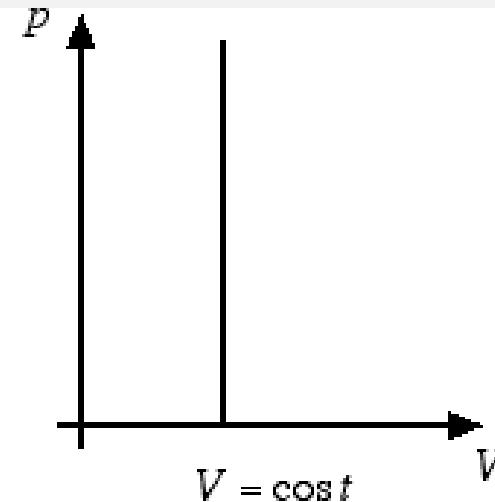
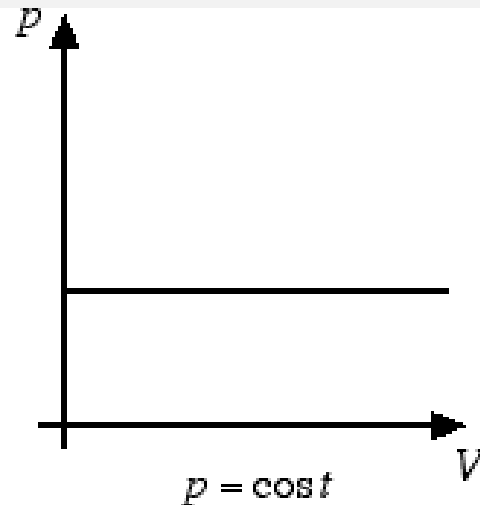
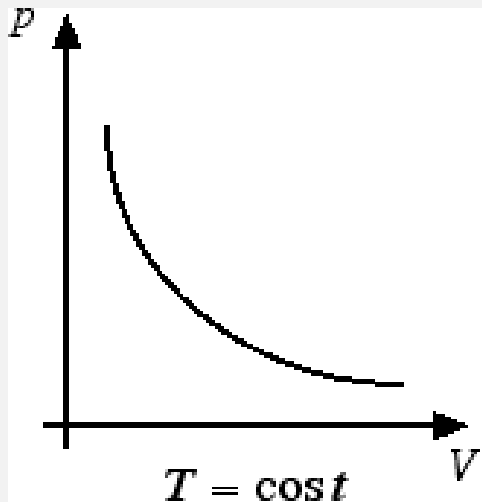
Legge di Charles

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

n e V fisse

Legge di Gay Lussac

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



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.

$$R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ (oppure Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$$

$$n = 1 \text{ mol}$$

$$T = 273.15 \text{ K}$$

$$P = 1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}$$

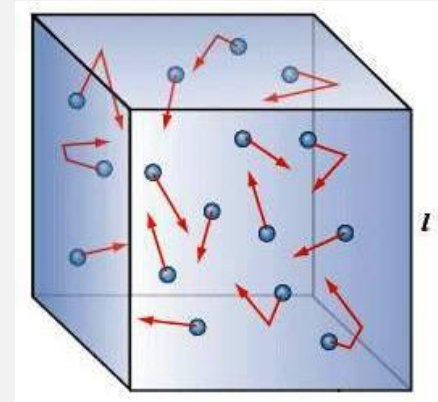
$$V = 22.5 \text{ l} = 22.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$



$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \cdot 273.15 \text{ K}} = 8.31 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

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.



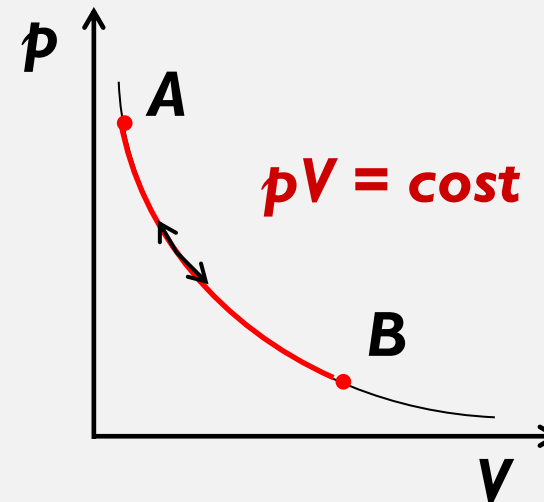
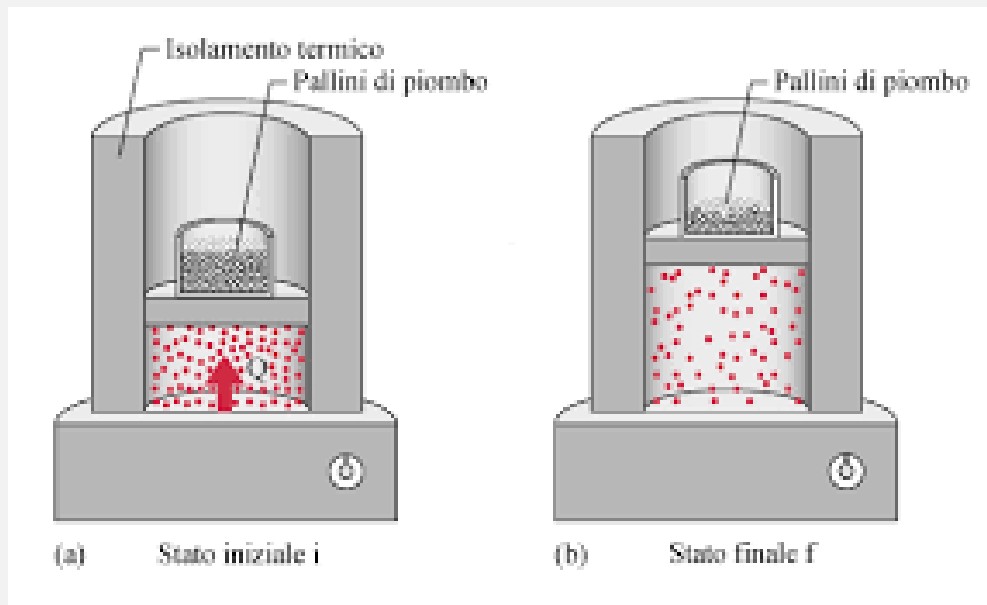
TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE

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

Trasformazione quasi-statica reversibile

$\int DE A U \rightarrow$

- Lavoro meccanico (scambio macroscopico)
- Calore scambiato (scambio microscopico)

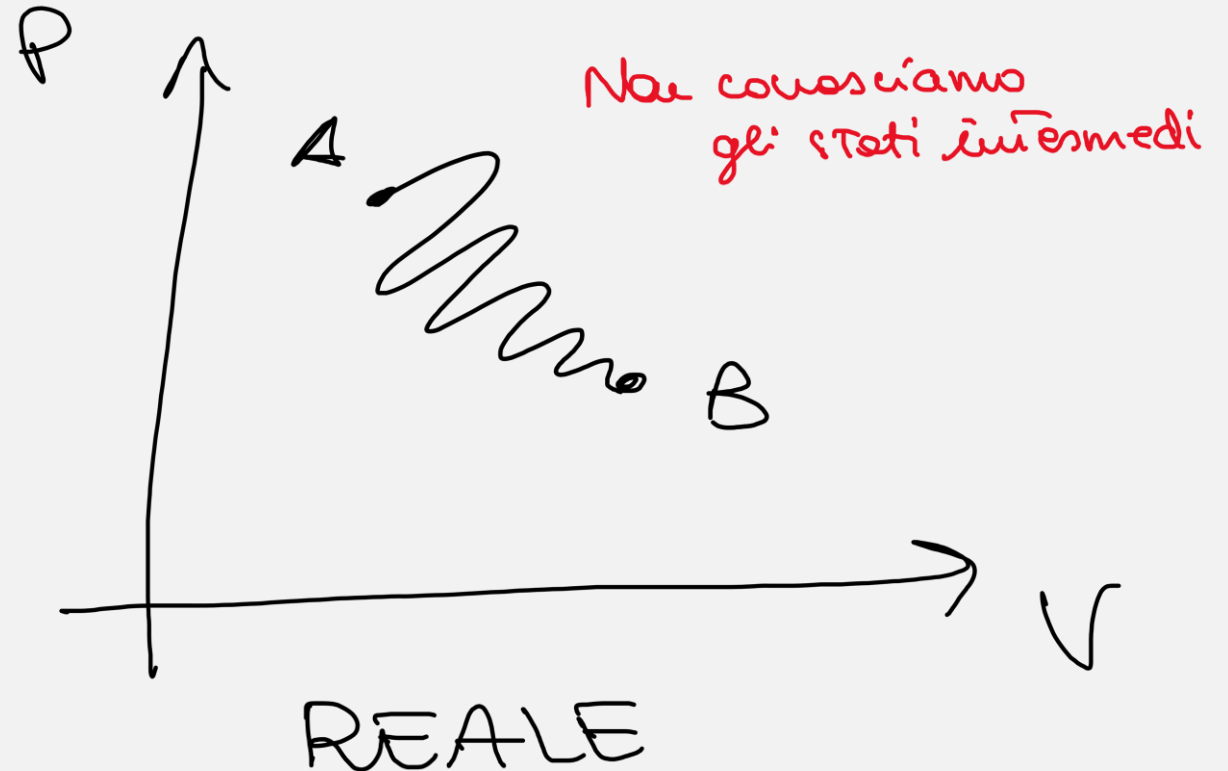
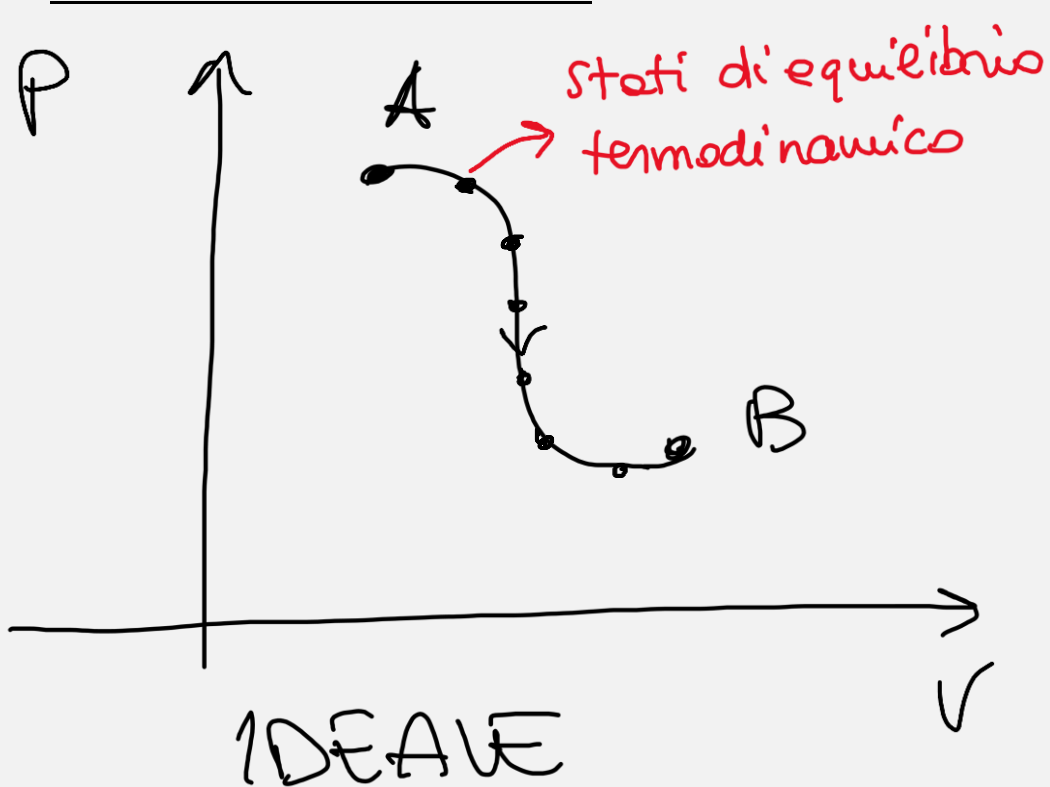


successione reversibile di stati di equilibrio

TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE

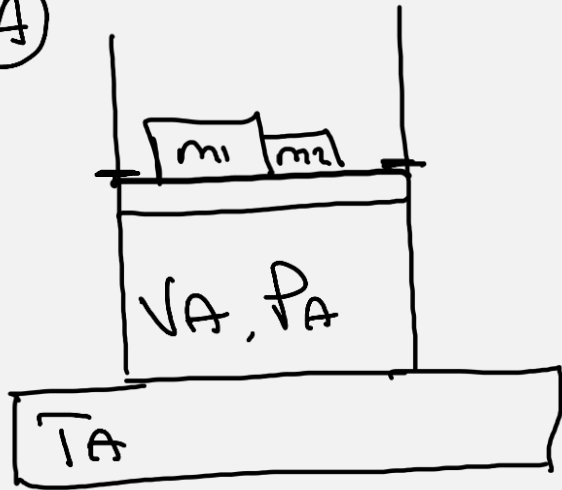
Lo scambio di energia può avvenire in due modi:

1. IN MODO IDEALE → conosciamo gli stati di equilibrio termodinamici intermedi, ovvero conosciamo il percorso della trasformazione. Trasformazione reversibile
2. IN MODO REALE → non conosciamo gli stati di equilibrio termodinamici intermedi, non conosciamo il percorso. Trasformazione irreversibile



LAVORO IN UNA TRASFORMAZIONE REALE

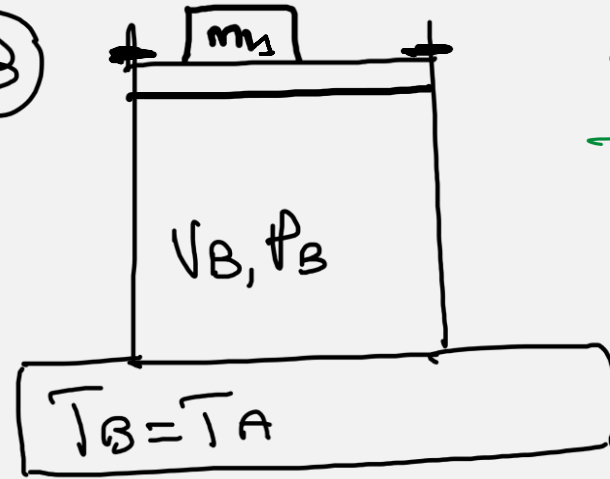
(A)



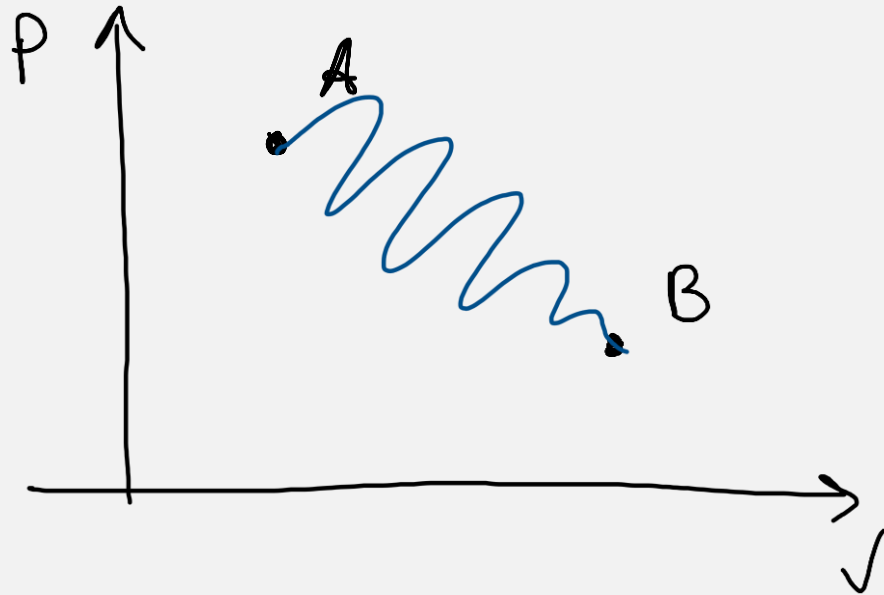
$$P_{op,1} = \frac{(m_1 + m_2)g}{S}$$

$$P_A > P_{op}$$

(B)



$$P_B > P_{op}$$



Il gas passa per stati intermedi caotici che non conosciamo.

QUAL È LO SCAMBIO DI ENERGIA?

→ LAVORO

$$L = \sum (\vec{F}_i \times \vec{\Delta r}_i)$$

considero F prodotta dalla pressione di opposizione

Da A a B \rightarrow Espansione del gas \Rightarrow variazione di h del pistone (Δh)

$$L = \Delta U = \overset{F}{m \cdot g} \cdot \Delta h$$

Variazione di energia potenziale \downarrow
 il corpo si è sollevato \oplus

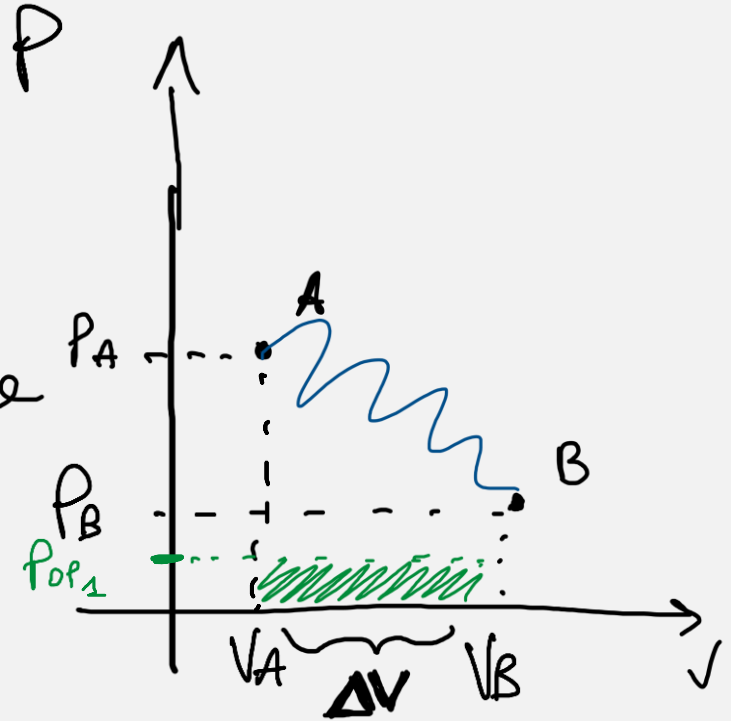
Associa l'energia del gas alla forza peso del blocchetto

$$L = P_{op} \cdot S \cdot \Delta h$$

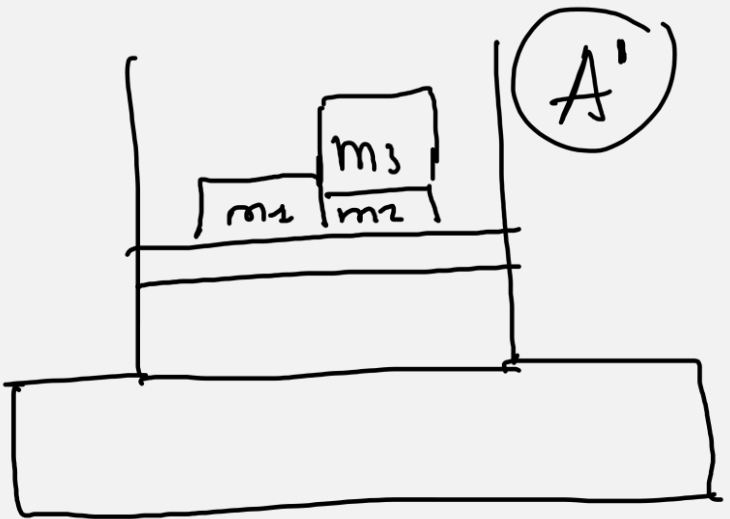
\downarrow
 area di base $\cdot h = V$

$\rightarrow L = P_{op} \cdot \Delta V = P_{op} \cdot (V_B - V_A) \rightarrow \oplus$ espansione

Area di un rettangolo
 Dato che abbiamo detto $P_A > P_{op1}$ e $P_B > P_{op1}$, P_{op1} sarà \rightarrow



• Considero ora $P_{OP_2} > P_A < P_{OP_1} > P_B$, con la ~~prova~~ provare a tornare indietro nelle trasformazioni, quindi provare a percorrere la trasformazione dallo stato B allo stato A, ottenendo un nuovo stato A (lo chiamo A')



$$P_{OP_2} = \frac{(m_1 + m_2 + m_3) \cdot g}{S}$$

$$L = \Delta U = (m_1 + m_2 + m_3) \cdot g \cdot \Delta h$$

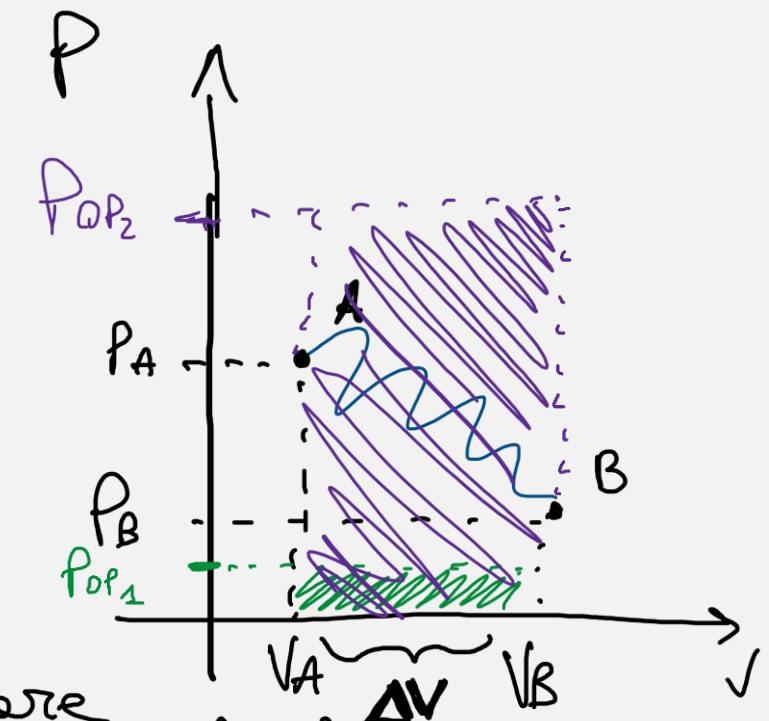
$$L = P_{OP_2} \cdot S \cdot \Delta h$$

$$L = P_{OP_2} \cdot \Delta V = P_{OP_2} \cdot (V_{A'} - V_B) \rightarrow \ominus \text{ compressione}$$

Ho ottenuto un lavoro maggiore

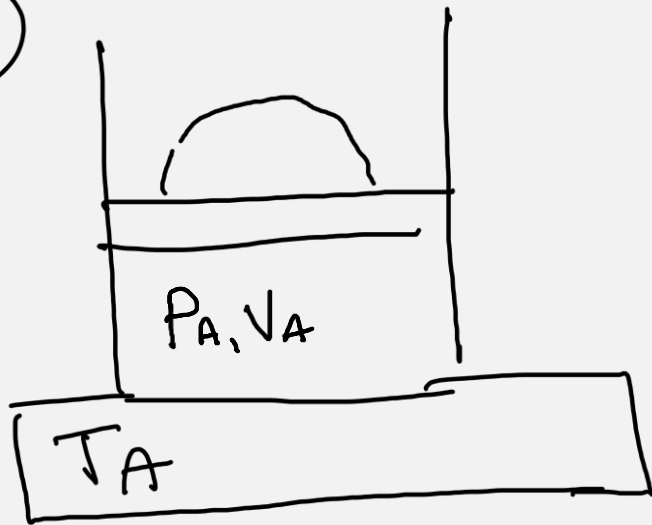
IL LAVORO È FUNZIONE DEL PERCORSO!!!

Il lavoro fatto dal gas, cambiando le modalità con cui faccio avvenire l'espansione aumenta, all'aumentare della complessità

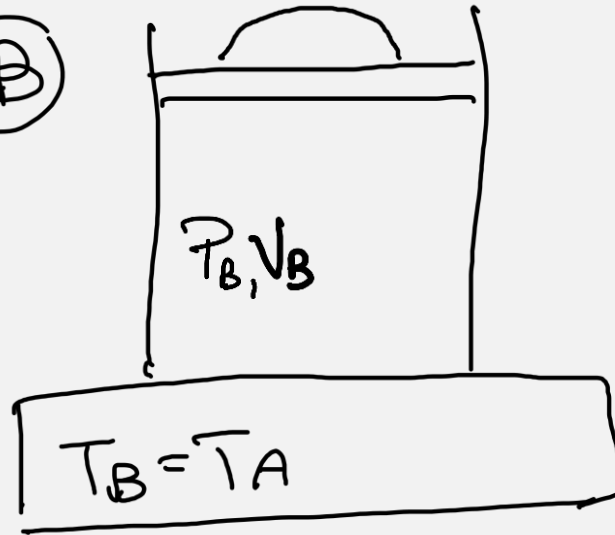


LAVORO IN UNA TRASFORMAZIONE **IDEALE**

(A)



(B)

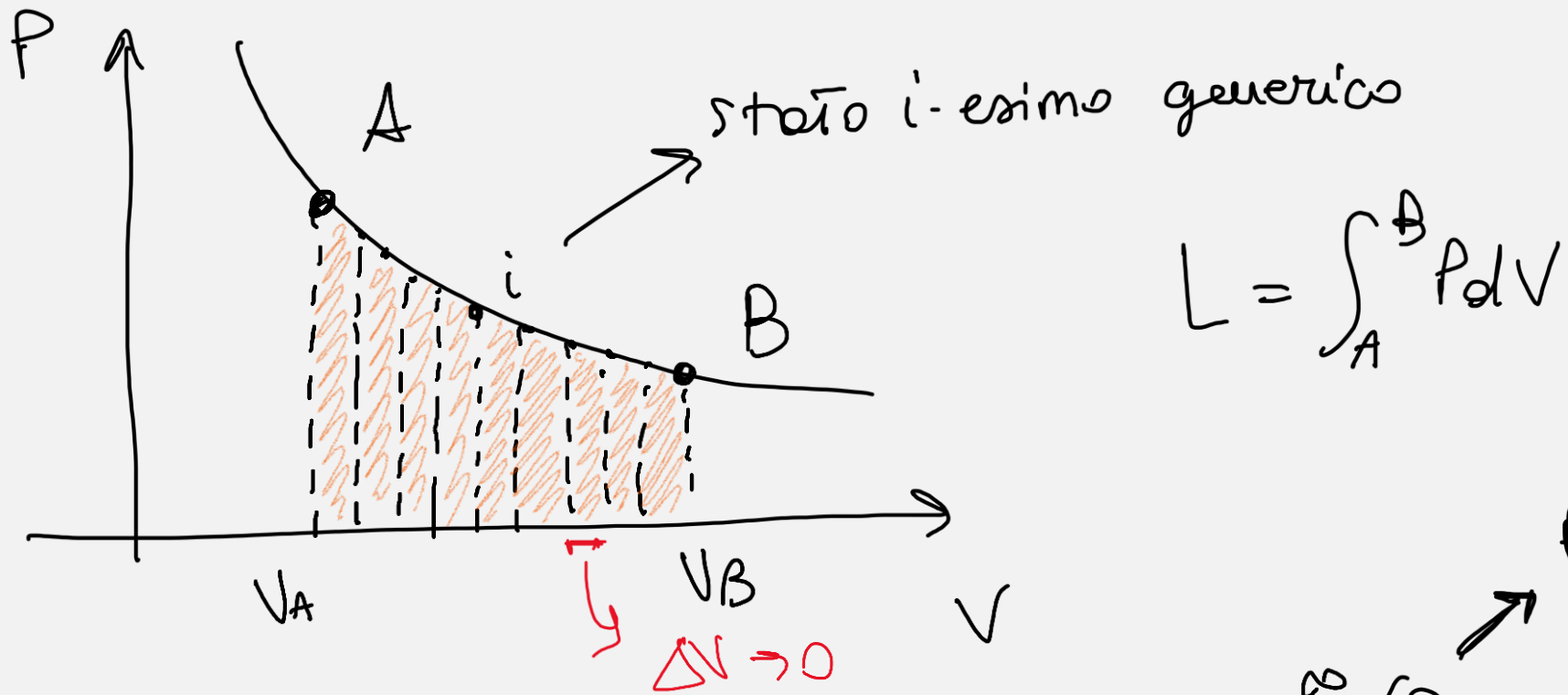


Immagino di avere della sabbia sul pistone, così da modificare il peso togliendo un granello alla volta.

- Trasformazione IDEALE o QUASI-STATICA → togliendo un granello per volta non sembra cambiare nulla
- In ogni istante $P_{op} = P_i$
- Processo REVERSIBILE → ripetendo l'esperimento al contrario tornò esattamente alla pressione iniziale

Il sistema passa per stati di equilibrio intermedi di cui si conoscono P, V, T .

$$L = \sum_{i=1}^{\infty} \Delta V_i \rightarrow L = \sum_{i=1}^{\infty} (P_{op,i} \cdot \Delta V_i) = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \sum_{i=1}^{\infty} (P_i \cdot \Delta V_i) = \int_A^B P \cdot dV$$



TRASFORMAZIONE

REALE

$$\rightarrow L = \sum_{i=1}^N (P_{\text{op},i} \cdot \Delta V_i)$$

PRESSIONE DI
OPPOSIZIONE

TRASFORMAZIONE

IDEALE

$$\rightarrow L = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \sum_{i=1}^N (P_i \cdot \Delta V_i)$$

PRESSIONE
INTERNA DEL GAS

Le trasformazioni
devono essere con piccole che
sembri non cambiare nulla

CALORE

$$Q = mc\Delta T$$

V = cost. (Trasformazione ISOCORA)

P = cost. (Trasformazione ISOBARA)

$$Q = nc_v\Delta T$$

$$Q = nc_p\Delta T$$

$$c_v = \left(\frac{1}{2} + n\right)R$$

$$c_p > c_v$$

$$c_p = \left(\frac{3}{2} + n\right)R$$

	n = 1	n = 2
c _v	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$
c _p	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$

ENERGIA INTERNA NEI GAS PERFETTI (U)

Energia meccanica (o totale) = energia cinetica + energia potenziale

Energia potenziale = 0 (gas ideale) → no interazione tra molecole di gas!

$$U = K$$

U : ENERGIA INTERNA del gas (energia meccanica, energia totale)

$$U = K_{\text{tot}}$$
$$K_{\text{tot}} = N \cdot \langle K \rangle$$

Energia cinetica media delle molecole di gas

$$\langle K \rangle = \frac{1}{2} \cdot k_B \cdot T$$

Divido e moltiplico per il numero di Avogadro (N_A):

$$\langle K \rangle = \left(\frac{N}{N_A} \right) \cdot \frac{1}{2} \cdot (k_B \cdot N_A) \cdot T$$

R (costante dei gas)

n (mol)

ENERGIA INTERNA NEI GAS PERFETTI (U)

$$\langle K \rangle = n \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot R \right) \cdot T$$

→ c_v

$$\langle K \rangle = U = n \cdot c_v \cdot T$$

$$\Delta U = n \cdot c_v \cdot \Delta T$$

QUESTO VALE SEMPRE!!!

La variazione dell'energia interna dipende sempre e solo dalla variazione della temperatura

$$\Delta U = n \cdot c_v \cdot \Delta T \longrightarrow c_v = \frac{\Delta U}{n \cdot T} = \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$$

$$c_v = \frac{3}{2} \cdot R \text{ (gas monoatomic),}$$

$$c_v = \frac{3}{2} \cdot 8.314 = 12.471 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \longrightarrow \text{Se la temperatura aumenta di 1 K } (\Delta T=1), \text{ allora } \Delta U \text{ aumenta di 12.471 J}$$

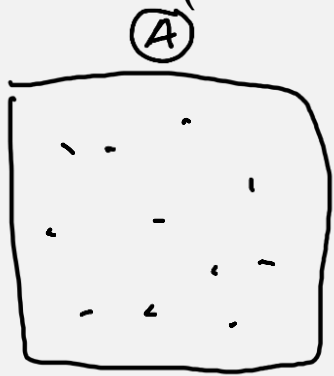
$$c_v = \frac{5}{2} \cdot R \text{ (gas biatomic),}$$

$$c_v = \frac{5}{2} \cdot 8.314 = 20.785 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad \text{È necessaria più energia per scaldare di 1 K 1 mole di gas biatomico!!!}$$

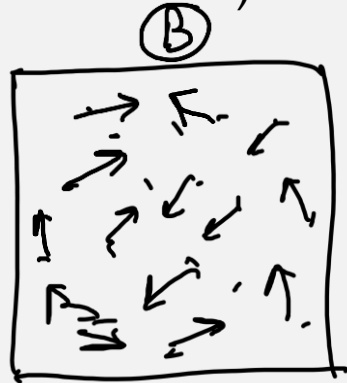
PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

$$\Delta U = Q - L$$

La variazione di energia interna di un sistema è uguale al calore scambiato (assorbito e/o ceduto) meno il lavoro effettuato (fatto e/o subito dal sistema).



T_A



T_B

$$T_B > T_A$$

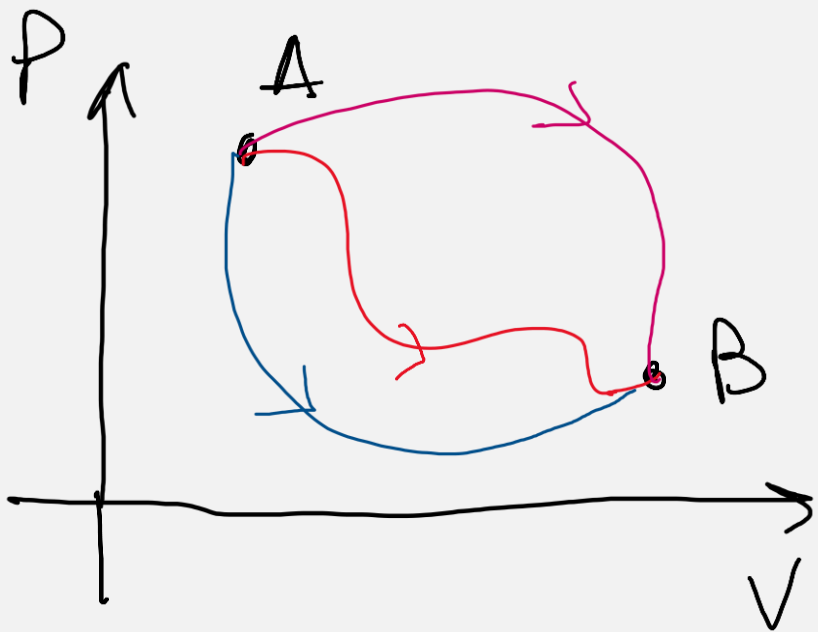
$$E_{\text{cinetica } \textcircled{B}} > E_{\text{cinetica } \textcircled{A}}$$

$$U = E_{\text{cinetica}}$$

$$\Delta U = E_{\text{cinetica } \textcircled{B}} - E_{\text{cinetica } \textcircled{A}}$$



Variazione dell'Energia interna



$$\Delta U = U_B - U_A$$

↓
misura tutti i contributi
dell'energia cinetica

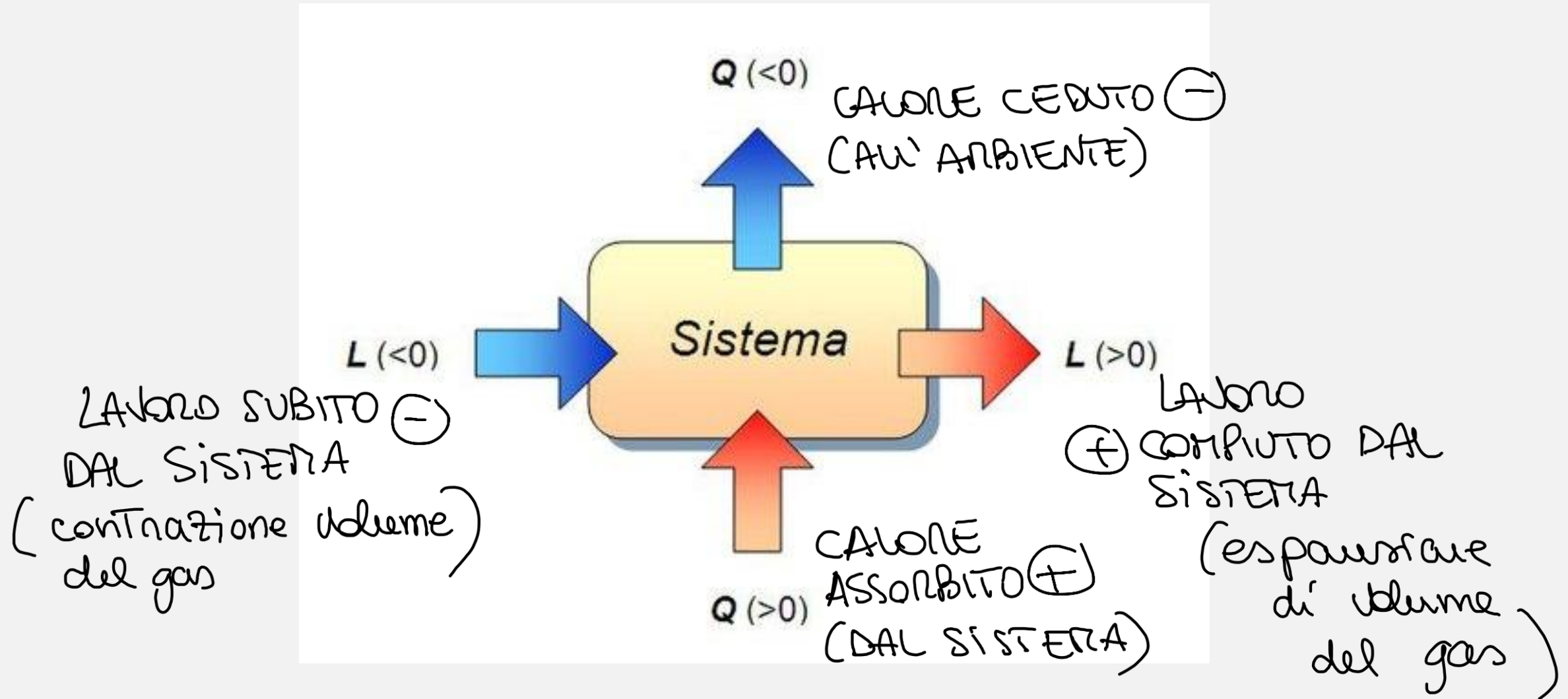
$$\Delta U_{AB,1} = \Delta U_{AB,2} = \Delta U_{AB,3}$$

$$Q_{AB,1} \neq Q_{AB,2} \neq Q_{AB,3}$$

$$L_{AB,1} \neq L_{AB,2} \neq L_{AB,3}$$

CALORE E LAVORO
DIPENDONO DAL PERCORSO

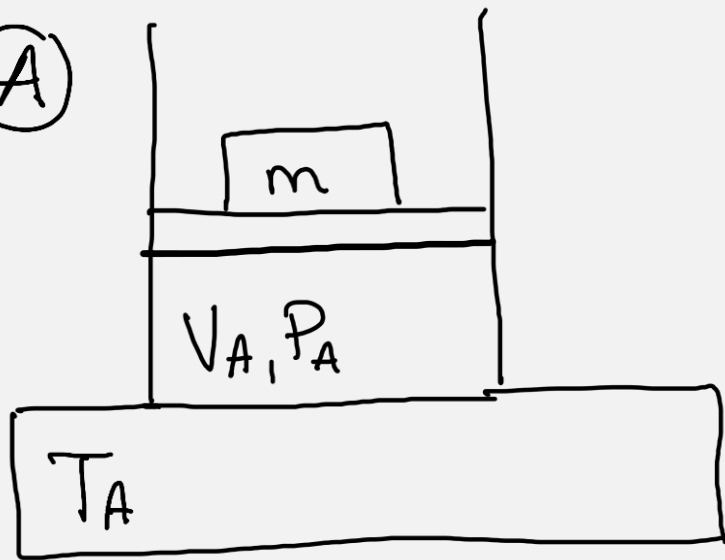
PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA



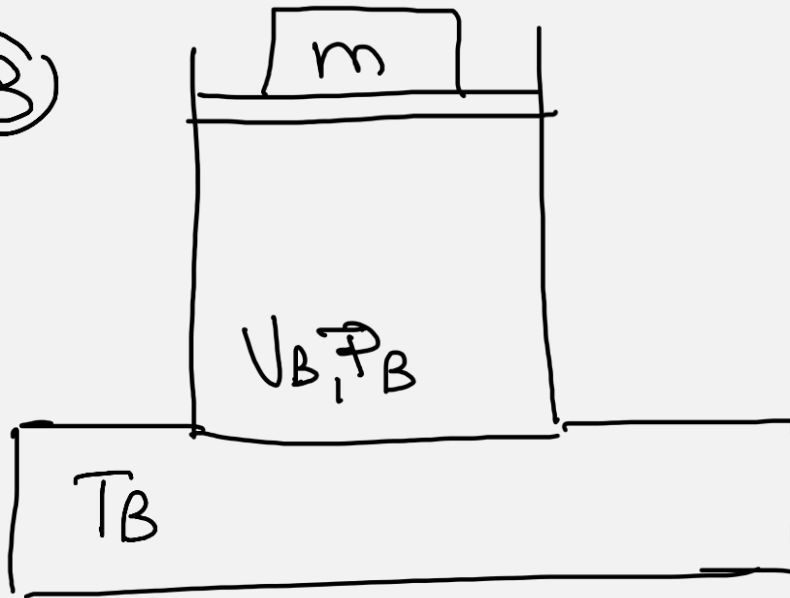
TRASFORMAZIONE ISOBARA

$$P = \text{cost.}$$

(A)



(B)



$$P_{\text{top}} = \frac{m \cdot g}{S} = P_A = P_B$$

$$T_B > T_A$$

Espando il gas mantenendo la P cost.

\Rightarrow Aumento la T , lentamente con da avere un processo ideale.

PERCHÉ $\uparrow V$, P RESTA COSTANTE ??

$P \Rightarrow$ numero di urti tra le molecole di gas e/o le pareti del contenitore

• Calcolo L e Q.

→ Conosciamo esattamente il percorso
 $P_i = \text{cost.}$

$$L = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \sum_{i=1}^n (P_i \cdot \Delta V_i)$$

$$L = P_i \cdot \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \sum \Delta V_i$$

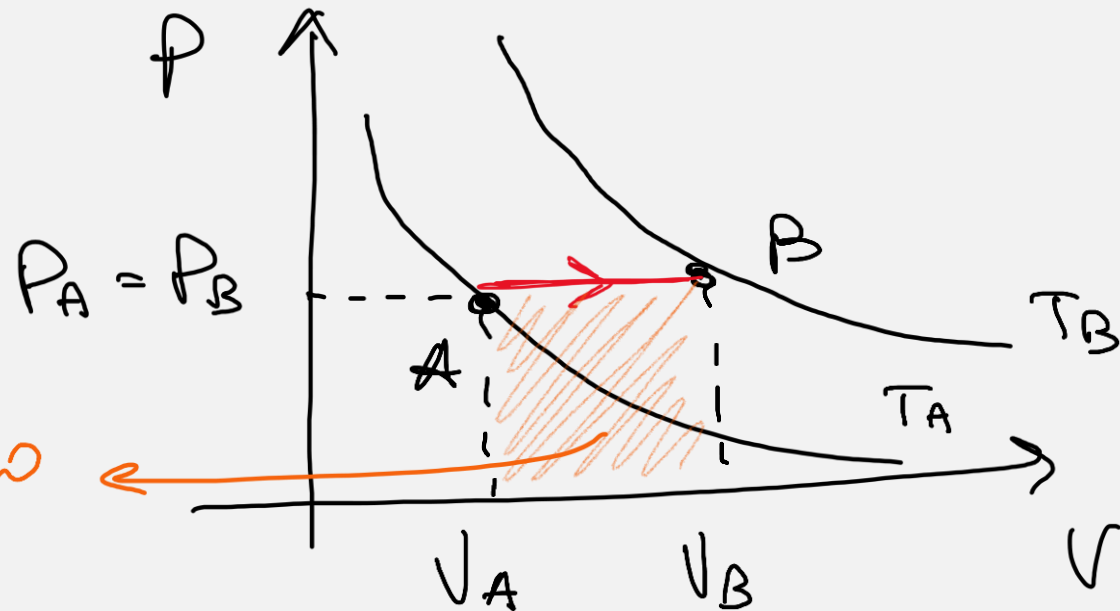
$$L = P_i \cdot \Delta V_i$$

\Rightarrow Area = h x b

(\Rightarrow Area sottesa dalla curva)

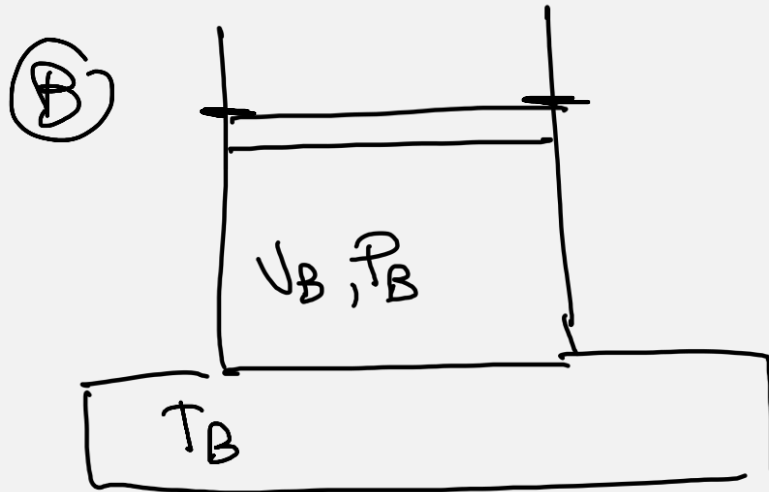
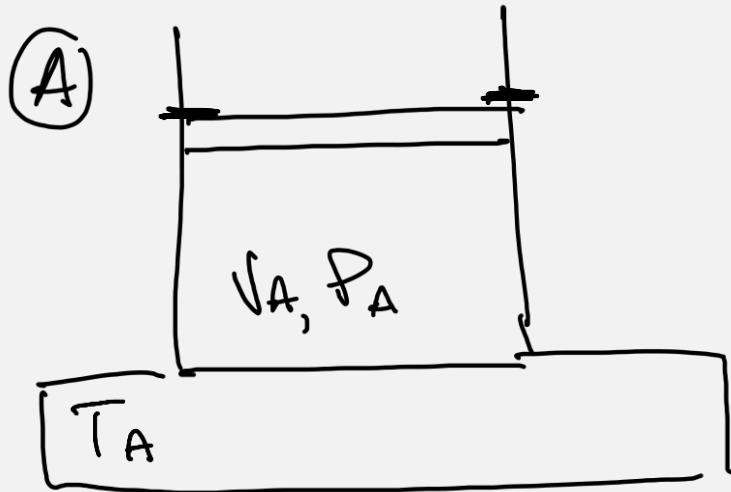
$$Q = n \cdot c_p \cdot \Delta T$$

LAVORO



TRASFORMAZIONE ISOCORA

$$V = \text{cost.}$$



Contenitore
chiuso.

Modifico la T (da T_A a T_B)

Volume costante

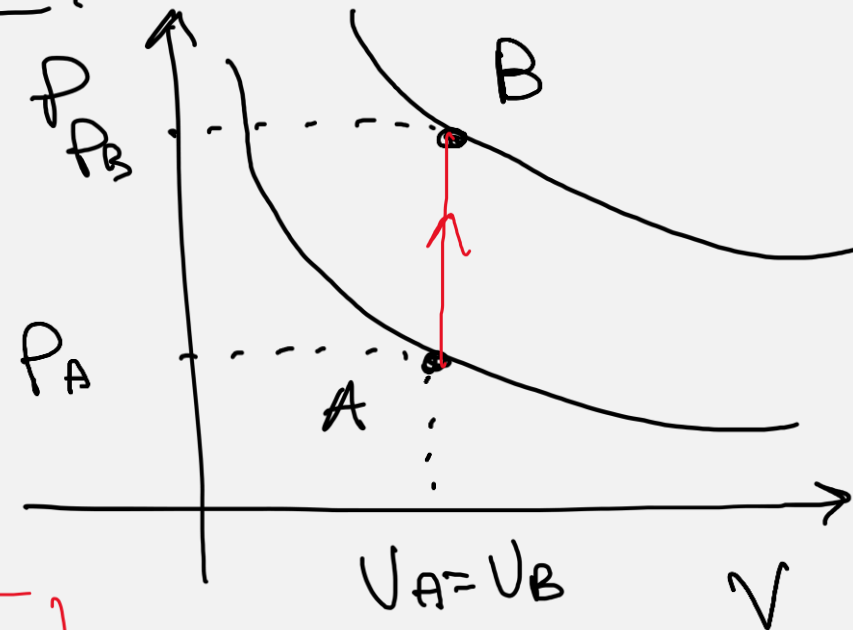
$\uparrow T \Rightarrow \uparrow P$ (da P_A a P_B)

• Calcolo il lavoro:

$$L = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \sum_{i=1}^{\infty} (P_i \cdot \Delta V_i) \quad \Delta V = 0$$

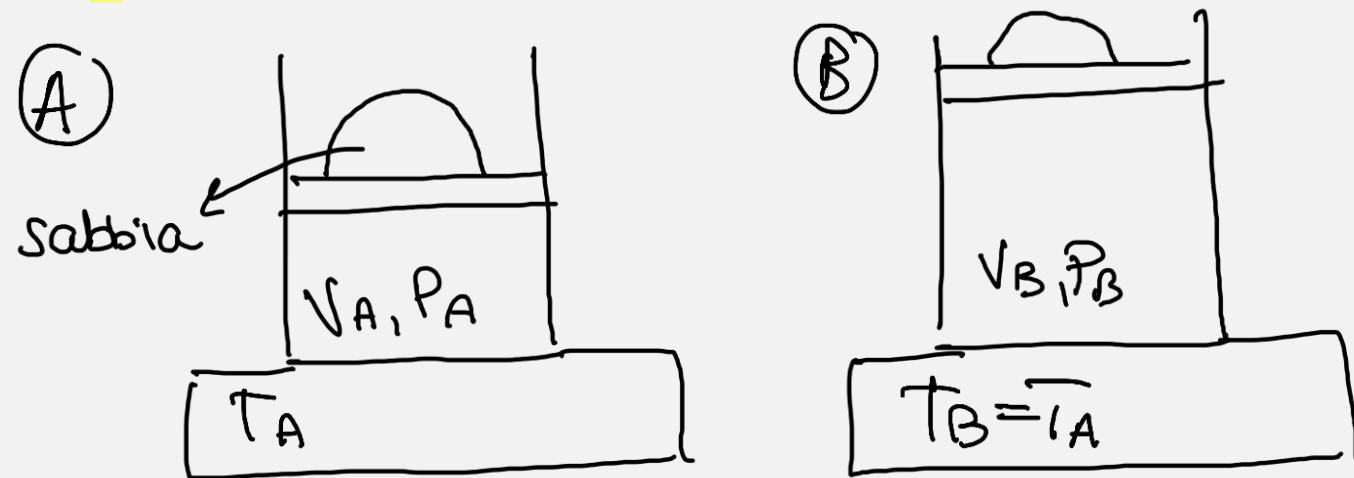
$$\Rightarrow L = 0$$

$$Q = n \cdot C_v \cdot \Delta T$$



TRASFORMAZIONE ISOTERMA

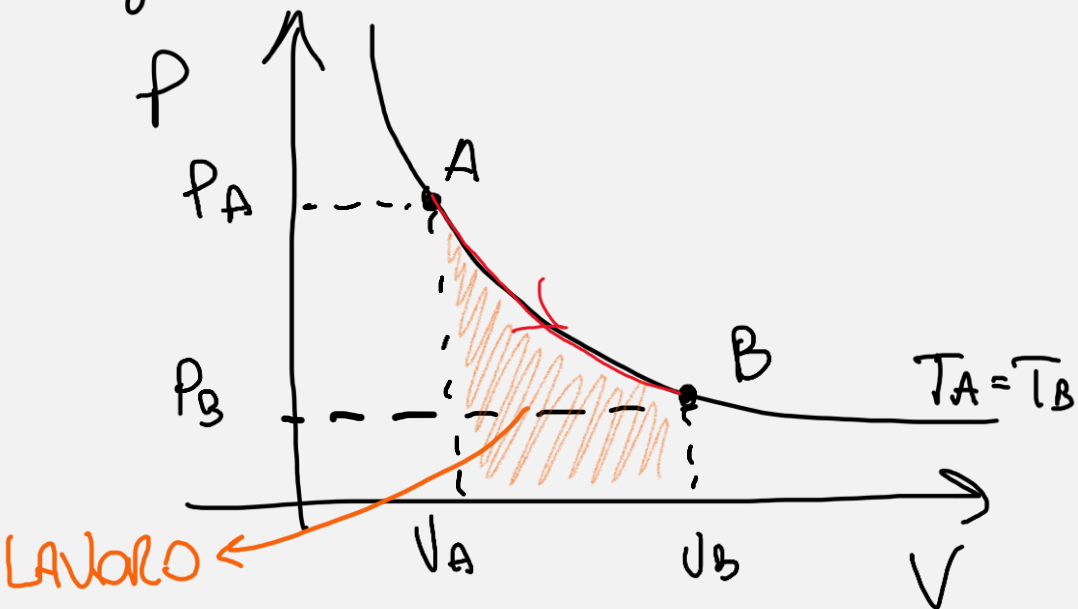
$T = \text{cost.}$



Togliendo un gravello alla volta (trasf. ideale) \Rightarrow $P_A \rightarrow P_B$
 $V_A \rightarrow V_B$

Vali la legge di Boyle:

$$\underline{P_A \cdot V_A = P_B \cdot V_B}$$



$$L = ? \quad Q = ?$$

Calcolo di lavoro:

$$L = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \sum (P_i \cdot \Delta V)$$

$$P_i = \frac{n \cdot R \cdot T}{V_i} \quad \text{per ogni istante } i\text{-esimo.}$$

pressione allo stato i -esimo

$$L = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \sum_{A \rightarrow B} \left(\frac{n \cdot R \cdot T}{V_i} \cdot \Delta V \right) = nRT \cdot \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \sum_{A \rightarrow B} \left(\frac{\Delta V}{V_i} \right) = nRT \cdot \int_A^B \frac{dV}{V} =$$

$$= nRT \cdot \left[\ln V \right]_A^B = nRT \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$L = nRT \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{V_B}{V_A} > 1 \\ \frac{V_B}{V_A} < 1 \end{array} \right\} \begin{array}{l} L \oplus \\ L \ominus \end{array}$$

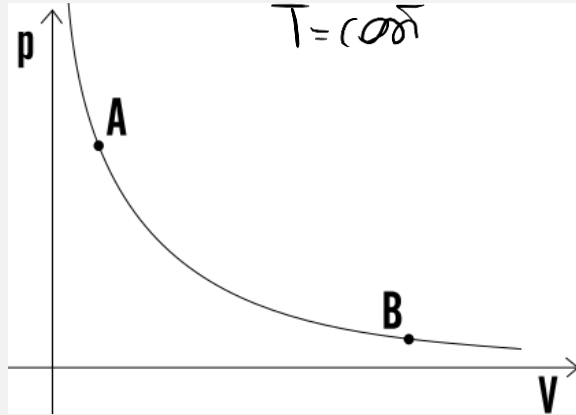
$$\Delta U = 0$$
$$Q = L$$

(non c'è variazione di temperatura)

RIEPILOGO

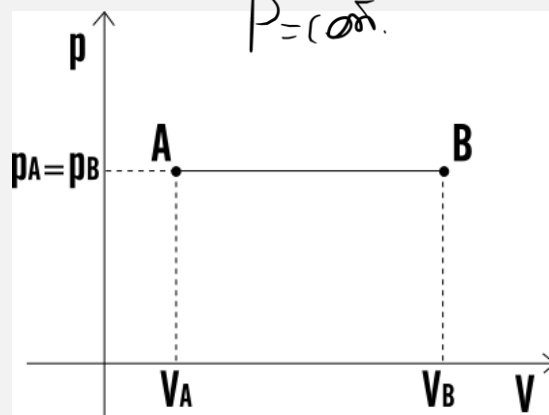
ISOTERMA

$T = \text{cost.}$



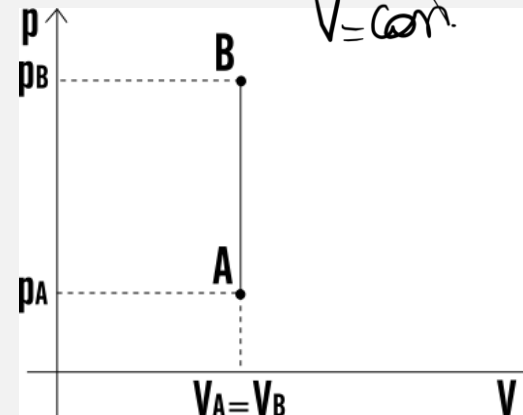
ISOBARA

$P = \text{cost.}$

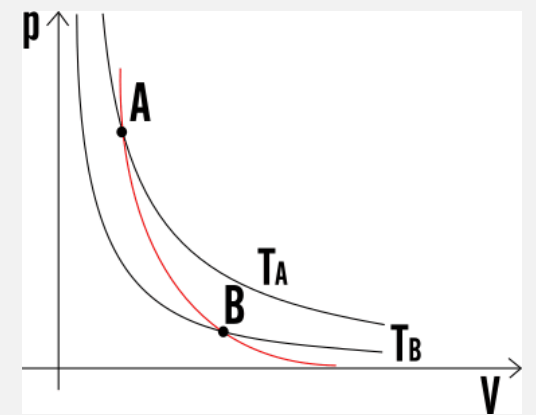


ISOCORA

$V = \text{cost.}$



ADIABATICA



$$Q_{AB} = nRT \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

$$Q_{AB} = n c_P (T_B - T_A)$$

$$Q_{AB} = n c_V (T_B - T_A)$$

$$Q_{AB} = 0$$

$$L_{AB} = nRT \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right)$$

$$L_{AB} = p_A (V_B - V_A)$$

$$L_{AB} = 0$$

$$L_{AB} = -n c_V (T_B - T_A)$$

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

$$\Delta U_{AB} = n c_V (T_B - T_A)$$

$$\Delta U_{AB} = Q_{AB} = n c_V (T_B - T_A)$$

$$\Delta U_{AB} = -L_{AB} = n c_V (T_B - T_A)$$

$$pV = nRT \rightarrow \text{cost.}$$

$$p_A V_A = p_B V_B$$

$$pV = nRT$$

$$\frac{V_A = V_B}{T_A T_B} \quad \frac{V}{T} = \frac{n \cdot R}{p} \rightarrow \text{cost.}$$

$$pV = nRT$$

$$\frac{p}{T} = \frac{n \cdot R}{V} \rightarrow \text{cost.}$$

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

TRASFORMAZIONE ADIABATICA

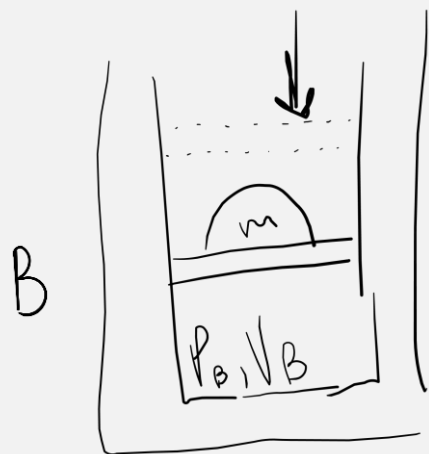
$$Q = 0$$

Non si verifica scambio di calore!

$$\Delta U = -L \quad (\Delta U = \cancel{Q} - L)$$

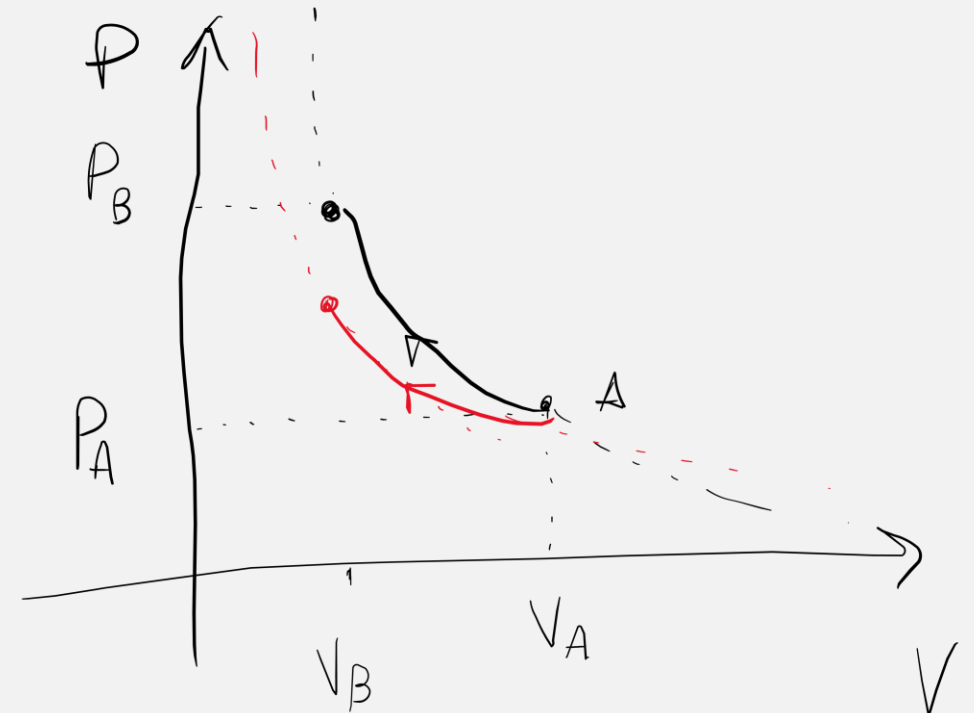
$$\Delta U = k$$

$$\Delta U = n \cdot c_v \cdot \Delta T$$



$\downarrow V$ $\uparrow P$ $\uparrow T$

$$P = \frac{F}{S}$$



$$\Delta U = -L$$

$$L = -\Delta U \Rightarrow \text{ENERGIA INTERNA}$$

$$L = -n \cdot c_v \cdot \Delta T$$

$$L = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \sum_{i=A}^B (P_i \cdot \Delta V_i)$$

$$L = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \sum_{i=A}^B (P_i \cdot \Delta V_i) = -n \cdot c_v \cdot \Delta T$$

$$P_i \cdot \Delta V_i = -n \cdot c_v \cdot \Delta T$$

$$PV = nRT$$

$$\frac{nRT}{V} \cdot \Delta V_i = -n \cdot c_v \cdot \Delta T$$

$$\frac{R}{c_v} \cdot \sum \frac{\Delta V_i}{V} = -\sum \frac{\Delta T}{T}$$

$$\frac{R}{c_v} \cdot \ln \frac{V_B}{V_A} = -\ln \frac{T_B}{T_A}$$



$$\ln \frac{V_B^{R/c_v}}{V_A^{R/c_v}} = \ln \frac{T_A}{T_B}$$

$$\sum \frac{\Delta V_i}{V_i} = \int_A^B \frac{dV}{V} = \left[\ln V \right]_A^B = \ln \frac{V_B}{V_A}$$

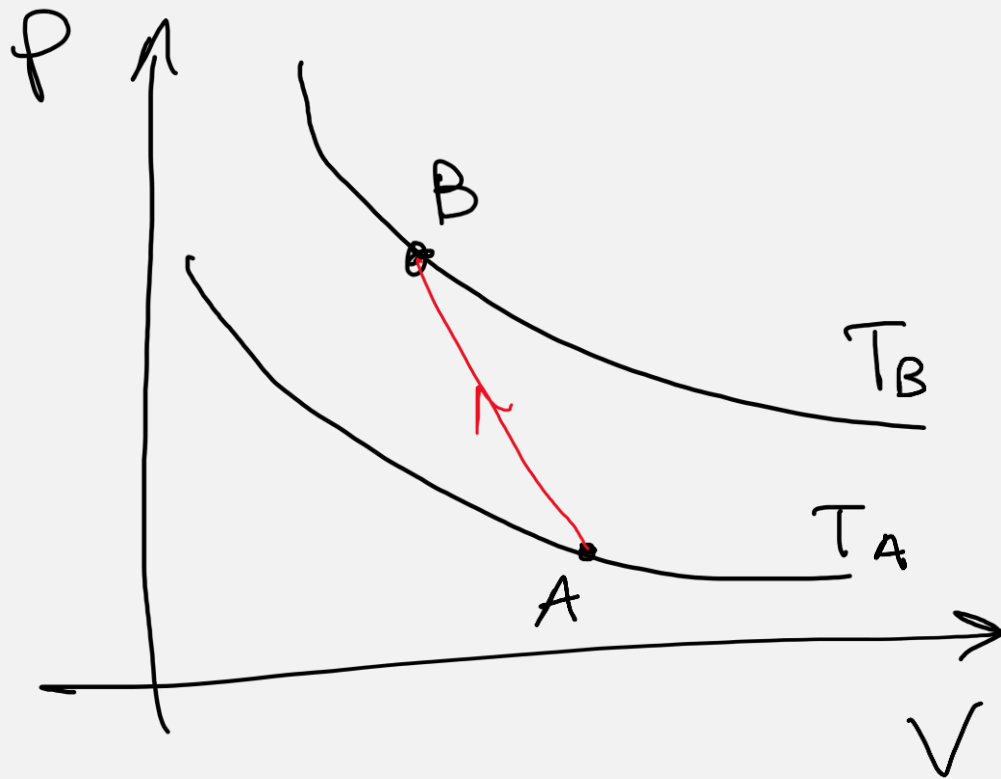
$$T_B^{R/c_v} \cdot V_B^{R/c_v} = T_A^{R/c_v} \cdot V_A^{R/c_v}$$

$$T_B \cdot V_B^{R/CV} = T_A \cdot V_A^{R/CV}$$

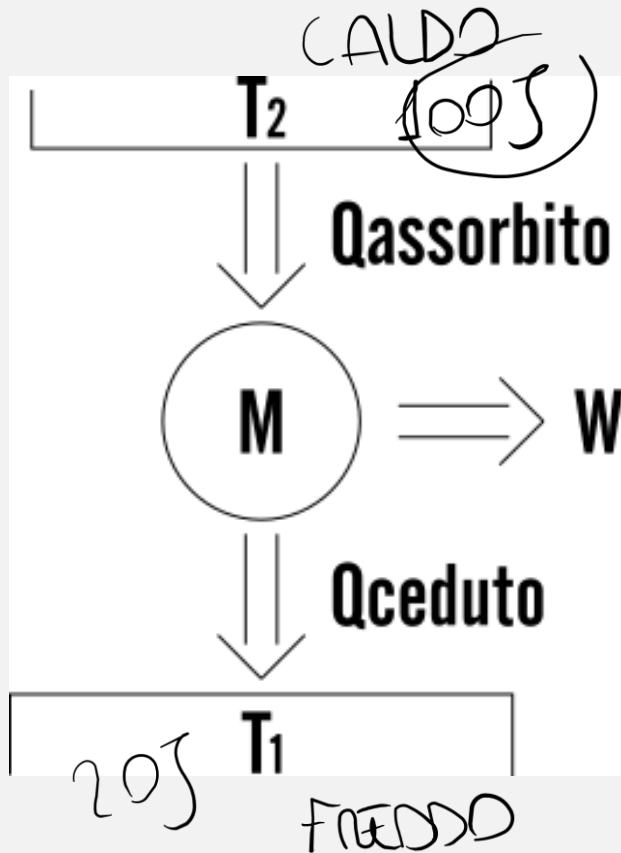
$$PV = nRT \quad T = \frac{P \cdot V}{nR}$$

$$\frac{P_B \cdot V_B}{n \cdot R} \cdot V_B^{R/CV} = \frac{P_A \cdot V_A}{n \cdot R} \cdot V_A^{R/CV}$$

$$P_B \cdot V_B^{(R/CV + 1)} = P_A \cdot V_A^{(R/CV + 1)}$$



MACCHINE TERMICHE



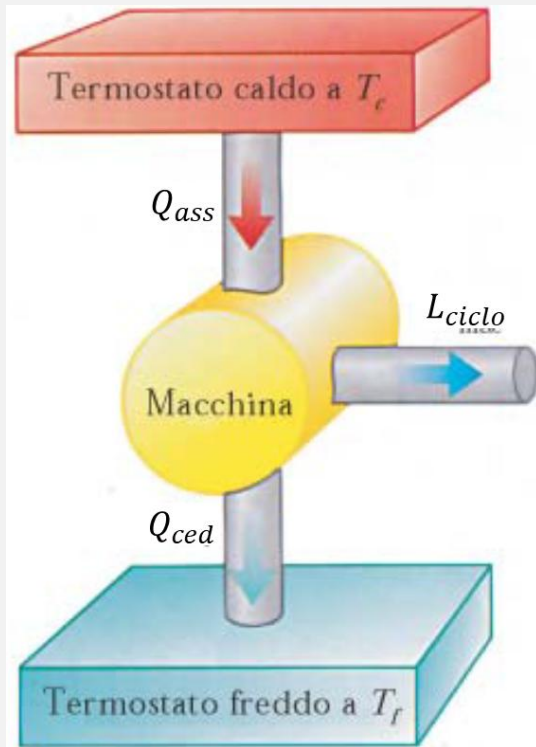
Una sorgente ad alta temperatura cede al sistema una quantità di calore Q per compiere lavoro, e lo stesso sistema cede poi una quantità di calore alla seconda sorgente termica a più bassa temperatura

$$\eta = \frac{L_{\text{TOT}}}{Q_{\text{ASS}}} \quad 0 < \eta < 1$$

Una macchina termica deve necessariamente lavorare su un ciclo.
Per un ciclo, il primo principio della termodinamica dice:

$$\Delta U = \Delta Q - L \rightarrow \Delta Q = L$$

MACCHINE TERMICHE



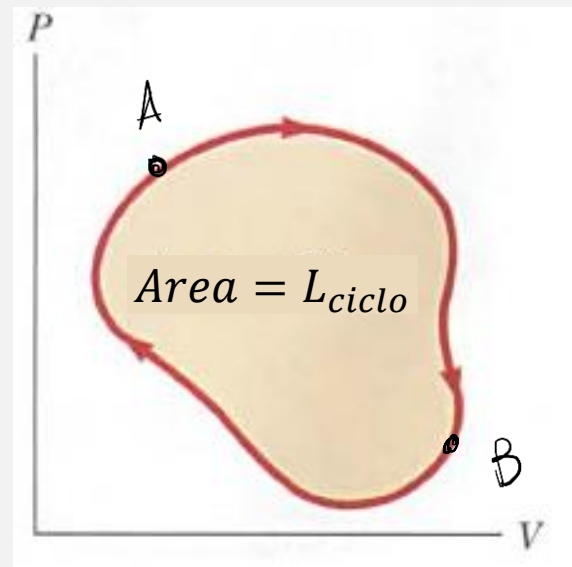
Assorbo Q_{ass} , cedo Q_{ced} e compio lavoro L_{ciclo}

Se $L_{ciclo} > 0$ MOTORE TERMICO

Se $L_{ciclo} < 0$ MACCHINA FRIGORIFERA

$$Q_{ciclo} = Q_{ass} + Q_{ced} = Q_{ass} - |Q_{ced}| \quad \Delta U_{ciclo} = 0 \quad L_{ciclo} = Q_{ciclo}$$

$$L_{ciclo} = Q_{ciclo} = Q_{ass} - |Q_{ced}|$$



Si definisce **RENDIMENTO**:

$$\eta = \frac{L_{ciclo}}{Q_{ass}} = \frac{Q_{ass} - |Q_{ced}|}{Q_{ass}} = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{ass}} < 1$$

MACCHINE FRIGORIFERE

In una macchina frigorifera:

$$Q_{ciclo} = Q_{ass} + Q_{ced} = Q_{ass} - |Q_{ced}| \quad \Delta U_{ciclo} = 0 \quad L_{ciclo} = Q_{ciclo}$$

$$L_{ciclo} = Q_{ciclo} = Q_{ass} - |Q_{ced}|$$

Si definisce Coefficiente di Prestazione (COP):

$$COP = \frac{Q_{ass}}{|L_{ciclo}|} = \frac{|Q_{ced}| - |L_{ciclo}|}{|L_{ciclo}|} = \frac{|Q_{ced}|}{|L_{ciclo}|} - 1 > 0$$

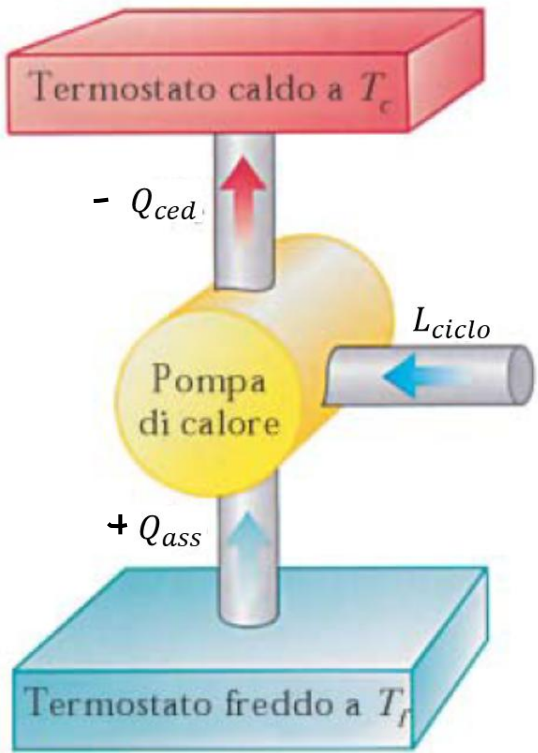
$$L_{ciclo} = Q_{ass} - |Q_{ced}|$$

$$|L_{ciclo}| = -Q_{ass} + |Q_{ced}|$$

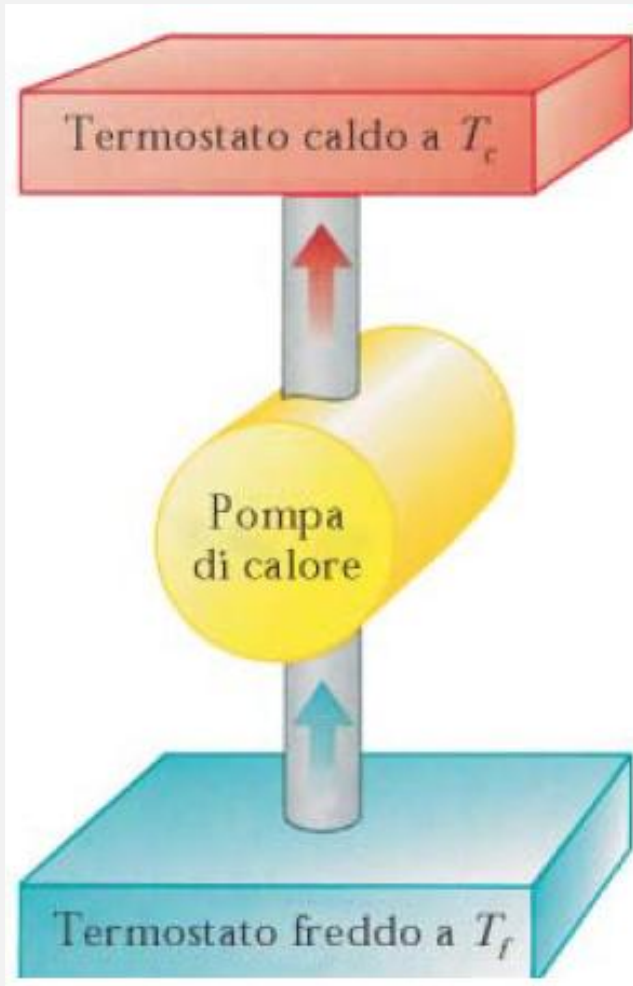
quindi $|L_{ciclo}| < |Q_{ced}|$

Perché è >0?

2



ENUNCIATO DI CLAUSIUS



È impossibile costruire una macchina che abbia come unico risultato il trasferimento di calore da un corpo freddo ad un corpo caldo:

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

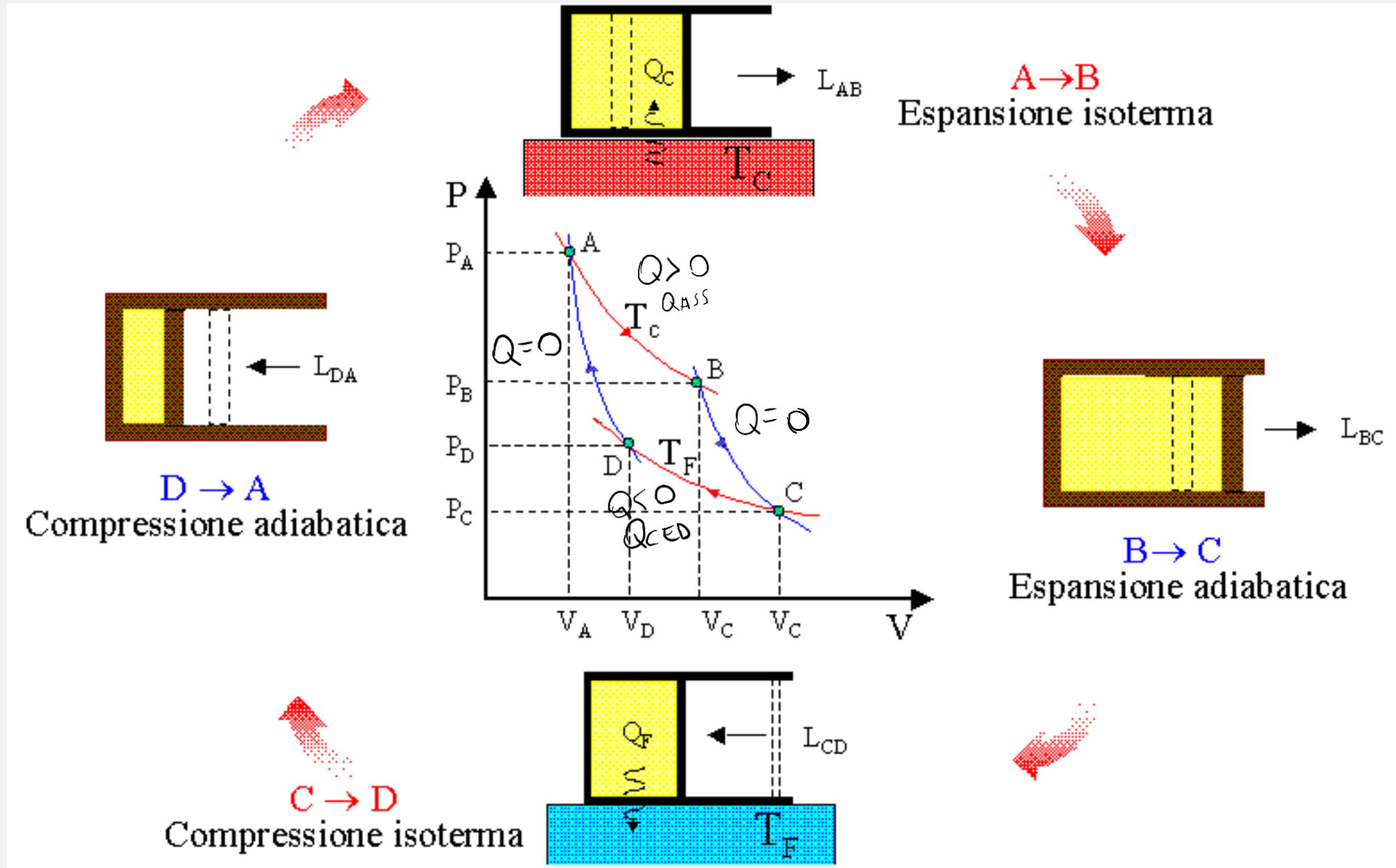
Lord Kelvin:

Non è possibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia la trasformazione in lavoro di tutto il calore sottratto da un'unica sorgente a temperatura costante.

Clausius

Non è possibile realizzare una trasformazione che abbia come unico risultato il trasferimento di calore da un corpo più freddo ad un corpo più caldo.

MACCHINA DI CARNOT



A → B ISOTERMA

$$\Delta U = 0 \quad Q = L = n \cdot R \cdot \ln \frac{V_B}{V_A}$$

⊕ ⊕

B → C ADIABATICA

$$Q = 0 \quad \Delta U = -L$$
$$L = -n \cdot C_V \cdot \Delta T$$

⊕ ⊖

C → D ISOTERMA

$$Q = L = n \cdot R \cdot \ln \frac{V_D}{V_C}$$

⊖ ⊖

D → A ADIABATICA

$$Q = 0 \quad L = -\Delta U = -n \cdot C_V \cdot \Delta T$$

⊖ ⊕

$$L_{TOT} = L_{AB} + L_{BC} + L_{CD} + L_{DA}$$

$$Q_{TOT} = Q_{ASS} + Q_{CED}$$

$$\Delta U = Q_{TOT} - L_{TOT} = 0$$

$$Q_{TOT} = L_{TOT}$$

$$L_{TOT} = Q_{ASS} + Q_{CED}$$

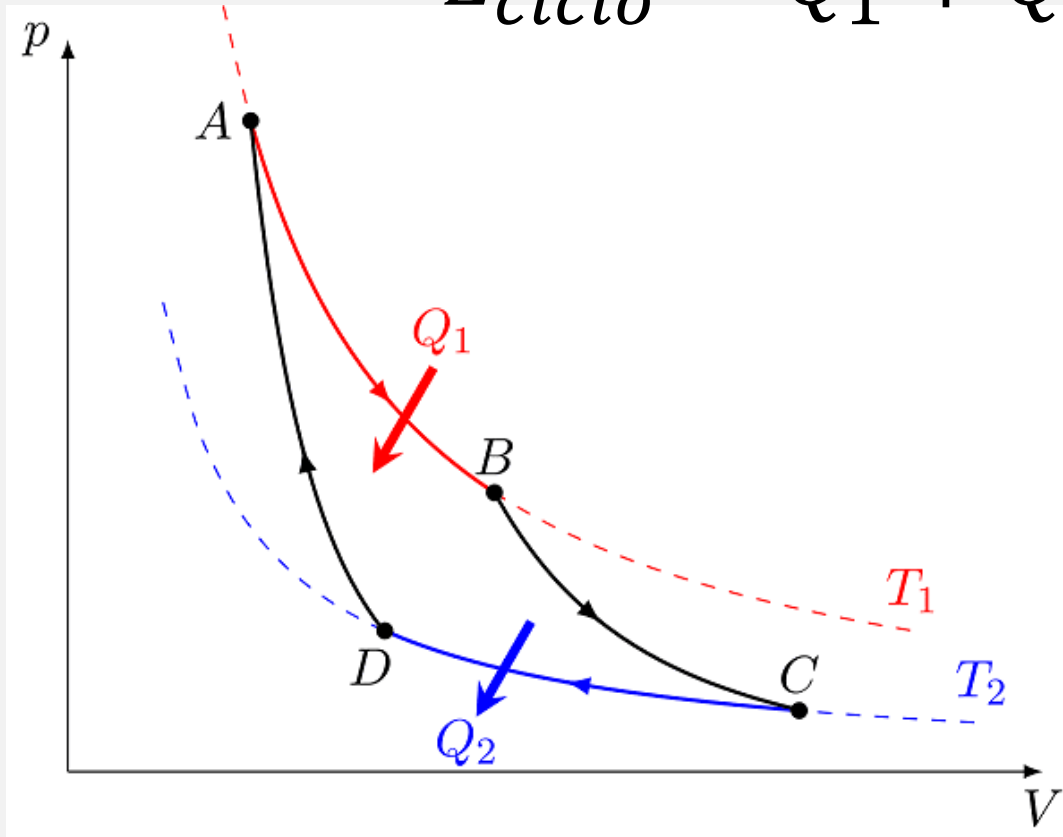
⊕ ⊖

$$\eta = \frac{L_{TOT}}{Q_{ASS}} = \frac{Q_{ASS} + Q_{CED}}{Q_{ASS}} =$$

$$= \frac{Q_{ASS}}{Q_{ASS}} + \frac{Q_{CED}}{Q_{ASS}} \Rightarrow \eta = 1 + \frac{Q_{CED}}{Q_{ASS}}$$

MACCHINA DI CARNOT

$$\Delta U = 0$$
$$L_{\text{ciclo}} = Q_1 + Q_2$$



$$L_{AB} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = Q_{AB} = Q_1 > 0$$

$$Q_{BC} = 0 \quad L_{BC} = -\Delta U_{BC} = -nc_V(T_C - T_B) = nc_V(T_B - T_C)$$

$$L_{CD} = nRT_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) = Q_{CD} = Q_2 < 0$$

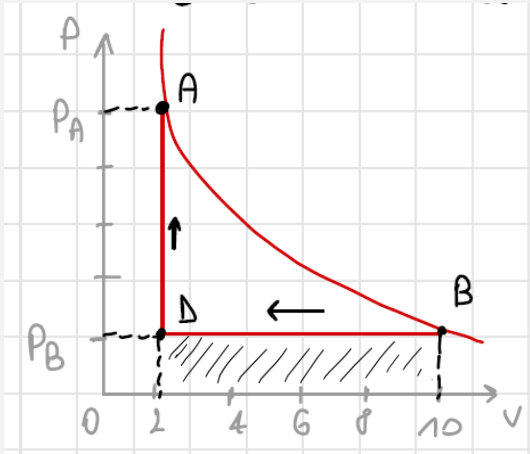
$$Q_{DA} = 0 \quad L_{DA} = -\Delta U_{DA} = -nc_V(T_A - T_D) = nc_V(T_D - T_A)$$

$$\eta = \frac{L_{\text{ciclo}}}{Q_{\text{ass}}} = 1 - \frac{|Q_{\text{ced}}|}{Q_{\text{ass}}} = 1 - \frac{\cancel{nRT_2} \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right)}{\cancel{nRT_1} \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)} = 1 - \frac{T_2 \ln\left(\frac{V_C}{V_D}\right)}{T_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}$$



Esempio

Un gas perfetto viene compresso lentamente a una pressione costante di 2 atm da 10 L a 2 L. In figura, la trasformazione è rappresentata come percorso BD, in cui viene ceduto calore. Successivamente, viene fornito calore al gas, mantenuto a volume costante, mentre pressione e temperatura vengono fatte salire (DA), finché la temperatura non torna al suo valore originario ($T_A = T_B$). a) Calcolare il lavoro totale compiuto dal gas nella trasformazione BDA e b) il calore totale assorbito dal gas.



$$P_B = P_D = 2 \text{ atm} = 2 \cdot 101325 = 202650 \text{ Pa}$$

$$V_B = 10 \text{ l} = 10 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V_D = V_A = 2 \text{ l} = 2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$T_A = T_B$$

$$L_{\text{TOT}} = ? \quad Q_{\text{TOT}} = ? \quad \left[\begin{array}{l} n = 1 \text{ mol} \\ \text{MONOATOMICO} \end{array} \right]$$

$$L_{BD} + L_{DA} = L_{\text{TOT}} ;$$

$$L_{BD} = P \cdot \Delta V = P (V_D - V_B) = 202650 \cdot (2 \times 10^{-3} - 10 \times 10^{-3}) = -1621,2 \text{ J}$$

$$Q_{BD} = n \cdot C_P \cdot \Delta T = n \cdot C_P \cdot (T_D - T_B) = 1 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,314 (48,74 - 243,74) = -4053 \text{ J}$$

$$T_B = T_A = \frac{P_B \cdot V_B}{n \cdot R} = \frac{202650 \cdot 10 \times 10^{-3}}{1 \cdot 8,314} = 243,74 \text{ K}$$

$$T_D = \frac{P_D \cdot V_D}{n \cdot R} = \frac{202650 \cdot 2 \times 10^{-3}}{1 \cdot 8,314} = 48,74 \text{ K}$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ l} = 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ l} \cdot 1 \text{ atm} = 101,3 \text{ J}$$

$$1 \text{ Pa} \cdot 1 \text{ m}^3 = 1 \text{ J}$$

$$R = 0,0821 \frac{\text{l} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad \underline{\underline{NB}}$$

$$R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

ISOBARA ($P = \text{cost}$)

$$Q = n \cdot C_P \cdot \Delta T$$

$$D \rightarrow A \text{ ISOCORA (} V = \text{const.} \text{)} \quad C_V = \frac{3}{2} \cdot R$$

$$L_{DA} = 0$$

$$Q_{DA} = n \cdot C_V \cdot (T_A - T_D) = 1 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8,314 \cdot (243,74 - 48,74) = 2431,84 \text{ J}$$

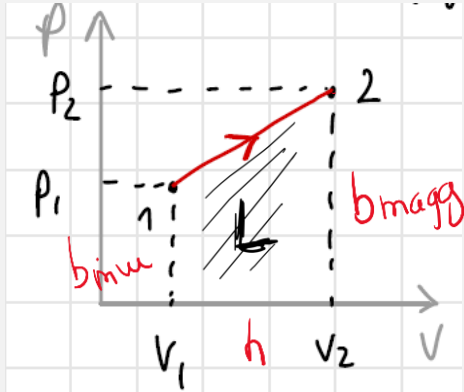
$$L_{TOT} = L_{BD} + L_{DA} = -1621,2 + 0 = -1621,2 \text{ J}$$

$$Q_{TOT} = Q_{BD} + Q_{DA} = -4053 + 2431,84 = -1621,2 \text{ J}$$



Esempio

Si abbiano 2 moli di un gas ideale biatomico che si trovano inizialmente a pressione $p_1 = 2 \text{ atm}$ e temperatura $T_1 = 300 \text{ K}$. A partire da tale stato, il gas segue l'espansione reversibile delineata in figura, arrivando allo stato 2, in cui $2p_1 = p_2$ e $V_2 = 3V_1$. Determinare: a) il volume V_1 e la temperatura T_2 ; b) la variazione di energia interna del gas $\Delta U_{1,2}$; c) il calore scambiato $Q_{1,2}$



$$n = 2 \text{ mol BIATOMICO} \quad \left(C_v = \frac{5}{2} R ; C_p = \frac{7}{2} R \right)$$

$$p_1 = 2 \text{ atm} = 2 \cdot 101325 \text{ Pa} = 202650 \text{ Pa} \quad \text{ATRAPEZIO} = \frac{(b_{\text{magg}} + b_{\text{minu}}) \cdot h}{2}$$

$$T_1 = 300 \text{ K}$$

$$p_2 = 2 p_1 = 2 \cdot 2 = 4 \text{ atm} = 405300 \text{ Pa}$$

$$V_2 = 3V_1 \quad V_1 = ? \quad T_2 = ? \quad \Delta U_{1,2} = ? \quad Q_{1,2} = ?$$

$$p_1 V_1 = n R T_1$$

$$V_1 = \frac{n \cdot R \cdot T_1}{p_1} = \frac{2 \cdot 8,314 \cdot 300}{202650} = 0,0246 \text{ m}^3$$

$$V_2 = 3V_1 = 3 \cdot 0,0246 = 0,0738 \text{ m}^3$$

$$T_2 = \frac{p_2 \cdot V_2}{n \cdot R} = \frac{405300 \cdot 0,0738}{2 \cdot 8,314} = 1798,84 \text{ K}$$

$$\Delta U = Q - L \quad \Delta U = n \cdot c_v \cdot \Delta T$$

$$\Delta U = 2 \cdot \frac{5}{2} \cdot R \cdot (T_2 - T_1) = 5 \cdot 8,314 \cdot (1798,84 - 300) = 62355 \text{ J}$$

$$L = \frac{(p_2 + p_1) \cdot \Delta V}{2} = \frac{(p_2 + p_1) \cdot (V_2 - V_1)}{2} = \frac{(405300 + 202650) \cdot (0,0738 - 0,0246)}{2}$$

$$L = 14955,57 \text{ J}$$

$$Q = \Delta U + L = 62355 + 14955,57 \approx 77310 \text{ J}$$



Esempio

Es. 2 – Una macchina termica, costituita da 1 mole di gas ideale biatomico, compie un ciclo termodinamico *reversibile* costituito da una espansione isoterma (dallo stato A allo stato B, con $V_B=4V_A$), da un raffreddamento isocoro (dallo stato B a C) e da una compressione adiabatica (dallo stato C allo stato A). Il lavoro prodotto in un ciclo è 1273 J. Sapendo che il rendimento della macchina è pari a 0.232, si determini:

- le temperature T_A e T_C ;
- la variazione di energia interna di ogni trasformazione e del ciclo.



Esempio

Un cilindro diviso da un pistone mobile contiene 96 g di O_2 inizialmente alla pressione $p_i=150$ kPa e alla temperatura $T_i=290$ K. A) determinare il volume iniziale di gas.

Successivamente, il gas si espande a pressione costante, compiendo un lavoro $L=7.2$ kJ. B) calcolare il suo volume finale.

Infine, la pressione del gas viene aumentata fino a $p_f=300$ kPa con una trasformazione isocora. C) determinare il lavoro compiuto dal gas nell'intero processo.