

CONSIDERIAMO UN CUBO DI SPIGOLI  $l$  AL CUI INTERNO C'È UN GAS. PRENDIAMO IN ESAME UNA PARTICELLA DI MASSA  $m$  DI QUESTO GAS, LA QUALE SI MUOVE CON UNA CERTA VELOCITÀ  $v_y$ . PER SEMPLICITÀ, IPOTIZZIAMO CHE QUESTA PARTICELLA SI MUOVA SOLO LUNGO L'ASSE  $y$  CHE NON URTI NESSUN'ALTRA PARTICELLA CONTENUTA NEL CUBO. LA MASSA  $m$  È UGUALE PER TUTTE LE PARTICELLE DEL GAS.

LA PARTICELLA URTA LE PARETI DEL CUBO, IL CHE DETERMINA (NELLA SITUAZIONE IDEALE) L'INVERSIONE ISTANTANEA DELLA VELOCITÀ. ESPRIMIAMO QUESTO FENOMENO IN TERMINI DI QUANTITÀ DI MOTO:

$$\Delta p = 2m v_y \quad (= p - (-p))$$

DOPPO AVER URTATO LA PRIMA PARETE, LA PARTICELLA SI DIRIGE VERSO QUELLA OPPOSTA, CHE VIENE RAGGIUNTA IN TEMPO  $t = l/v_y$ . IL TEMPO  $\Delta t$  NECESSARIO AFFINCHÉ LA PARTICELLA PERCORRA IL CUBO ALL'ANDATA E AL RITORNO È:

$$\Delta t = \frac{2l}{v_y}$$

ESPRIMIAMO  $\Delta p$  IN RELAZIONE AL TEMPO, OVEVERO LA QUANTITÀ DI MOTO CHE LA PARTICELLA CEDE NELL'UNITÀ DI TEMPO:

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = 2m v_y \cdot \frac{v_y}{2l} = \frac{m v_y^2}{l}$$

VIII SE CONSIDERIAMO NEL COMPLESSIVO TUTTE LE PARTICELLE:

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{m}{l} \sum_{i=1}^N v_{y,i}^2 \quad N = \text{NUMERO DI PARTICELLE}$$

$$P = N \cdot \frac{m}{l^3} \cdot \frac{\sum_{i=1}^N v_{y,i}^2}{N} = \dots$$

↓  
VELOCITÀ MEDIA DELLE PARTICELLE

- INDICO LA VELOCITÀ MEDIA DELLE PARTICELLE (AL QUADRATO) CON  $\langle v^2 \rangle$  (= VELOCITÀ QUADRATICA MEDIA)

- INDICO  $N/l^3$  CON  $n$  = NUMERO DI PARTICELLE NELL'UNITÀ DI VOLUME (= CONCENTRAZIONE)

$$= \underbrace{n \cdot m}_{\text{MASSA PER UNITÀ DI VOLUME}} \langle v_y^2 \rangle = P = \dots$$

- INDICO  $n \cdot m$  (MASSA PER UNITÀ DI VOLUME) CON  $\rho$  ( $\rho_0$ )

$$= \rho \langle v_y^2 \rangle = \dots$$

- ABBIAMO  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  CON  $v_x^2 = v_y^2 = v_z^2$ . SECCO  $\langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$

$$= \frac{1}{3} \rho \langle v^2 \rangle$$

$$P = \frac{1}{3} \rho \langle v^2 \rangle$$

QUESTO METTE IN EVIDENZA IL FATTO CHE PIÙ AUMENTA LA VELOCITÀ QUADRATICA MEDIA, MAGGIORE È LA PRESSIONE. RICORDIAMO LA SEMPLIFICAZIONE INTRODOLTA INIZIALMENTE SECONDO CUI LA PARTICELLA IN ESAME NON SI SCORRE CON LE ALTRE PARTICELLE, DETERMINANDO LA TRAIETTORIA COSTANTE CHE FERMELE ALLA PARTICELLA DI SCORRERSI SEMPRE CONTRO LE STESSHE DUE PARETI. TUTTAVIA, SE UN GAS È ROSTITUITO DA POCHE PARTICELLE, L'IPOTESI INTRODOLTA È SEMPRE PIÙ VICINA ALLA SITUAZIONE REALE.

Moltiplichiamo il risultato precedente per il volume  $V$  del cubo:

$$\rho \cdot l^3 = M = \text{MASSA TOTALE}$$

$$PV = \frac{1}{3} \rho \langle v^2 \rangle l^3 = \frac{1}{3} M \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} \left( \frac{1}{2} M \langle v^2 \rangle \right)$$

↓  
ENERGIA CINETICA MEDIA

IN QUESTO MODO ABBIAMO DEFINITO LA PRESSIONE ~~...~~ IN FUNZIONE DI UNA GRANDEZZA MECCANICA (ENERGIA CINETICA).

CERCHIAMO DI METTERE IN RELAZIONE PRESSIONE, VOLUME E TEMPERATURA DEI FLUIDI.



UNA VASCHETTA CONTIENE DEL MERCURIO, COSÌ COME ANCHE UNA PROVETTA. ROVESCIAMO LA PROVETTA NELLA VASCHETTA. SECONDO IL PRINCIPIO DEI VASI COMUNICANTI IL LIQUIDO DVREBBE DISPORSI ALLA STESSA ALTEZZA NELLA PROVETTA E NELLA VASCHETTA. CIO' NON ACCADE A CAUSA DELLA PRESSIONE DIFFERENTE NEI DUE VASI. MENTRE SLO MERCURIO PRESENTE NELLA VASCHETTA GRAVA LA PRESSIONE DELL'ARIA, ALL'INTERNO

DELLA PROVETTA NON C'E' PRESSIONE. QUINDI LA PRESSIONE DELL'ARIA SPINGE SUL MERCURIO DELLA VASCHETTA, FACENDO ALZARE IL LIVELLO NELLA COLONNINA.

SE LA PRESSIONE ESERCITATA E' DOPPIA, L'ALTEZZA DELLA COLONNA DI MERCURIO E' ANCHE ESSA DOPPIA. IN QUESTO ESPERIMENTO SI E' USATO IL MERCURIO POICHE' E' MOTO DENSO. SE AVESSIMO USATO ACQUA AVREMMO DOVUTO DISPORRE DI UNA PROVETTA MOLTO PIU' GRANDE.

LEGGE DI BOYLE: STANDO NEI LIMITI DI GAS POCO DENSI PER UNA TEMPERATURA COSTANTE NON PROSSIMA ALLA LIQUEFAZIONE, IL PRODOTTO PRESSIONE PER VOLUME E' COSTANTE:  $P \cdot V = \text{cost.}$

LEGGE DI GAY-LUSSAC: MANTENENDO LA PRESSIONE COSTANTE, IL VOLUME DEL GAS E' INVERSAMENTE PROPORZIONALE ALLA TEMPERATURA:  $V = \text{cost.}/T$

CONSIDERANDO INSIEME LE LEGGI DI BOYLE E GAY-LUSSAC:

$$\frac{PV}{T} = \text{cost.} \Rightarrow PV = \text{cost.} \cdot T$$

MA COS'E' LA TEMPERATURA? E' UNA PROPRIETA' DI TUTTI I SISTEMI TERMODINAMICI IN EQUILIBRIO (DUE SISTEMI SONO IN EQUILIBRIO SOLO SE SONO UGUALI LE LORO TEMPERATURE) E' UNA GRANDEZZA SCALARE CHE MISURA L'AGITAZIONE TERMICA DELLE MOLECOLE. SE AUMENTA LA TEMPERATURA, AUMENTA ANCHE LA VELOCITA' QUADRATICA MEDIA DELLE PARTICELLE. ECCO QUINDI PERCHE' AL VARIARE DELLA TEMPERATURA ASSISTIAMO ALLE TRANSIZIONI DI FASE DELLA MATERIA.

COME FA AD AUMENTARE O DIMINUIRE LA TEMPERATURA? BISOGNA MODIFICARE LA VELOCITA' CON CUI LE PARTICELLE SI MUOVONO, CIOE' L'ENERGIA CINETICA MEDIA DELLE PARTICELLE. QUESTO IMPLICA CHE AD OGNI CAMBIAMENTO DI TEMPERATURA E' ASSOCIATO UN TRASFERIMENTO DI ENERGIA TRA IL SISTEMA ED IL SUO AMBIENTE ESTERNO. L'ENERGIA IN QUESTIONE RESPONSABILE DELLA VARIAZIONE DI TEMPERATURA E' IL CALORE.

AD ESEMPIO, L'ACQUA MESSA IN UNA PENTOLA AUMENTA DI TEMPERATURA SE ACCENDIAMO IL FORNELLO, OVEVERO TRASFERIAMO CALORE (=ENERGIA).

UNA MOLE DI MATERIA E' UN NUMERO DI AVOGADRO  $N_A$  DI PARTICELLE DI QUELLA SOSTANZA.

TORNANDO ALL'ESPRESSIONE CHE LEGA PRESSIONE, VOLUME E TEMPERATURA DI UN GAS, LA COSTANTE E':

$$\text{cost.} = n \cdot R \quad n = \text{NUMERO DI MOLE} \quad R = \text{COSTANTE UNIVERSALE DEI GAS}$$

$$PV = nRT$$

CONSIDERANDO ANCHE L'ESPRESSIONE DI PV IN FUNZIONE DELL'ENERGIA CINETICA:

$$PV = \frac{2}{3} \left( \frac{1}{2} M_T \langle v^2 \rangle \right) \quad M_T \text{ POSSO SCRIVERLO COME } \rho V, \text{ DOVE } \rho \text{ E' IL PESO MOLARE}$$

$$\frac{2}{3} \left( \frac{1}{2} \rho V \langle v^2 \rangle \right) = nRT$$

SEGUO INFINE:

$$\frac{1}{2} \rho \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} RT$$

ABBIAMO ESPRESSO LA RELAZIONE CHE INTERCORRE TRA TEMPERATURA E VELOCITA' DELLE PARTICELLE.

ATI, ENUNCIATO DI KELVIN-PLANCK: IMPOSSIBILE AVERE UNA TRASFORMAZIONE TERMODINAMICA CHE HA COME UNICO RISULTATO L'ASSORBIMENTO DI CALORE DA UNA SOLA SORLENTE E LA TRASFORMAZIONE TOTALE IN LAVORO.

No  
No ENUNCIATO DI CLAUSIUS: IMPOSSIBILE AVERE UNA TRASFORMAZIONE TERMODINAMICA CHE HA COME UNICO RISULTATO IL PASSAGGIO DI CALORE DA UN CORPO PIU' FREDDO A UN CORPO PIU' CALDO.

IONE. È IMPORTANTE NOTARE IN ENTRAMBI GLI ENUNCIATI IL FATTO CHE VIENE CONTEMPLATA L'IMPOSSIBILITÀ CHE SI MANIFESTI UN UNICO DETERMINATO EVENTO. AD ESEMPIO, CLAUSIUS NON Afferma CHE  $T_2 < T_1$ : DICE CHE È IMPOSSIBILE CHE QUESTO SIA L'UNICO EVENTO. INFATTI RIUSCIAMO A FAR AUMENTARE LA TEMPERATURA FACENDO LAVORO O TRASFERENDO CALORE. IN ALTRE PAROLE, L'INNALZAMENTO DELLA TEMPERATURA NON AVVEDE SPONTANEAMENTE, MA PERCHÉ C'È UN LAVORO O CALORE IN GIOCO.

IL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA (SECONDO KELVIN-PLANCK) DA ANCHE UN ALTRO IMPORTANTE RISULTATO. INVECE POSSIAMO TRASFORMARE COMPLETAMENTE L'ENERGIA MECCANICA IN ENERGIA TERMICA, NON È ADDETTANTO NEL CASO CONTRARIO.

Gli enunciati di Kelvin-Planck e Clausius sono equivalenti.

**CLAUSIUS:**

IMPOSSIBILE AVERE UNA TRASFORMAZIONE TERMODINAMICA CHE HA COME UNICO RISULTATO IL PASSAGGIO DI CALORE DA UN CORPO PIÙ FREDDO A UNO PIÙ CALDO.

**KELVIN-PLANCK**

IMPOSSIBILE AVERE UNA TRASFORMAZIONE TERMODINAMICA CHE HA COME UNICO RISULTATO L'ASSORBIMENTO DI CALORE DI UNA SIA SORGENTE E LA TRASFORMAZIONE TOTALE IN LAVORO.

DIMOSTRIAMO CHE I DUE PRINCIPI DELLA TERMODINAMICA SONO EQUIVALENTI ( $KP \Rightarrow C$ ,  $C \Rightarrow KP$ )

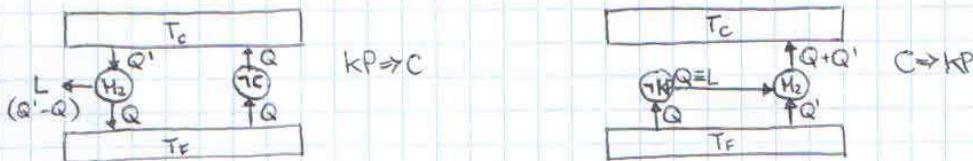
$KP \Rightarrow C$ : SUPPONIAMO PER ASSURDO CHE CLAUSIUS SIA FALSO, CIOÈ ABBIAMO UNA MACCHINA CHE TRASFERISCE CALORE DA UN CORPO PIÙ FREDDO AD UNO PIÙ CALDO SENZA APPORTO DI LAVORO. SIA  $Q$  QUESTA QUANTITÀ DI CALORE.

POSSO ALLORA CREARE UNA SECONDA MACCHINA CHE AD OGNI CICLO SOTTRAE UNA QUANTITÀ DI CALORE  $Q'$  DALLA SORGENTE CALDA E TRASFERISCE UNA QUANTITÀ DI CALORE  $Q$  AL CORPO FREDDO. LA DIFFERENZA  $Q' - Q$  È CONVERTITA IN LAVORO.

RIASSUMENDO, IL CORPO FREDDO NON HA CAMBIAMENTO NETTO DI CALORE (ESCE, ENTRA). GLOBALMENTE, AD OGNI CICLO, LA SORGENTE CALDA PERDE CALORE ~~Q~~ ( $Q' - Q$ ) CHE VIENE TOTALMENTE CONVERTITO IN LAVORO. QUESTO CONTRADDE IL PRINCIPIO DI KELVIN-PLANCK.

$C \Rightarrow KP$ : SUPPONIAMO PER ASSURDO CHE KELVIN-PLANCK SIA FALSO, CIOÈ ABBIAMO UNA MACCHINA CHE TRASFORMA IL CALORE  $Q$  ESTRATTO DA UN CORPO TOTALMENTE IN LAVORO. UTILIZZIAMO QUESTO LAVORO  $L=Q$  PER FAR FUNZIONARE UNA SECONDA MACCHINA CHE TRASFERISCE UNA QUANTITÀ DI CALORE  $Q'$  DALLA STESSA SORGENTE E, TRASFORMANDO INTERAMENTE IL LAVORO PRODOTTO DALLA PRIMA MACCHINA IN CALORE, CEDE  $Q+Q'$  AL CORPO PIÙ CALDO.

RIASSUMENDO, AD OGNI CICLO VIENE TRASFERITO IL CALORE  $Q+Q'$  SENZA FARE LAVORO, IL CHE CONTRADDE L'ENUNCIATO DI CLAUSIUS.



CONSIDERIAMO DUE MACCHINE TERMICHE CHE LAVORANO TRA LE DUE TEMPERATURE  $T_f$  E  $T_c$ , DI CUI UNA È BASATA SU UN CICLO REVERSIBILE, MENTRE L'ALTRA SU UN CICLO IRREVERSIBILE. I RENDIMENTI DELLE DUE MACCHINE SONO LEGATI DALLA RELAZIONE:

$$\eta_{irr} \leq \eta_{rev}$$

PRENDENDO IN ESAME IL CICLO DI CARNOT (REVERSIBILE) ABBIAMO  $\eta_{rev} = 1 - T_f/T_c$ , MENTRE LA DEFINIZIONE GENERALE DI RENDIMENTO VUOL CHE  $\eta_{irr} = 1 - Q_{ced}/Q_{ass}$ :

$$1 - \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} = \eta_{irr} \leq \eta_{rev} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \Rightarrow 1 - \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} \leq 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

QUESTO È QUANTO AFFERMA IL TEOREMA DI CARNOT, OGNERO CHE NON ESISTE NESSUNA MACCHINA IN GRADO DI FORNIRE UN RENDIMENTO MIGLIORE DEL CICLO DI CARNOT.

DIMOSTRAZIONE. SUPPONIAMO DI AVERE DUE MACCHINE CHE LAVORANO RISPETTIVAMENTE SUL CICLO H E SUL CICLO H'. H È UN CICLO MOTORE, OGNERO AD OGNI CICLO COMPIE LAVORO, MENTRE H' È UN CICLO FRIGORIFERO, CIOÈ ASSORBE LAVORO E ASSORBE CALORE. ASSUMIAMO CHE ENTRAMBI I CICLI SIANO REVERSIBILI E CHE LAVORANO ENTRAMBE TRA  $T_c$  E  $T_f$ .



ORA "ACCIUSTIAMO"  $Q_{ass}$  E  $Q_{ced}$  IN MODO CHE I LAVORI  $L$  E  $L'$  SIANO UGUALI:  $L = L'$ .

IN QUESTO MODO POSSO FAR FUNZIONARE LE DUE MACCHINE INSIEME: IL LAVORO PRODOTTO DA H VIENE ASSORBITO DA H'.

PER ASSURDO, ASSUMIAMO CHE NON VALE IL TEOREMA DI CARNOT E QUINDI  $\eta > \eta'$ .

TENENDO PRESENTE CHE  $L = L'$  E  $\eta > \eta'$ :

$$L = L' \quad (\text{in un ciclo } \Delta U = 0 \Rightarrow Q = L = Q_{\text{ASS}} - Q_{\text{CED}})$$

$$Q_{\text{ASS}} - Q_{\text{CED}} = Q'_{\text{ASS}} - Q'_{\text{CED}}$$

$$1 - \frac{Q_{\text{CED}}}{Q_{\text{ASS}}} > 1 - \frac{Q'_{\text{CED}}}{Q'_{\text{ASS}}} \quad (\text{DALLA DEFINIZIONE GENERALE DI RENDIMENTO})$$

$$\frac{Q_{\text{ASS}} - Q_{\text{CED}}}{Q_{\text{ASS}}} > \frac{Q'_{\text{ASS}} - Q'_{\text{CED}}}{Q'_{\text{ASS}}}$$

$$\frac{1}{Q_{\text{ASS}}} > \frac{1}{Q'_{\text{ASS}}}$$

$$Q'_{\text{ASS}} > Q_{\text{ASS}}$$

$$\text{SAPENDO CHE } Q_{\text{ASS}} - Q_{\text{CED}} = Q'_{\text{ASS}} - Q'_{\text{CED}} \Rightarrow Q'_{\text{ASS}} - Q_{\text{ASS}} = Q'_{\text{CED}} - Q_{\text{CED}} :$$

$$Q'_{\text{CED}} > Q_{\text{CED}}$$

CONSIDERIAMO L'UNIONE DEL PRIMO CICLO CON IL SECONDO ( $H+H'$ ) COSÌ CHE IL LAVORO PRODOTTO DAL PRIMO È USATO PER FARE FUNZIONARE IL SECONDO. QUINDI È UNA MACCHINA CHE NON ~~COMPIE NE' ASSORBE LAVORO~~: ASSORBE CALORE A TEMPERATURA FREDDA E CEDE UNA QUANTITÀ DI CALORE A TEMPERATURA CALDA:

- il calore assorbito a temperatura fredda:  $Q'_{\text{CED}} - Q_{\text{CED}} (> 0)$
- il calore ceduto a temperatura calda:  $Q_{\text{ASS}} - Q'_{\text{ASS}} (> 0)$

QUINDI HO COSTRUITO UNA MACCHINA CHE NON FA E NON ASSORBE LAVORO ED HA COME UNICO RISULTATO L'ASSORBIMENTO DI CALORE A TEMPERATURA FREDDA E LA CESSIONE A TEMPERATURA CALDA. QUESTO, PERO', È ASSURDO PERCHÉ NON RISPETTA L'ENUNCIATO DI CLAUSIUS DEL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA.

POICHÉ, COME DIMOSTRATO, NON PUÒ ESSERE  $\eta > \eta'$ , POSSO PRODURRE CON  $\eta' > \eta$ . AUREI QUINDI UNA SITUAZIONE ANALOGA ALLA PRECEDENTE CON  $H'$  CICLO MOTORE E  $H$  CICLO FRIGORIFERO. NOTIAMO CHE QUESTO È POSSIBILE IN VIRTÙ DELLA REVERSIBILITÀ ~~DEI~~ DEI DUE CICLI. SEGUENDO LO STESSO RAGIONAMENTO, SI ARRIVEREBBE DI NUOVO A NEGARE ~~L'~~ L'ENUNCIATO DI CLAUSIUS: NEANCHE  $\eta > \eta'$  È REALIZZABILE. DA CIÒ CONSEGUE CHE L'UNICA CONDIZIONE ~~POSSIBILE~~ POSSIBILE È  $\eta = \eta'$ . TUTTI I CICLI REVERSIBILI CHE LAVORANO TRA LE TEMPERATURE  $T_F$  E  $T_C$  HANNO LO STESSO RENDIMENTO  $\eta = 1 - T_F/T_C$ .

NOTIAMO CHE QUESTO VALE PER TUTTI I GAS, NON SOLO QUELLI PERFETTI. INFATTI NELLA DIMOSTRAZIONE DEL TEOREMA DI CARNOT NON ABBIAMO MAI SUPPOSTO CHE IL GAS FOSSE PERFETTO.  $\eta = 1 - T_F/T_C$  È UN RENDIMENTO OTTENUTO INDIPENDENTEMENTE DAL TIPO DI GAS UTILIZZATO.

CONSIDERIAMO ORA UN CICLO REVERSIBILE ED UNO IRREVERSIBILE. SOLTANTO QUELLO REVERSIBILE PUÒ ESSERE INVERTITO E FATTO FUNZIONARE IN MANIERA FRIGORIFERA. RIAPPLICANDO IL RAGIONAMENTO DELLA DIMOSTRAZIONE DEL TEOREMA DI CARNOT SULL'IPOTESI ASSURDA  $\eta > \eta'_{\text{irr}}$ , OTTENGO CHE  $\eta'_{\text{rev}} \geq \eta_{\text{irr}}$ . A QUESTO PUNTO, PERO' NON POSSO RIPROVARE INVERTENDO IL CICLO IRREVERSIBILE.

POSSIAMO QUINDI CONCLUDERE CHE SE ABBIAMO DUE CICLI REVERSIBILI VALE  $\eta = \eta'$ , MA SE INVECE ABBIAMO UN CICLO REVERSIBILE ED UN ALTRO IRREVERSIBILE,  $\eta_{\text{rev}} \geq \eta_{\text{irr}}$ .

NELLA REALTÀ TUTTI I CICLI SONO IRREVERSIBILI: PER QUANTO POSSIAMO AVVICINARCI ALLA CONDIZIONE DI REVERSIBILITÀ C'È SEMPRE DISPERSIONE. DUNQUE, L'UTILITÀ EFFETTIVA DEL TEOREMA DI CARNOT È PROPRIO IL FATTO CHE IL RENDIMENTO MASSIMO È  $1 - T_F/T_C$ .

NEL CASO DI DUE CICLI REVERSIBILI POSSO SCRIVERE:

$$\eta = \eta'$$

$$1 - \frac{Q_{\text{CED}}}{Q_{\text{ASS}}} = 1 - \frac{T_F}{T_C} \Rightarrow \frac{Q_{\text{CED}}}{Q_{\text{ASS}}} = \frac{T_F}{T_C} \Rightarrow \frac{Q_{\text{CED}}}{T_F} = \frac{Q_{\text{ASS}}}{T_C}$$

È DA INTENDERE COSTRUIENDO  $Q_{\text{CED}}$  E  $Q_{\text{ASS}}$  CHE DEVIANTI POSITIVI (SENZA SEGNO).

CONSIDERANDO  $Q_{ass}$  e  $Q_{ced}$  IN SEGNO POSSO SCRIVERE:

$$\frac{Q_{ass}}{T_c} + \frac{Q_{ced}}{T_f} = 0$$

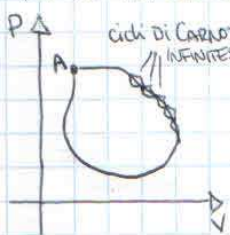
DOVE  $Q_{ass}/T_c$  RAPPRESENTA LA QUANTITÀ DI CALORE SCAMBIATA A TEMPERATURA CALDA E  $Q_{ced}/T_f$  RAPPRESENTA LA QUANTITÀ DI CALORE CEDUTA A TEMPERATURA FREDDA

LA STESSA ESPRESSIONE PUÒ ESSERE SCRITTA NEL SEGUENTE MODO:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

SIGNIFICA CHE TUTTA LA QUANTITÀ DI CALORE  $\delta Q$  SCAMBIATA A UNA CERTA TEMPERATURA  $T$  LUNGO IL MIO CICLO È 0 ( $\delta Q$  È LA QUANTITÀ DI CALORE ASSORBITA A TEMPERATURA CALDA + LA QUANTITÀ DI CALORE CEDUTA A TEMPERATURA FREDDA).

QUESTA SCRITTURA È VERA PER IL CICLO DI CARNOT. MA LO È ANCHE PER TUTTI I CICLI REVERSIBILI? LA DIFFERENZA DEL CASO STA NEL FATTO CHE, MENTRE NEL CICLO DI CARNOT SI CONSIDERANO SOLO DUE TEMPERATURE,  $T_f$  E  $T_c$ , A CUI IL SISTEMA SCAMBIA LAVORO E CALORE, IN UN COMUNE CICLO REVERSIBILE BISOGNA CONSIDERARE ANCHE TUTTE LE TEMPERATURE TRA ESSE COMPRESSE: GLI SCAMBI DI CALORE POSSONO AVVENIRE ANCHE ALLE TEMPERATURE INTERMEDIE.



LA TRASFORMAZIONE CICLICA NEL PIANO DI CLAPEYRON DI SINISTRA NON È QUELLA DI CARNOT, E VA CONSIDERATA IN TUTTE LE TEMPERATURE ASSUNTE.

CONSIDERO TANTI CICLI DI CARNOT INFINITESIMI CHE COMPONGONO IL CICLO REVERSIBILE. IN OGNI UNO DEI CICLI DI CARNOT INFINITESIMI VALE:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

ALLORA VALE ANCHE PER LA SOMMA DI TUTTI I CICLI DI CARNOT, CIOÈ PER OGNI CICLO REVERSIBILE VALE:

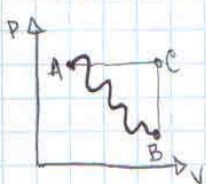
$$\oint_{REV} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

IN TERMODINAMICA UN INTEGRALE DI UNA QUANTITÀ <sup>CHÉ</sup> LUNGO UN CAMMINO CHIUSO VALE SEMPRE 0 È UNA FUNZIONE DI STATO. DUNQUE, LA GRANDEZZA  $\int \frac{\delta Q}{T}$  È UNA FUNZIONE DI STATO E QUINDI DIPENDE SOLO DA STATO INIZIALE E FINALE (E NON DAL PERCORSO).

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} = S(B) - S(A)$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ È DETTA ENTROPIA (ED UNA FUNZIONE DI STATO).}$$

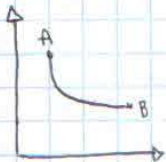
CONSIDERIAMO UNA TRASFORMAZIONE IRREVERSIBILE:



POSSO CALCOLARE L'ENTROPIA ANCHE IN QUESTO CASO CONSIDERANDO DELLE TRASFORMAZIONI REVERSIBILI (IN QUESTO CASO UN'ISOTERMA E UN'ISOBARA) CHE COMPREDONO GLI STESSI STATI. POSSO QUINDI CALCOLARE LA VARIAZIONE DI ENTROPIA ATTRAVERSO TALI TRASFORMAZIONI FITIZIE, LA QUALE VALE COMunque IN VIRTÙ DEL FATTO CHE L'ENTROPIA STESSA È UNA FUNZIONE DI STATO.

CONSIDERIAMO UNA TRASFORMAZIONE ADIABATICA.

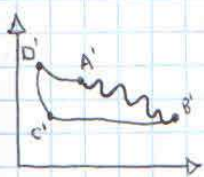
VA DA A A B SENZA SCAMBIO DI CALORE. PUÒ ESSERE ADIABATICA REVERSIBILE O IRREVERSIBILE.



SE È REVERSIBILE (QUASISTATICA):

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} = 0$$

ESSENDO QUASISTATICA ADIABATICA, VA ATTRAVERSO DIVERSI STATI DI EQUILIBRIO CHE SONO COLLEGATI DA ADIABATICHE. QUINDI A NELLO INFINITESIMO  $\delta Q = 0$ .



SE LA TRASFORMAZIONE È ADIABATICA IRREVERSIBILE O NON ~~QUASISTATICA~~ <sup>QUASISTATICA</sup>, POSSO CALCOLARE L'INTEGRALE RIFERENDOMI AD UN CAMMINO ALTERNATIVO REVERSIBILE:

B'C: ISOTERMA REVERSIBILE

C'D: ADIABATICA REVERSIBILE

DA' ISOTERMA REVERSIBILE

$$\Delta S_{B'C} = \int_{B'}^{C'} \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_b}$$

$$\Delta S_{C'D} = 0$$

$$\Delta S_{D'A} = \int_{D'}^{A'} \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_2}{T_a}$$

CONOSCENDO LA VARIAZIONE NEI SINGOLI TRATTI, BASTA SOMMARLI PER AVERE  $\Delta S_{A'B}$ :

$$\Delta S_{A'B} = \frac{Q_1}{T_b} + \frac{Q_2}{T_a}$$

ESSENDO B'C COMPRESIONE ISOTERMA, IL CALORE  $Q_1$  È CEDUTO:  $Q_1 < 0 \Rightarrow \Delta S_{B'C} > 0$  o  $\Delta S_{B'C} < 0$ ?

ESSENDO DA' ESPANSIONE ISOTERMA, IL CALORE  $Q_2$  È ASSORBITO:  $Q_2 > 0$

QUELLO PRESO IN ESAME È UN CICLO DI CARNOT IRREVERSIBILE. IL RENDIMENTO PUÒ ESSERE RAPPORATO A QUELLO DEL CICLO DI CARNOT REVERSIBILE A PARTIRE DAL FATTO CHE  $M_{irr} \leq M_{rev}$

$$M_{irr} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_b}{T_a} = M_{rev}$$

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_b} + \frac{Q_2}{T_a} \leq 0$$

$$\Rightarrow \Delta S_{A'B} = \frac{Q_1}{T_b} + \frac{Q_2}{T_a} \leq 0$$

PRECISIAMO CHE È LA VARIAZIONE DI ENTROPIA NELLA TRASFORMAZIONE CHE VA DA B' A A'.

ESSENDO L'ENTROPIA UNA FUNZIONE DI STATO, LA VARIAZIONE DI ENTROPIA NEL SENSO INVERSO (DA A' A B') È  $\Delta S_{B'A'} \geq 0$ :

$$S_B - S_A \geq 0$$

SCATURISCE CHE LA VARIAZIONE DI ENTROPIA LUNGO UN'ADIABATICA IRREVERSIBILE È  $\geq 0$ . SE LUNGO UN'ADIABATICA REVERSIBILE  $\Delta S = 0$  MENTRE LUNGO UNA ADIBATICA IRREVERSIBILE  $\Delta S > 0$ , VUOL DIRE CHE SE A E B SONO UNITI DA UN'ADIABATICA REVERSIBILE NON È DETTO CHE POSSO ANDARE DA A A B CON UN'ADIABATICA IRREVERSIBILE.

TUTTE LE TRASFORMAZIONI CHE VEDIAMO POSSONO ESSERE CONSIDERATE ADIBATICHE SE ABBIAMO COME RIFERIMENTO ANCHE L'UNIVERSO. L'UNIVERSO INTESO COME SISTEMA CHIUSO HA UNA VARIAZIONE D'ENTROPIA DEFINITA POSITIVA.

3° ENUNCIATO DEL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: DATI UNA TRASFORMAZIONE ADIBATICA, L'ENTROPIA AUMENTA SEMPRE.

IN QUANTO RAPPORTO TRA CALORE (ENERGIA TERMICA, DISORDINATA) E TEMPERATURA (ENERGIA MECCANICA ORDINATA), L'ENTROPIA È UNA MISURA DEL DISORDINE DEL SISTEMA. NEL SISTEMA UNIVERSO, QUINDI IL DISORDINE AUMENTA SEMPRE. QUESTO È LEGATO AL FATTO CHE NON È POSSIBILE INVERTIRE LA FRECCIA DEL TEMPO. LE TRASFORMAZIONI SPONTANEE, CIOÈ QUELLE IN CUI NON C'È LAVORO FATTO DALL'ESTERNO, FIMSONO PER ESSERE PIÙ DISORDINATE.

CONFRONTIAMO GLI ENUNCIATI DI CLAUSIUS E KELVIN-PLANCK CON IL TERZO ENUNCIATO DEL 2° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA.

- ENUNCIATO DI CLAUSIUS: IMPOSSIBILE AVERE UNA TRASFORMAZIONE CON UNICO ESITO IL PASSAGGIO DI CALORE DA  $T_F$  A  $T_C$ .

IPOTIZZANDO PER ASSURDO CHE NON SIA VERO CLAUSIUS:

$$\Delta S = -\frac{Q}{T_F} + \frac{Q}{T_C} < 0$$

LA VARIAZIONE DI ENTROPIA NON PUÒ ESSERE NEGATIVA: ASSURDO.

L'ENUNCIATO DI CLAUSIUS È CONTENUTO IN QUELLO GENERALE.

- ENUNCIATO DI KELVIN-PLANCK: IMPOSSIBILE AVERE UNA TRASFORMAZIONE CON UNICO ESITO IL PASSAGGIO DI CALORE SENZA LAVORO.

IPOTIZZANDO PER ASSURDO CHE NON SIA VERO KELVIN-PLANCK:

$$\Delta S = -\frac{Q}{T} < 0$$

ANALOGAMENTE A CLAUSIUS, QUESTO È ASSURDO.

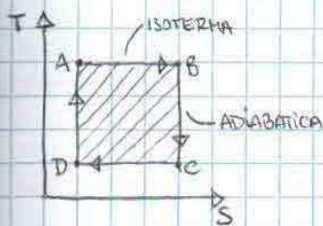
L'ENUNCIATO KELVIN-PLANCK È CONTENUTO IN QUELLO GENERALE.

LA TERMODINAMICA PUÒ ESSERE RIASSUNTA DAI SEGUENTI TRE PRINCIPI:

- II PRINCIPIO: ESISTE UNA FUNZIONE DI STATO UTILE: L'ENTROPIA.
- I PRINCIPIO: ESISTE UNA FUNZIONE DI STATO UTILE: L'ENERGIA INTERNA.
- PRINCIPIO 0: ESISTE UNA GRANDEZZA UTILE: LA TEMPERATURA.

L'ENTROPIA È UNA MISURA DEL DISORDINE DEL SISTEMA. IL DISORDINE DI UN SISTEMA È PROPORZIONALE A TUTTE LE CONFIGURAZIONI POSSIBILI CHE UN SISTEMA PUÒ AVERE. AD ESEMPIO, UN SISTEMA FORMATO DA DUE PARTICELLE FISSE È ORDINATO. SE INVECE IL SISTEMA È FORMATO DA PIÙ PARTICELLE CHE POSSONO ASSUMERE PIÙ POSIZIONI, DIMINUISCE LA NOSTRA "INFORMAZIONE": NON POSSIAMO PRENDERE CON ESATTEZZA DOVE SI TROVANO LE PARTICELLE. IN QUESTO CASO C'È PIÙ DISORDINE, E QUINDI PIÙ ENTROPIA.

ESSENDO L'ENTROPIA UNA FUNZIONE DI STATO, PUÒ ANCHE ESSERE USATA PER DETERMINARE UNO STATO.



QUELLO RAPPRESENTATO È UN CICLO DI CARNOT: ISOTERME E ADIBATICHE ALTERNATE. L'AREA DEL POLIGONO È IL CALORE SCAMBIATO:  $Q_{ass} - Q_{ced}$ .

## STUDIA

TERMODINAMICA: BRANCA DELLA FISICA CHE ~~LA~~ <sup>STUDIA</sup> LA TRASFORMAZIONE DEI SISTEMI IN STATI DIVERSI.

LE TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE AVVENGONO TRA I COSIDETTI STATI DI EQUILIBRIO. UN SISTEMA È IN UNO STATO DI EQUILIBRIO TERMODINAMICO SE LE SUE VARIABILI TERMODINAMICHE (ES. PRESSIONE, VOLUME, TEMPERATURA) RIMANGONO COSTANTI NEL TEMPO. UN SISTEMA È IN EQUILIBRIO TERMODINAMICO SE HA:

- EQUILIBRIO MECCANICO: LA SOMMA DELLE FORZE APPLICATE È NULLA
- EQUILIBRIO TERMICO: LA TEMPERATURA È UGUALE IN OGNI PUNTO DEL SISTEMA ED È COSTANTE
- EQUILIBRIO ~~MECCANICO~~ CHIMICO: NON CI SONO REAZIONI CHIMICHE IN ATTO

A SECONDA DELLE INTERAZIONI TRA IL SISTEMA E L'AMBIENTE ESTERNO IN CUI SI TROVA, POSSIAMO AVERE:

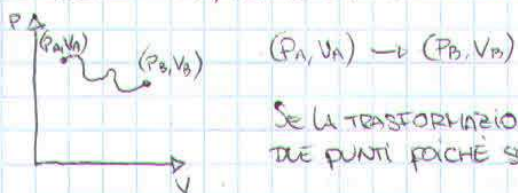
- SISTEMA CHIUSO: IL SISTEMA NON SCAMBIA MATERIA NÈ ENERGIA CON L'AMBIENTE ESTERNO
- SISTEMA ISOLATO: IL SISTEMA NON SCAMBIA MATERIA CON L'AMBIENTE ESTERNO
- SISTEMA APERTO: IL SISTEMA <sup>SCAMBIA</sup> HA ENERGIA E MATERIA CON L'AMBIENTE ESTERNO.

LA CONDIZIONE DI SISTEMA CHIUSO, ISOLATO O APERTO NON È SEMPRE LA STESSA PER UN DATO SISTEMA: DIPENDE DALLE CIRCOSTANZE.

SE LASCIO UN SISTEMA TERMODINAMICO SENZA INTERAGIRE CON ESSO, DOPO UN PÒ DI TEMPO RAGGIUNGERÀ UNO STATO DI EQUILIBRIO. LA TRASFORMAZIONE DI UN SISTEMA TERMODINAMICO DA UNO STATO ALL'ALTRO PUÒ AVVENIRE IN DIVERSI MODI, OVVERO TRASFERENDO LAVORO O CALORE. IN ENTRAMBI I CASI SI MANIFESTA UN TRASFERIMENTO DI ENERGIA.

IN ALCUNI CASI È POSSIBILE ASSISTERE A TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE CICLICHE: IL SISTEMA CAMBIA STATO DOLTE VOLTE PER POI ASSUMERE ALLA FINE LO STESSO STATO INIZIALE.

SE LA TRASFORMAZIONE DEL SISTEMA DALLLO STATO INIZIALE A QUELLO FINALE AVVIENE IN MODO MOLTO LENTO IN MODO DA ATTRAVERSARE UNA SERIE INFINITA DI STATI DI EQUILIBRIO, LA TRASFORMAZIONE È DETTA QUASISTATICA. SOLTANTO LE TRASFORMAZIONI QUASISTATICHE PERMETTONO DI SEGUIRE ISTANTE DOPO ISTANTE L'ANDAMENTO DELLA TRASFORMAZIONE, PERMETTENDOCI DI ANALIZZARE UNA FUNZIONE MATEMATICA CONTINUA.



SE LA TRASFORMAZIONE È QUASISTATICA POSSO DISEGNARE LA CURVA CHE UNISCE I DUE PUNTI POICHÈ SONO IN GRADO DI CONOSCERE TUTTI GLI STATI DI EQUILIBRIO ATTRAVERSO

NELLE TRASFORMAZIONI QUASISTATICHE NON SI MANIFESTANO FORZE DISSIPATIVE, PER CUI ~~SONO~~ SONO REVERSIBILI OVVERO È POSSIBILE TORNARE ALLO STATO INIZIALE PARTENDO DA QUELLO FINALE.

IL CALORE NON È SINONIMO DI TEMPERATURA, NÈ È UNA PROPRIETÀ INTRINSECA DEI SISTEMI. È UNA FORMA DI ENERGIA CHE VIENE TRASFERITA DA UN SISTEMA ALL'ALTRO. OLTRE AD ESSERE MISURATA IN JOULE, UN'ALTRA UNITÀ DI MISURA DEL CALORE È LA CALORIA, DEFINITA COME LA QUANTITÀ DI CALORE DA TRASFERIRE A 1g DI ACQUA PER PORTARE LA SUA TEMPERATURA DA 14.5°C A 15.5°C.

IL RAPPORTO TRA QUANTITÀ DI CALORE FORNITO AL SISTEMA ~~È~~ <sup>LA VARIAZIONE DI TEMPERATURA</sup> E DEFINITO CAPACITÀ TERMICA

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

QUINDI UN CORPO HA PIÙ CAPACITÀ TERMICA QUANTO MENO SI RISCALDA QUANDO GLI FORNISCO CALORE. DIVIDENDO LA CAPACITÀ TERMICA PER LA MASSA DEL CORPO OTTIENIAMO IL CALORE SPECIFICO:

$$\frac{1}{m} \cdot \Delta Q = \text{CALORE SPECIFICO}$$

ECCO PERCHÈ LA SABBIA SCOTTA MENTRE IL MARE NO: LA PRIMA SI RISCALDA PIÙ VELOCEMENTE. LO STESSO VALE QUANDO IL SOLE NON C'È PIÙ: LA SABBIA SI RAFFREDDA MOLTO PIÙ VELOCEMENTE. ECCO SPIEGATO ANCHE MOTIVO PER CUI I DESERTI SONO CALDISSIMI DI GIORNO E MOLTO FREDDI DI NOTTE.





CONSIDERIAMO UN PISTONE AL CUI INTERNO C'È UN GAS.  
 SE APPLICHIAMO UNA PRESSIONE  $P$  SUL PISTONE LENTAMENTE (SIMULIAMO UNA TRASFORMAZIONE QUASISTATICA), IL PISTONE SCENDE DI UN'ALTEZZA  $h$ , DETERMINANDO UNA CERTA COMPRESSIONE (DIMINUIZIONE DI VOLUME) DEL GAS.

$P$  = PRESSIONE ESERCITATA  $h$  = ALTEZZA FERCORSA DAL PISTONE  $S$  = SUPERFICIE DEL PISTONE

POICHÉ LA PRESSIONE È UNO SCALARE OTTENUTO DALLA FORZA DIVISO L'AREA DELLA SUPERFICIE A CUI È APPLICATA POSSO SCRIVERE  $F = P \cdot S$ . IL LAVORO ESEGUITO SARÀ QUINDI:

$$L = P \cdot S \cdot h$$

ESSENDO LA TRASFORMAZIONE QUASISTATICA POSSO CONSIDERARE TANTI STATI INFINITESIMAMENTE VICINI ED ESPRIMERE IL LAVORO IN TERMINI DIFFERENZIALI:

$$dL = P \cdot S \cdot dh$$

SUPERFICIE  $\times$  DIFFERENZA IN ALTEZZA NON È ALTRO CHE IL VOLUME IN DIFFERENZA TRA UNO STATO "INFINITESIMO" E L'ALTRO:

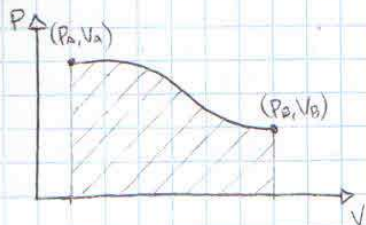
$$dL = P \cdot dV$$

TUTTAVIA, IL LAVORO NON È SEMPRE LO STESSO: DIPENDE DA COME RAGGIUNGO LO STATO FINALE  $f$  A PARTIRE DALLO STATO INIZIALE. PER INDICARE QUESTO ASPETTO, SI INDICA LA DIFFERENZA INFINITESIMALE DEL LAVORO CON  $dL$  ANZICHÉ  $dL$ :

$$\delta L = P \cdot dV$$

$$(P_A, V_A) \xrightarrow{\text{TRASFORMAZIONE QUASISTATICA}} (P_B, V_B)$$

POICHÉ LA TRASFORMAZIONE È QUASISTATICA, POSSO RAPPRESENTARE GRAFICAMENTE DISSEGNOANDO LA CURVA:



$$L_{AB} = \int_A^B \delta L = \int_A^B P \cdot dV \quad \text{IL LAVORO DIPENDE DALLA CURVA}$$

OLTRE AL LAVORO NELLE TRASFORMAZIONI PUÒ INTERVENIRE ANCHE IL CALORE. PER CONVENZIONE, SE IL CALORE È CEDUTO DAL SISTEMA VERSO L'AMBIENTE, IL CALORE  $Q$  HA SEGNO NEGATIVO. SE INVECE IL CALORE È ACQUISITO DAL SISTEMA HA SEGNO POSITIVO.

$Q$  ED  $L$  DIPENDONO ENTRAMBI DALLA TRASFORMAZIONE: A SECONDA DA COME VIENE FATTA POSSONO ESSERE DIVERSI PER  $Q$  E  $L$ . TUTTAVIA, LA LORO DIFFERENZA  $Q-L$  È SEMPRE LA STESSA. TALE DIFFERENZA È CHIAMATA ENERGIA INTERNA ED È INDICATA CON  $\Delta U$ :

$$\Delta U = Q - L \quad (= U_B - U_A)$$

QUESTO È IL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA.

$\Delta U$  (VARIAZIONE DI ENERGIA INTERNA) È UNA FUNZIONE DI STATO: DIPENDE DA STATO INIZIALE E STATO FINALE. IL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA È IN LINEA CON IL PRINCIPIO DI CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA MECCANICA: L'ENERGIA, CONSIDERATA IN TUTTE LE SUE FORME (POTENZIALE, CINETICA, LAVORO, CALORE, INTERNA), È SEMPRE CONSERVATA.

LAVORO E CALORE SONO IN EFFETTI LA STESSA GRANDEZZA (ENERGIA), MA MISURATE IN JOULE E CALORIE. TROVIAMO IL RAPPORTO DI CONVERSIONE (PRIMA ESPERIENZA DI JOULE PER TROVARE L'EQUIVALENTE TERMICO DELL'ENERGIA).

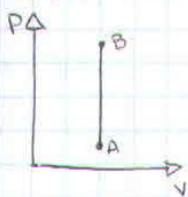


IL CALORIMETRO È PRATICAMENTE UN OGGETTO CAPACE DI ASSORBIRE CALORE SENZA VARIARE LA PROPRIA TEMPERATURA (ES. METTERE UN BICCHIERE D'ACQUA BOLLENTE IN UNA GRANDISSIMA PISCINA NON HA EFFETTI). PRIMA ESPERIENZA DI JOULE: CEDO DELL'ENERGIA ALL'ACQUA (ES. SOTTO FORMA DI LAVORO), LA QUALE PRESA TALE ENERGIA AL CALORIMETRO COME CALORE. IL RAPPORTO TRA LAVORO FATTO E CALORE PASSATO AL CALORIMETRO È  $\frac{L}{Q} = 4,186$ . QUINDI  $1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$ .

IN QUESTA ESPERIENZA NON C'È VARIAZIONE DI ENERGIA INTERNA:  $Q-L=0$ . L'ACQUA INFATTI NON CAMBIA LA TEMPERATURA (L'ENERGIA È CEDUTA COME CALORE). POSSIAMO QUINDI DIRE CHE L'ENERGIA INTERNA DIPENDE DALLA TEMPERATURA (NEL CASO DEI FLUIDI).

TORNAMO ORA ALLO STUDIO DEI GAS E A COME SONO LEGATI TRA LORO LAVORO, ENERGIA INTERNA E CALORE. PRENDIAMO IN ESAME DIVERSI CASI, IN OGNIUNO DEI QUALI È MANTENUTO COSTANTE UNO SPECIFICO PARAMETRO.

• TRASFORMAZIONE ISOBCRA (= VOLUME COSTANTE)



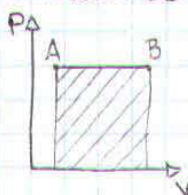
IL LAVORO  $L=0$ , poiché  $dV=0$ .

L'EQUAZIONE DEL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA DIVENTA QUINDI:

$$Q = \Delta U$$

AUMENTANDO LA PRESSIONE E MANTENENDO IL VOLUME COSTANTE, LA TEMPERATURA (E QUINDI L'ENERGIA INTERNA DEL GAS) AUMENTA.

• TRASFORMAZIONE ISOBARA (= PRESSIONE COSTANTE)



ESSENDO LA PRESSIONE COSTANTE:  $L_{AB} = \int_A^B P dV = P \int_A^B dV = P \Delta V$

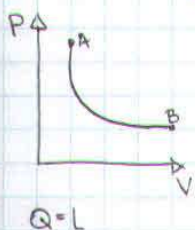
IL LAVORO IN QUESTO CASO DIPENDE DALL'AUMENTO DI VOLUME ( $V_f > V_i$ ).

DAL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA:  $Q - L = \Delta U \Rightarrow Q - P\Delta V = \Delta U$

- SE  $Q < L$  ALLORA  $\Delta U$  È NEGATIVO

- SE  $Q > L$  ALLORA  $\Delta U$  È POSITIVO

• TRASFORMAZIONE ISOTERMA (= TEMPERATURA COSTANTE)



DALLA RELAZIONE  $PV = nRT$  CHE LEGA PRESSIONE, VOLUME E TEMPERATURA, ABBIAMO CHE  $PV$  È UN PRODOTTO COSTANTE ( $n, R$  E  $T$  SONO TUTTI PARAMETRI COSTANTI).

SUL PIANO P-V (ALIAS, PIANO DI LAPEYRON), ABBIAMO UN'IPERBOLE EQUILATERA.

COME VEDREMO FRA POCO, L'ENERGIA INTERNA DEI GAS È LEGATA SÌO ALLA TEMPERATURA: ESSENDO QUESTA UNA TRASFORMAZIONE ISOTERMA, L'ENERGIA INTERNA È COSTANTE.

SE IL SISTEMA FA LAVORO, NON POSSIAMO ~~HA AUMENTARE~~ LA PRESSIONE (POICHÉ DETERMINAREBBE UN AUMENTO DI TEMPERATURA, CHE INVECE DEVE ESSERE COSTANTE). DUNQUE, SE IL SISTEMA FA LAVORO, IL GAS SI ESPANDE: IL SISTEMA DEVE ASSUMERE CALORE.

SE IL GAS SI COMPRIME IL CALORE È INVECE CEDUTO PER MANTENERE LA TEMPERATURA COSTANTE.

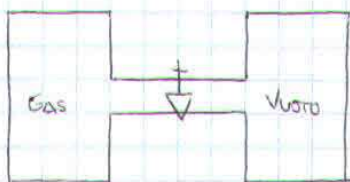
CONSIDERIAMO ORA UNA TRASFORMAZIONE ADIABATICA, CIOÈ SENZA SCAMBIO DI CALORE ( $\Delta Q=0$ ).

DALLA PRIMA LEGGE DELLA TERMODINAMICA:

$$\Delta U = Q - L \Rightarrow \Delta U = -L \quad \text{LA DIFFERENZA DI ENERGIA INTERNA DIPENDE SOLO DAL LAVORO.}$$

NOTA: SE UN GAS IN UN TERMO ADIABATICO SI ESPANDE, IL LAVORO È POSITIVO PER CUI  $\Delta U < 0$ , CIOÈ L'ENERGIA INTERNA DIMINUISCE. SE INVECE VIENE FATTO UN LAVORO SUL SISTEMA, TALE LAVORO È NEGATIVO E L'ENERGIA INTERNA CRESCE.

FRAMITE UN ESPERIMENTO SU UN SISTEMA ADIABATICO, POSSIAMO CONOSCERE I PARAMETRI CHE DETERMINANO L'ENERGIA INTERNA DI UN GAS PERFETTO. IN REALTÀ I GAS PERFETTI NON ESISTONO (SONO UN'ASTRAZIONE): ALCUNI GAS SE BEN RAREFATTI HANNO POCHE PARTICELLE NEL VOLUME CONSIDERATO, IL CHE È UNA BUONA APPROSSIMAZIONE DI GAS PERFETTO.



ABBIAMO UN CONTENITORE ADIABATICO COMPOSTO DA DUE "CAMERE" CONNESSE DA UN CANALE CHIUSO CON UN RUBINETTO. QUANDO APRO IL RUBINETTO, IL GAS SI DISTRIBUISCE NEI DUE VANI.

ESSENDO IL SISTEMA ADIABATICO, ABBIAMO  $\Delta Q=0$

POICHÉ IL GAS SI ESPANDE CONTRO IL VUOTO (NON C'È NESSUNA FORZA CHE OSTACOLA), ANCHE IL LAVORO COMPIUTO DAL GAS È NULLO:  $L=0$ .

DAL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA:  $Q - L = 0 = \Delta U$

(= MINOR PRESSIONE)

LA TEMPERATURA FINALE È MINORE DI QUELLA INIZIALE. MAN MANO CHE FACCIAMO RAREFARE IL GAS, LA VARIAZIONE DI TEMPERATURA È SEMPRE MINORE (IL CHE SI ALLICHA SEMPRE PIÙ AL COMPORTAMENTO DI UN GAS PERFETTO). AL LIMITE, QUINDI, ABBIAMO CHE IN UN GAS PERFETTO, SE  $\Delta U=0$ , LA TEMPERATURA NON CAMBIA.

POSSIAMO CONCLUDERE CHE L'ENERGIA INTERNA DI UN GAS PERFETTO DIPENDE SOLO DALLA TEMPERATURA:

$U(T)$  DIPENDE DA  $T$

$$\delta Q - \delta L = \delta Q - P dV = dU(T)$$

IL CALORE SPECIFICO DI UN GAS PERFETTO, INDICATO CON  $c_s$  È PARI A:

$$c_s = \frac{1}{m} \cdot \frac{\delta Q}{dT}$$

POSSIAMO ESPRIMERE IL CALORE SPECIFICO RELATIVAMENTE AD UNA MOLE PIUTTOSTO CHE UNA PARTICELLA. ECCO QUINDI IL CALORE SPECIFICO MOLARE ~~ESPRESSO~~ A VOLUME COSTANTE ( $n$  = NUMERO DI MOLE):

$$c_v = \frac{1}{n} \cdot \frac{\delta Q}{dT} = \frac{1}{n} \cdot \frac{d}{dT} \delta Q = \frac{1}{n} \cdot \frac{d}{dT} (PdV + U(T)) = \frac{1}{n} \cdot \frac{dU(T)}{dT}$$

$dU(T) = n \cdot c_v dT$  ← ENERGIA INTERNA ESPRESSA ~~ESPRESSA~~ IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA. (\*)

(\*\*) L'ENERGIA INTERNA DI UN GAS, COSÌ COME IL CALORE SPECIFICO, DIPENDE DALLE MOLECOLE DI CUI IL GAS È COMPOSTO. DISTINGUIAMO GAS MONATOMICI, GAS BIATOMICI E GAS POLIATOMICI.

GAS MONATOMICI:  $\frac{dU(T)}{dT} = \frac{3}{2} nR$

$$c_v = \frac{3}{2} R$$

$$c_p = \frac{5}{2} R$$

↳ GRADI DI LIBERTÀ

$$c_v = \frac{f}{2} R$$

GAS BIATOMICI:  $\frac{dU(T)}{dT} = \frac{5}{2} nR$

$$c_v = \frac{5}{2} R$$

$$c_p = \frac{7}{2} R$$

GRADI DI LIBERTÀ: NUMERO MINIMO DI PARAMETRI CHE SERVONO A DEFINIRE LA POSIZIONE DELLA MOLECOLO.

MONO = 3 (COORDINATE SPAZIALI)

BI = 5 (3 PER 1° ATOMO + 2 PER 2° ATOMO)

POLI = 6 (3 ROTAZIONE + 3 TRASLAZIONE)

GAS POLIATOMICI:  $\frac{dU(T)}{dT} = \frac{6}{2} nR$

$$c_v = 3R$$

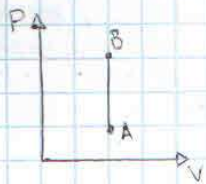
$$c_p = 4R$$

CALCOLIAMO IL CALORE SPECIFICO A PRESSIONE COSTANTE (MOLARE):

$$\begin{aligned} c_p &= \frac{1}{n} \cdot \frac{d}{dT} (PdV + U(T)) = \\ &= \frac{1}{n} \cdot \frac{d}{dT} (nRdT + n \cdot c_v dT) = \\ &= \frac{1}{n} (nR + nc_v) = \\ &= R + c_v \end{aligned}$$

$$PV = nRT = \frac{2}{3} (\frac{1}{2} n \langle v^2 \rangle)$$

• TRASFORMAZIONE ISOERICA

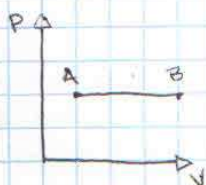


$$L = 0 \Rightarrow \Delta U = Q$$

EQUAZIONE DI STATO:

$$P = \frac{nR}{V} T$$

• TRASFORMAZIONE ISOBARA



EQUAZIONE DI STATO:

$$V = \frac{nR}{P} T$$

$$(*) dU(T) = n \cdot c_v \cdot dT$$

Questa espressione evidenzia il fatto che nei gas l'energia interna dipende dalla temperatura e non da pressione e volume. In altre parole, la variazione di energia non dipende dalla traiettoria nel piano di Clapeyron (vale a dire dalla trasformazione) ma da stato iniziale e stato finale. Infatti  $\Delta U$  è una funzione di stato.

(\*\*) In un gas perfetto, quindi monatomico, l'energia interna è ovviamente determinata dalla sola energia cinetica dei singoli atomi.

Se invece consideriamo un gas biatomico (es. azoto  $N_2$ ), ad aumento della temperatura, e quindi dell'energia interna, non corrisponde un esclusivo aumento dell'energia cinetica, ma anche di un'energia potenziale della molecola (immaginiamo i due atomi della molecola come uniti da una molla: aumenta anche la distanza tra i due atomi).

Quindi, in generale, nella realtà l'energia interna di un gas (biatomico o poliatomico) non è di solo tipo cinetico, ma anche di natura potenziale. (Un gas monatomico l'energia interna è solo di natura cinetica, ovvero:

$$\begin{aligned} dU(T) &= \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle, \quad PV = nRT = \frac{2}{3} (\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle) \\ \Rightarrow \frac{2}{3} dU(T) &= nRdT \Rightarrow dU(T) = \frac{3}{2} nRdT \Rightarrow \frac{dU(T)}{dT} = \frac{3}{2} nR \end{aligned}$$

TRASFORMAZIONE ISOTERMA



$Q=L$   $PV = \text{costante}$

SE IL SISTEMA FA LAVORO, DEVE ASSORBIRE CALORE.  
SE IL SISTEMA SUBISCE LAVORO (COMPRESSIONE), DEVE CEDERE CALORE.

$\Delta U = Q - L = 0$  (QUESTO PERCHÉ LA TEMPERATURA È COSTANTE)

$PdV + ncvdT = 0$

$P = \frac{nR}{V} T$

TRASFORMAZIONE ADIABATICA

$\frac{nR}{V} T dV + ncvdT = 0$

\*  $dU = dQ - dL$   
ESSENDO ADIABATICA,  
ABBIAMO  $dQ = 0$ :  
 $dU + dL = 0$

$\frac{R}{V} T dV = -cvdT$

CON  $dU = ncvdT$   
 $dL = PdV$

$R \frac{dV}{V} = -cv \frac{dT}{T}$

$\int R \frac{dV}{V} = \int -cv \frac{dT}{T}$

$R \ln V + cv \ln T = \text{costante}$

$cp = R + cv \Rightarrow R = cp - cv$

$(cp - cv) \ln V + cv \ln T = \text{costante}$

$\gamma = cp/cv$

$(\gamma cv - cv) \ln V + cv \ln T = \text{costante}$

$(\gamma - 1) \ln V + \ln T = \text{costante}$

$\ln V^{\gamma-1} + \ln T = \text{costante}$

$\ln (V^{\gamma-1} \cdot T) = \text{costante}$

$V^{\gamma-1} T = \text{costante}$

PARAMETRI DELLA

mo) e)

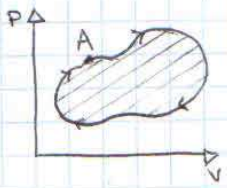
AS NON ARIA ANE (AZIONE) E

TERNA TICA

, AD , NON IA, MA ANO I A ANCHE

UN O, MA ENERGI

LE TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE POSSO RIPETERSI CICLICAMENTE, DANDO LUOGO AD UN CICLO TERMODINAMICO. PARTENDO DA UN STATO INIZIALE A IL CICLO TERMODINAMICO CONDUCE ALLO STESSO STATO A. DURANTE IL CICLO I PARAMETRI P, V E T CAMBIANO, DANDO LUOGO A LAVORO E CALORE.



L'AREA COMPRESA ALL'INTERNO DEL CICLO È IL LAVORO, CHE PUÒ ESSERE POSITIVO O NEGATIVO. SI TRATTA DEL LAVORO TOTALE COMPIUTO SUL SISTEMA O DAL SISTEMA (A SECONDA DEL FATTO CHE IL LAVORO È NEGATIVO O POSITIVO) NELL'INTERO CICLO. NEL VERSO CHE VA A DESTRA (AUMENTO DI VOLUME) IL LAVORO È NATURALMENTE POSITIVO: IL SISTEMA, AD ESEMPIO UN GAS PERFETTO, SI ESPANDE SPINGENDO UN PISTONE E COMPIENDO LAVORO. AL CONTRARIO, LA PARTE INFERIORE DELLA CURVA VEDE UNA DIMINUIZIONE DEL VOLUME, IL CHE DETERMINA UN LAVORO NEGATIVO.

IL LAVORO TOTALE È DUNQUE DATO DALLA DIFFERENZA FRA L'AREA SOTTESA (INTEGRALE DEFINITO) DELLA PRIMA CURVA (CORRISPONDENTE A LAVORO POSITIVO) E L'AREA SOTTESA (INTEGRALE DEFINITO) DELLA SECONDA CURVA (CORRISPONDENTE A LAVORO NEGATIVO). PERCIÒ IL LAVORO IN UN CICLO TERMODINAMICO PUÒ ESSERE SIA POSITIVO SIA NEGATIVO.

RAPPRESENTANDO IL FENOMENO CON DUE CURVE SUL PIANO DI LAPEYRON AFFERMIAMO INDIRETTAMENTE CHE LA TRASFORMAZIONE È QUASISTATICA. SE FOSSE ANCHE REVERSIBILE POTREI INVERTIRE LA TRASFORMAZIONE CON LA CONSEGUENZA È DI SEGNO OPPOSTO. DUNQUE, IL LAVORO FATTO PER UNITÀ DI CICLO È:

$$L = \oint P dV \rightarrow \text{INTEGRALE CURVILINEO: SI USA QUANDO BISOGNA INTEGRARE LUNGO UNA CURVA CHIUSA.}$$

UN ESEMPIO DI CICLO TERMODINAMICO È IL MOTORE A SCOPPIO, IN CUI LE FASI SI SUCCEDONO CICLICAMENTE (PER QUESTO IL FENOMENO È ANCHE DETTO CICLO A B). OLTRE AL LAVORO, IL MOTORE GENERA ANCHE CALORE (ALGEBRICAMENTE NEGATIVO POICHÈ VIENE CEDUTO). L'ENERGIA "DATA IN INPUT" AL MOTORE SONO BENZINA E ARIA, CHE COSTITUISCONO ENERGIA POTENZIALE CHIMICA.

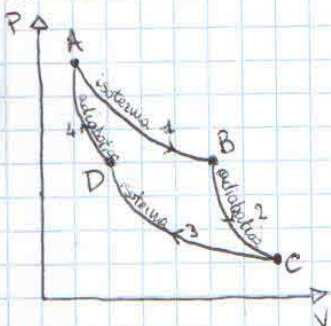
PER POTER CALCOLARE LA VARIAZIONE DI ENERGIA INTERNA NON POSSO FARE ESCLUSIVAMENTE USO DEL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA, SECONDO CUI  $\Delta U = Q - L = 0$ . INFATTI IN QUESTA ESPRESSIONE CI SI RIFERISCE A Q COME CALORE TOTALE. BISOGNA ESAMINARE OGNI FASE (=TRASFORMAZIONE TERMODINAMICA) CHE AVVIENE NEL CICLO, TENENDO IN CONSIDERAZIONE IL CALORE EMESSE ED IL CALORE ASSORBITO DISTINTAMENTE. IL CALORE EMESSE DAL SISTEMA, E QUINDI CEDUTO ALL'AMBIENTE ESTERIO, È ENERGIA PERSA DAL SISTEMA: VA QUINDI MINIMIZZATO. IN QUESTA DIREZIONE POSSIAMO DEFINIRE IL RENDIMENTO DELLA MACCHINA DEDICATA:

$$\eta = \frac{L}{Q_{\text{ass}}} \quad Q = Q_{\text{ass}} - Q_{\text{ced}}$$

↑                    ↑  
DEFINITI NON ALGEBRICAMENTE, MA DEFINITI POSITIVI

NEL CASO IN CUI  $Q_{\text{ced}} = 0$  IL CALORE VIENE SOLTANTO ASSORBITO: IN QUESTO MODO IL RENDIMENTO È MASSIMIZZATO. D'ALTRA PARTE, PIÙ UN MOTORE SI RISCALDA, MENO È EFFICIENTE. TUTTAVIA NON È POSSIBILE NELLA REALTÀ COSTRUIRE UN MOTORE  $Q_{\text{ced}} = 0$ . QUESTA È UNA CONSEGUENZA DIRETTA DEL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA.

CONSIDERIAMO ORA UN PARTICOLARE CICLO TERMICO: IL CICLO DI CARNOT. IN QUESTO CICLO SI ALTERNANO QUATTRO FASI, DI CUI DUE SONO TRASFORMAZIONI ISOTERME E LE RESTANTI DUE TRASFORMAZIONI ADIABATICHE. IPOTIZZIAMO INOLTRE CHE LE QUATTRO TRASFORMAZIONI SIANO REVERSIBILI (IL CHE, COME VEDREMO PROSSIMAMENTE, È IRREALIZZABILE).



**FASE 1: TRASFORMAZIONE ISOTERMA A-B**  
ESSENDO ISOTERMA, ABBIAMO CHE  $Q_{12} = L_{12} \Rightarrow \Delta U_{12} = 0$ . ESSENDO PRESSIONE E DIFFERENZA DI VOLUME POSITIVI, ANCHE IL LAVORO  $L_{12}$  È POSITIVO.  
 $Q_{12} = L_{12} > 0$ .  
ESSENDO  $Q_{12}$  POSITIVO, È CALORE ASSORBITO DAL SISTEMA. IL CALORE ASSORBITO PERMETTE DI

**FASE 2: TRASFORMAZIONE ADIABATICA B-C**  
IL GAS SI ESPANDE, MA NON C'È SCAMBIO DI CALORE. INOLTRE IL LAVORO È EFFETTIVAMENTE FATTO DAL SISTEMA, MA SUL SISTEMA. LA TEMPERATURA DEL SISTEMA, QUINDI, DIMINUISCE.  
 $-L_{23} = \Delta U_{23}$

**FASE 3: TRASFORMAZIONE ISOTERMA C→D**

A DIFFERENZA DELLA FASE 1, IL GAS VIENE ORA COMPRESSO

$$Q_{CD} = L_{CD} < 0 \Rightarrow \Delta U_{CD} = 0$$

IL LAVORO, COSÌ COME IL CALORE, HA VALORE NEGATIVO, SECONDO DEL FATTO CHE VIENE COMPIUTO LAVORO ~~POSITIVO~~ ~~SUL SISTEMA~~: IL GAS QUINDI SI COMPRIE.

MENTRE IN FASE 1 SI ASSORBE CALORE, IN FASE 3 LO SI CEDE. LA TEMPERATURA È COSTANTE POICHÉ È UNA TRASFORMAZIONE ISOTERMA.

**FASE 4: TRASFORMAZIONE ADIABATICA D→A**

IL GAS SI COMPRIE ANCORA, MA NON C'È SCAMBIO DI CALORE. IL LAVORO È NEGATIVO (EFFETTUATO SUL SISTEMA). LA TEMPERATURA DEL GAS AUMENTA.

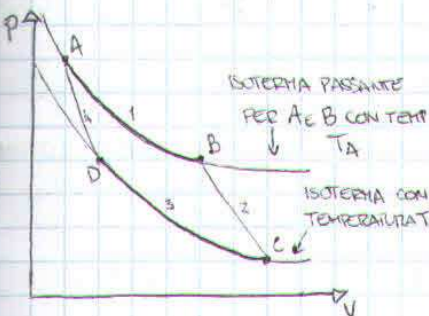
IL CICLO DI CARNOT È MOLTO IMPORTANTE POICHÉ QUANDO VARIA IL CALORE LA TEMPERATURA È COSTANTE, MENTRE QUANDO VARIA LA TEMPERATURA IL CALORE È COSTANTE. NEL CICLO DI CARNOT ABBIAMO DISACCOPLIATO Q E T. IN QUESTO MODO IL CICLO È PIÙ SEMPLICE DA TRATTARE. IL RENDIMENTO DELLA MACCHINA È:

$$\eta = \frac{L}{Q_{ASS}} = \frac{Q_{ASS} - Q_{CED}}{Q_{ASS}} = 1 - \frac{Q_{CED}}{Q_{ASS}}$$

$$L = Q_{ASS} - Q_{CED} \text{ PERCHÉ } \Delta U = Q + L = 0 \Rightarrow L = -Q, Q = Q_{ASS} - Q_{CED}$$

PER MIGLIORARE IL RENDIMENTO BISOGNEREBBE AVERE  $Q_{CED}/Q_{ASS} = 0$ , IL CHE NELLA REALTÀ È IMPOSSIBILE.

OSSERVANDO IL CICLO E CONSIDERANDO CHE ABBIAMO DUE FASI ISOTERME, ABBIAMO DUE TEMPERATURE,  $T_A$  E  $T_C$ , CHE IL SISTEMA ASSUME DURANTE IL CICLO NEI RISPETTIVI STATI A, B, C, D.



PER TROVARE UNA FORMULA PIÙ PRECISA DEL RENDIMENTO, CALCOLIAMO LAVORO E CALORE IN OGNI FASE.

**FASE 1:**

$$PV = nRT \Rightarrow P = \frac{nR}{V} T_A$$

$$L_{AB} = \int_A^B P dV = nRT_A \int_A^B \frac{dV}{V} = nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A}$$

POICHÉ È ISOTERMA,  $L_{AB} = Q_{AB}$ :

$$L_{AB} = Q_{AB} = nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A} \text{ SAPPIAMO CHE } V_B > V_A \Rightarrow L_{AB} = Q_{AB} > 0$$

**FASE 2:**

ESSENDO ADIABATICA,  $Q_{BC} = 0$

$$\Delta U_{BC} = Q_{BC} - L_{BC} = -L_{BC} = \frac{3}{2} nR(T_C - T_A) \Rightarrow L_{BC} = -\frac{3}{2} nR(T_C - T_A)$$

**FASE 3:**

SIMILMENTE ALLA FASE 1:

$$L_{CD} = \int_C^D P dV = nRT_C \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$\text{POICHÉ } V_C > V_D \Rightarrow \ln \frac{V_D}{V_C} < 0 \Rightarrow L_{CD} = Q_{CD} < 0$$

**FASE 4:**

SIMILMENTE ALLA FASE 2:

$$-L_{DA} = \Delta U_{DA} = \frac{3}{2} nR(T_A - T_C) \Rightarrow L_{DA} = -\frac{3}{2} nR(T_A - T_C) = \frac{3}{2} nR(T_C - T_A)$$

IL LAVORO TOTALE DEL CICLO INTERO È  $L_T = L_{AB} + L_{BC} + L_{CD} + L_{DA}$

$$L_T = nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A} - \frac{3}{2} nR(T_C - T_A) + nRT_C \ln \frac{V_D}{V_C} + \frac{3}{2} nR(T_C - T_A) = nRT_A \ln \frac{V_B}{V_A} + nRT_C \ln \frac{V_D}{V_C}$$

