

TERMODINAMICA

Pressione:

La pressione è una grandezza scalare. Pressione = Forza/Superficie $[N / m^2]$. In condizioni di equilibrio meccanico, la pressione deve essere uguale ovunque. (esempio: pentola a pressione, puntina da disegno, etc etc). Questo si traduce nel fatto che se un corpo ha due superfici, una grande ed una piccola, e si trova in equilibrio, affinché le pressioni siano uguali le forze che vengono esercitate dalle (o sulle) superfici possono essere notevolmente diverse. N.B.:

Legge di Stevino: un fluido in equilibrio meccanico differenze di pressione all'interno in base alla quota di misurazione:

$$\Delta P = \rho_m * h * g$$

dove h è la distanza tra le due misurazioni. Questa legge è applicabile sempre, in quanto tiene conto della F_p del fluido, ma per degli h "ragionevoli" (piccoli) si può supporre la pressione del fluido costante ad ogni quota.

Principio dei vasi comunicanti: recipienti di qualunque forma, collegati e contenenti un fluido, il fluido si stabilizzerà sulle superfici libere dei recipienti sempre alla stessa quota, a patto che vi sia una P esterna uguale ed uniforme su ciascuna superficie libera. Questo perchè si deve avere un equilibrio tra le pressioni agenti sulle varie superfici.

Forza di Archimede: un corpo immerso in un fluido riceve una "spinta" (forza) verso l'alto pari alla F_p del volume del fluido spostato. E' dovuta anch'essa ad un equilibrio tra pressioni sulle diverse facce.

LAVORO DELLE FORZE DI PRESSIONE: il lavoro della pressione è esprimibile come:

$$L = \int P * dV$$

dove gli **estremi d'integrazione** sono V_0 e V_1 . Attenzione: questo lavoro è quello **COMPIUTO** dal gas sull'esterno, ed è **positivo se** il gas aumenta il proprio volume.

Quantità di materia:

Mole: una mole mi indica la cifra di $6.022 * 10^{23}$ particelle (N_{av}).

Una mole di qualche sostanza pesa (in grammi!) quanto il valore della sua Massa Atomica (MA) o Massa Molecolare (MM). Quindi:

$$\text{Numero di moli} = \text{Grammi/Massa Atomica}$$

Temperatura:

Dilatazione termica: ogni corpo dotato di volume proprio, al variare della temperatura, varia anche il volume (non necessariamente nello stesso senso). Vi sono formule diversificate per le varie dilatazioni (lineare, superficiale, volumica), tutte correlate tra di loro (utilizzando approssimazioni ragionevoli).

$$l(t) = l_0 * (1 + \lambda * (T - T_0))$$

$$s(t) = s_0 * (1 + 2\lambda * (T - T_0))$$

$$v(t) = v_0 * (1 + 3\lambda * (T - T_0))$$

Queste relazioni non si applicano ad i gas, per i quali esiste una legge che ne descrive il comportamento nei casi di trasformazioni **reversibili (cioè che possono procedere in senso inverso, quindi NON VIOLENTO (tralasciando la nozione di reversibilità dal punto di vista entropico))** di gas perfetti (~ gas nobili ~ aria ~ quasi tutti i gas):

$$P*V = n*R*T$$

Le accoppiate di unità di misura (ed i relativi valori di R) utilizzabili per questa formula sono rispettivamente:

- atmosfere, litri, moli, 0.082, kelvin
- pascal, metri cubi, moli, 8.314, kelvin

Il valore di n*R è scrivibile come n*(N_{av} * k_b), dove k_b è la costante di Boltzmann e vale 1.38*10⁻²³ J/K.

Energia interna di un sistema:

La relazione tra energia interna (ΔU) di un sistema e la sua temperatura T è generalmente indicata nella forma

$$\Delta U = C * \Delta T$$

dove C è la capacità termica della sostanza in oggetto, ed è caratteristica per ogni sostanza.

La capacità termica dipende dalla quantità di materiale considerato e dal "tipo" di sistema (fase, materiale..) considerato.

Nel caso di gas perfetti, la capacità termica dipende unicamente dai *gradi di libertà* delle particelle che compongono il gas. In particolare: (R = 8.314 J/(K*mol))

$$\text{Gas monoatomico: } \Delta U = n * (3/2) * R * \Delta T$$

$$\text{Gas bi-atomico: } \Delta U = n * (5/2) * R * \Delta T$$

$$\text{Gas generico: } \Delta U = n * (\text{numero di gradi di libertà}/2) * R * \Delta T$$

Queste relazioni sono **indipendenti** dal gas considerato e dalla trasformazione eseguita dal gas.

Primo principio e principio Zero della Termodinamica:

Principio Zero: se due corpi vengono messi a contatto l'un l'altro, e isolati da tutto il resto, si osserverà uno scambio di calore dal corpo più "caldo" a quello più "freddo" fino all'equilibrio termico

Primo principio della Termodinamica:

Definito Q come calore, cioè la quantità di energia termica che un corpo scambia con un altro, si ha la relazione:

$$Q = L + \Delta U$$

Quest'equazione risulta vera **solo ed unicamente** se vengono trascurati tutti gli effetti dissipativi. Il calore è *positivo* se assorbito dal corpo (quindi "impresso" nel corpo), mentre negativo se *ceduto* dal corpo (quindi "espulso" dal corpo).

Sono implicati anche gli scambi di calore dovuti alle transizioni di fase (calore latente).

IMPORTANTE: per quanto detto sopra di Pressione e Energia interna, si ha che se una trasformazione avviene:

- a Volume costante: $Q = \Delta U$

- a Temperatura costante: $Q = L$

Queste relazioni sono **sempre** valide, a prescindere dalla natura del corpo.

Le trasformazioni a volume costante sono ad esempio tutte le trasformazioni che coinvolgono liquidi, solidi (dilatazioni termiche molto piccole) e gas contenuti in recipienti a volume costante.

Le trasformazioni a temperatura costante NON implicano che non vi siano scambi di Q.

Trasformazioni REVERSIBILI di Gas Perfetti:

Premesse:

Stato iniziale = 0, Stato finale = 1

$c_v = (\text{numero di gradi di libertà}/2) * R$

$c_p = R + c_v$

Isocore (volume costante):

$$P_1 / T_1 = P_2 / T_2$$

$$L = 0$$

$$\Delta S = n * c_v * \ln (T_1 / T_0) = \int (n * c_v) / T * dT \quad (\text{tra } T_1 \text{ e } T_0)$$

$$\Delta U = n * c_v * (T_1 - T_0)$$

$$Q = \Delta U$$

Isobare (pressione costante):

$$V_1 / T_1 = V_2 / T_2$$

$$L = P_1 * (V_2 - V_1)$$

$$\Delta S = n * c_p * \ln (T_1 / T_0) = \int (n * c_p) / T * dT \quad (\text{tra } T_1 \text{ e } T_0)$$

$$\Delta U = n * c_v * (T_1 - T_0)$$

$$Q = n * c_p * (T_1 - T_0)$$

Isoterme (temperatura costante):

$$P_1 * V_1 = P_2 * V_2$$

$$L = n * R * T * \ln (V_2 / V_1)$$

$$\Delta S = n * R * \ln (V_1 / V_0)$$

$$\Delta U = 0$$

$$Q = L$$

Adiabatiche (isoentropiche):

$$P_1 * (V_1)^\gamma = P_2 * (V_2)^\gamma$$

$$L = n * R * T * \ln (V_2 / V_1)$$

$$\Delta S = 0$$

$$((T_1)^\gamma) * (P_1^{1-\gamma}) = ((T_0)^\gamma) * (P_0^{1-\gamma})$$

$$\Delta U = n * c_v * (T_1 - T_0)$$

$$Q = 0$$

$$\gamma = c_p / c_v$$

Calori Specifici:

Definizione: calore necessario ad innalzare di un grado Kelvin (o centigrado) la temperatura di un kg di una sostanza.

$$c = Q / (m * \Delta T) \quad [J / (kg * K)]$$

Trattando con i gas, a volte è comodo esprimere il tutto anzichè in funzione della massa in funzione delle moli:

$$c = Q / (n * \Delta T) \quad [J / (mol * K)]$$

Occorre sempre ricordare (specialmente nel caso di solidi e liquidi) la prima legge della termodinamica, che ci dice che per un solido od un liquido $L \sim 0$, quindi $Q \sim \Delta U$.

Sempre nel caso di solidi e liquidi (per i gas è più comodo ragionare in moli che in kg) esiste una relazione tra calore specifico e capacità termica:

$$c = C / m$$

Nel caso di gas, si può ricorrere (data la loro natura volubile) a calori specifici molari a pressione e volume costante (*casi con c_p e c_v , vedi formule per trasformazione*).

C_p è sempre maggiore di c_v perchè per mantenere una trasformazione a temperatura costante non tutto il calore viene trasformato in aumento di energia interna, ma una parte viene spesa per produrre lavoro (e mantenere quindi costante la P).

Il calore specifico è un indicatore della quantità di calore che un sistema riesce ad immagazzinare: più è alto, più calore può accumulare (a parità di "quantità di sostanza").

Equilibri Termici e Termostati:

Se un sistema è **isolato**, la sommatoria dei calori scambiati è 0, **sempre**:

$$\sum_i Q_i = 0$$

Se inoltre nel caso in questione è possibile trascurare gli effetti dovuti al lavoro meccanico, come nel caso di solidi e liquidi (NON di gas!), dato che $L \sim 0$, possiamo scrivere

$$\sum_i U_i = 0$$

Questa seconda equazione è valida (per approssimazione, quasi mai completamente) solo se consideriamo trasformazioni di solidi e liquidi con capacità termica costante, quindi che non coinvolgono *transizioni di fase*.

E' opportuno ricordare che $\Delta U = C * \Delta T$.

Trattando di solidi e liquidi (perchè hanno capacità termiche notevolmente superiori e differenziate rispetto ai gas, che dipendono esclusivamente dai gradi di libertà e sono molto piccole se confrontate), se due corpi con capacità termiche **notevolmente** differenti vengono messi a contatto, il corpo con capacità termica più alta può essere approssimato ad un *termostato*, in quanto fornisce calore all'altro corpo senza diminuire significativamente di temperatura, ma portandolo quasi alla sua temperatura. **Ovviamente questa approssimazione dipende da numerosi parametri, primo tra tutti l'effettiva quantità di calore immagazzinata dallo *pseudotermostato***, ma è un'approssimazione che può tornare utile.

Calore nelle Transizioni di Fase:

Se un corpo cambia la sua temperatura, è possibile che interceda in una *transizione di fase*, cioè un cambiamento dello stato d'aggregazione. Questo passaggio di fase, però, richiede energia (*e condizioni di pressione e temperatura appropriate, ndr*) e nello specifico, calore.

Quando un sistema effettua una transizione di fase, **la temperatura rimane costante**, e l'energia richiesta è esprimibile come

$$\Delta E = m * \lambda$$

dove λ è un coefficiente caratteristico della sostanza e della transizione di fase (si hanno λ diversi per la stessa sostanza in base alla transizione).

E' necessario tenere di conto di questa energia nel primo principio della termodinamica.

Per verificare se un corpo effettua una transizione di fase, è necessario scomporre la trasformazione in più parti:

1_ Raggiungimento del corpo delle condizioni per la transizione di fase: un corpo acquista (o cede) calore fino al raggiungimento delle condizioni richieste.

2_ Energia di transizione: una volta raggiunta la T di transizione nel caso specifico, se il corpo assorbe (cede) una quantità di calore pari o superiore all'E di transizione, esso cambia di fase.

3_ Scambi di calore per il raggiungimento dell'equilibrio termico.

ΔE è anche chiamato *Calore specifico Latente*.

Trasformazioni Cicliche dei Gas e Secondo principio della Termodinamica:

Un gas può essere sottoposto a diversi tipi di trasformazioni, generalmente in una successione in cui condizioni iniziali e finali coincidono. Se queste trasformazioni si ripetono nel tempo, si parla allora di *Trasformazioni Cicliche*, e vengono rappresentate nel piano V*P da una *curva chiusa* (il minimo numero di trasformazioni è 3). Le trasformazioni cicliche vengono eseguite da *macchine termiche* (produzione di lavoro meccanico dal calore) o *frigorifere* (assorbimento di calore grazie al lavoro meccanico).

La differenziazione tra macchine termiche e macchine frigorifere nel piano V*P si esprime nel senso di percorrenza del ciclo, che deve essere sempre esplicitato.

Se condizioni iniziali e finali coincidono, è palese che $\Delta U = 0$ sul ciclo nel complessivo, pertanto tutto il calore scambiato dal gas è convertito in lavoro (primo principio della termodinamica).

$$\sum_i Q_i = \sum_i L_i$$

Tuttavia il calore non può essere mai convertito completamente in lavoro; questo perchè esiste il **secondo principio della termodinamica**, che asserisce che la **conversione di energia da una forma all'altra richiede un dispendio di energia**. Quindi non è **mai** possibile trasformare completamente tutto il calore scambiato in lavoro, perchè se ne spende una parte per convertirlo in lavoro.

Matematicamente si può scrivere come:

$$Q_{\text{assorbito}} + Q_{\text{ceduto}} = \sum_i L_i$$

In sostanza, il secondo principio mi dice che **Q_{ceduto} non può essere 0**.

Questo di fatto nega la possibilità che esista la *macchina perfetta*, cioè che trasformi tutto il calore scambiato in

lavoro (N.B.: però è possibile trasformare tutto il lavoro in calore!)

A questo punto, è possibile allora immettere una nuova grandezza che mi esprime l'**efficienza** di una macchina, cioè la reale capacità di un ciclo di trasformare calore in lavoro. L'efficienza η è *sempre positiva*, e comunque deve essere differenziata tra macchine termiche e frigorifere, data la loro opposta natura funzionale.

1) *Macchine Termiche:* $\eta = L_{tot} / Q_{ass} = (Q_{ass} + Q_{ced}) / Q_{ass} = 1 + (Q_{ced} / Q_{ass})$

2) *Macchine Frigorifere:* $\eta = Q_{ass} / L_{tot} = Q_{ass} / (Q_{ced} + Q_{ass})$

3) *Macchine Frigorifere:* $\eta = Q_{ced} / L_{tot}$
(intese come **fonte** di calore)

Lavorare con macchine frigorifere intese come fonte di calore equivale a considerare la macchina frigorifera come una macchina termica, di cui però dobbiamo esprimere diversamente l'efficienza. Quindi il lavoro totale si intende quello **eseguito** dalla macchina (infatti nelle macchine frigorifere, il Q_{ced} e il L_{tot} *eseguito* sono *negativi*, e l'efficienza risulta positiva) (caso 1) e 3)).

Se invece consideriamo una macchina frigorifera in senso stretto, il lavoro da considerare è quello **necessario** a far lavorare la macchina. In questo caso, Q_{ass} e L_{tot} sono *positivi*, e l'efficienza risulta positiva (caso 2)).

Per il caso 1) si ha che la macchina perfetta avrebbe efficienza unitaria, mentre per i casi 2) e 3) il frigorifero perfetto avrebbe efficienza infinita.

Macchina di Carnot: una macchina di Carnot è una qualunque macchina che esegue un ciclo di Carnot, cioè un ciclo costituito in sequenza da un'espansione isoterma, un'espansione adiabatica, una compressione isoterma e una compressione adiabatica. La macchina di Carnot costituisce la macchina con l'**efficienza più alta possibile** per una qualunque macchina che lavori tra quelle due temperature.

Efficienze:

Macchina di Carnot: $\eta = 1 - (T_{bassa} / T_{alta})$

Frigorifero di Carnot: $\eta = T_{bassa} / (T_{alta} - T_{bassa})$

Frigorifero di Carnot: $\eta = T_{alta} / (T_{alta} - T_{bassa})$
(inteso come fonte di calore)

Entropia ed Integrale di Clausius:

L'entropia è una funzione di stato che ci indica il *grado di disordine* di un sistema. Ne esistono varie definizioni, tra cui la più formale è

$$S = k_b * \ln(w)$$

dove w è il numero di configurazioni possibili del microstato che mi rappresentano il macrostato.

In termodinamica, per i cicli di trasformazioni, è più opportuno definire però la *variazione* di entropia come un'integrale di Clausius (integrale di linea):

$$\Delta S = \int (1/T) * dQ$$

i cui estremi d'integrazione sono 1 e 2, cioè stato iniziale e stato finale. Da questo integrale possibile ricavare le variazioni d'entropia per le trasformazioni in oggetto. Notare bene che ΔS per le trasformazioni irreversibili è sempre maggiore di una qualsiasi trasformazione reversibile tra gli stessi stati iniziali e finali.

N.B.: ΔS è **sempre** maggiore o uguale di 0!

Per calcolare la ΔS tra due stati qualunque, in quanto *funzione di stato*, è la stessa ottenibile ad esempio dalla successione di un'isoterma e un'isobara che conduce allo stesso stato finale partendo dallo stesso stato iniziale.

TIP: un sistema isolato non cambia mai l'entropia dell'Universo, mentre può cambiare la sua entropia interna.

Una trasformazione si dice **reversibile** se non vi è aumento di entropia, altrimenti è **irreversibile** (con delle approssimazioni, in quando *non esistono* nella realtà delle trasformazioni puramente reversibili).