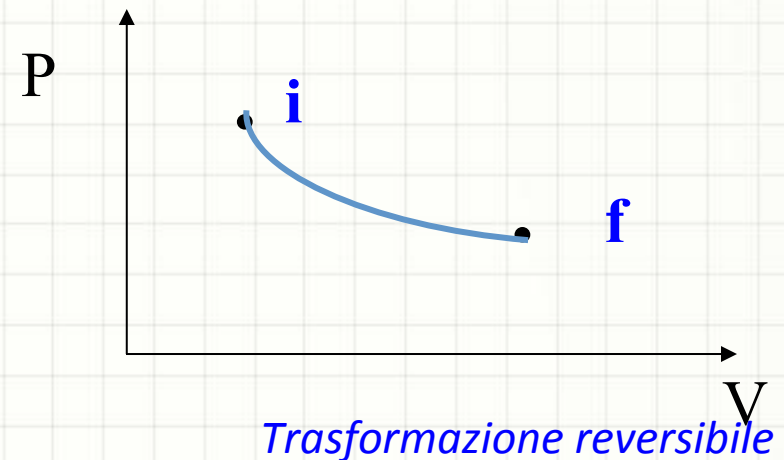
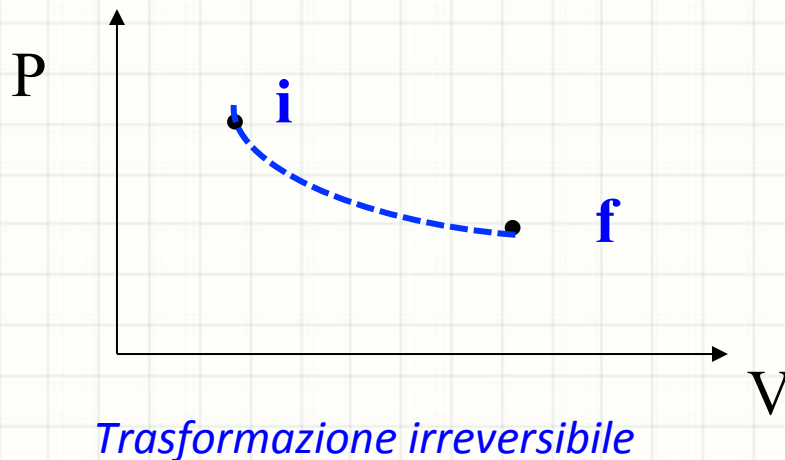


# **GAS IDEALI E MACCHINE TERMICHE**

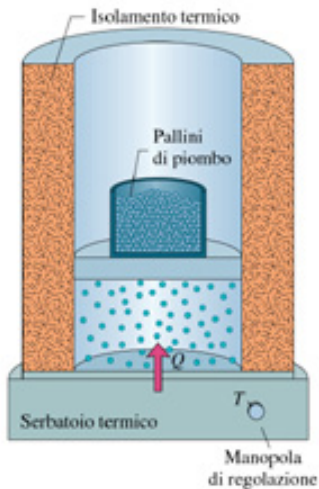


# Proprietà dei gas

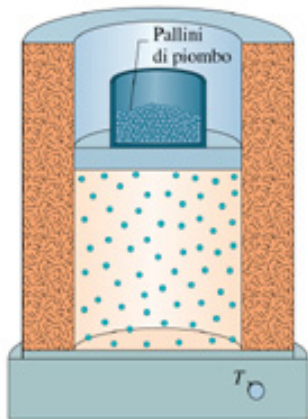
1. Non hanno forma né volume proprio
2. Sono facilmente comprimibili
3. Le variabili termodinamiche più appropriate a descrivere lo stato termodinamico e le loro trasformazioni sono: la **pressione  $P$** , **temperatura  $T$**  ed il **volume  $V$**  (correlata da una equazione di stato).
4. I gas tendono ad uno stesso comportamento quanto più la pressione è bassa e la temperatura è alta rispetto a quella di condensazione: **gas perfetti**



# Legge delle isoterme di Boyle



(a) Stato iniziale -i-



(b) Stato finale -f-

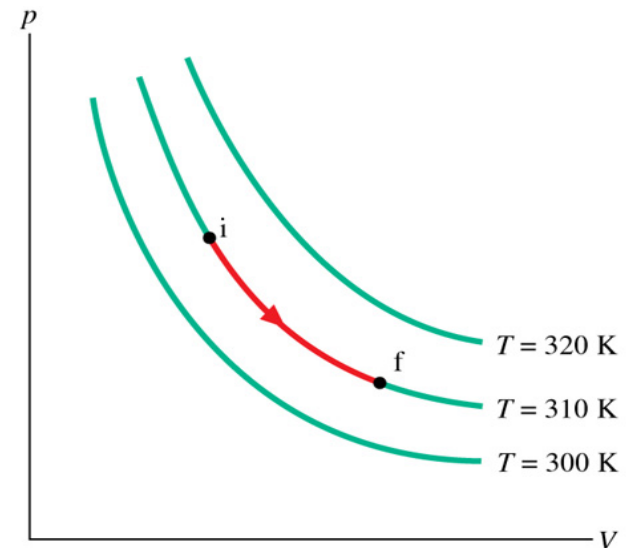
$$T = \text{costante}$$



$$pV = \text{costante}$$



$$p_i V_i = p_f V_f$$



# Legge isobare di Volta-Gay Lussac

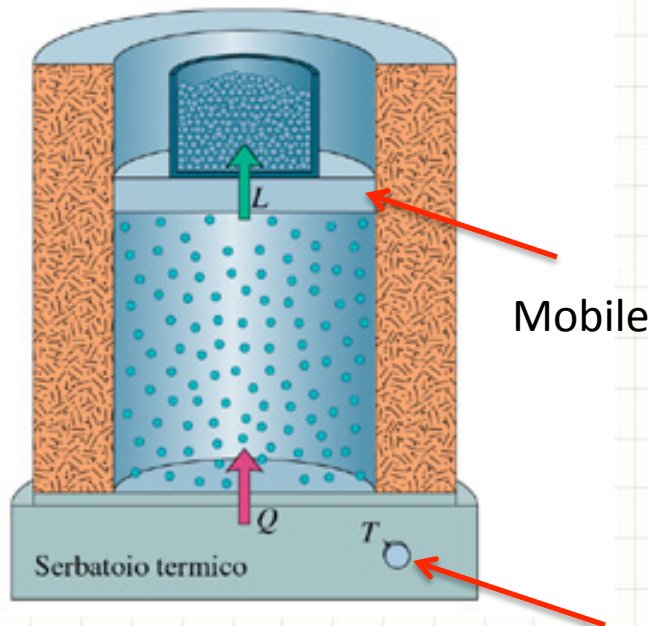


$$P = \text{costante}$$

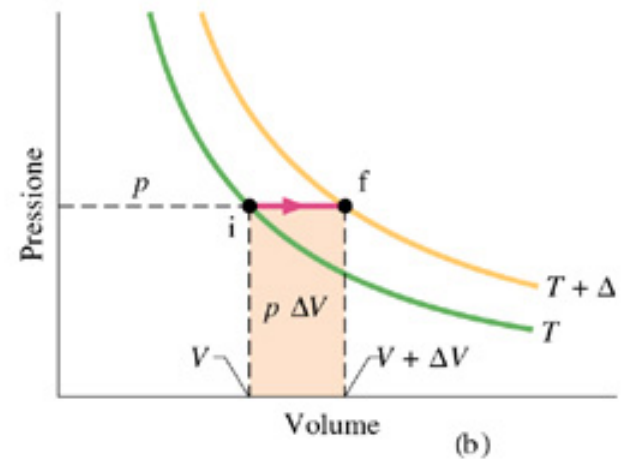


$$V_f = V_i \alpha T$$

Dove  $\alpha$  è il **coefficiente di dilatazione termica**



Manopola di regolazione



Affinché la trasformazione sia reversibile: vario la manopola di quantità infinitesime  $dT$ .

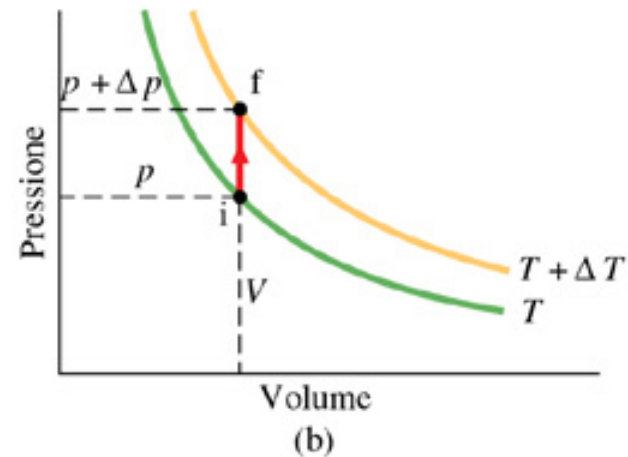
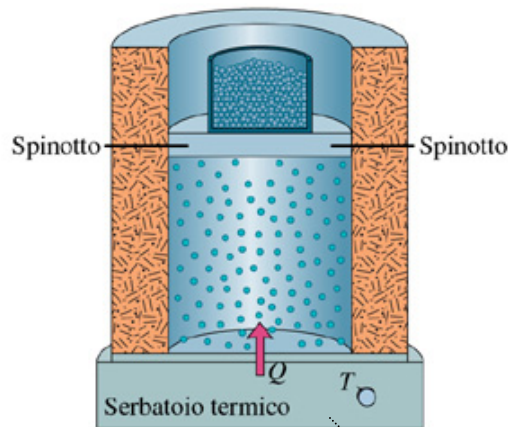
# Legge isocore di Volta-Gay Lussac

$$V = \text{costante}$$



$$P_f = P_i \alpha T$$

Dove  $\alpha$  è il **coefficiente di dilatazione termica**



Affinché la trasformazione sia reversibile: vario la manopola di quantità infinitesime  $dT$ .





# Legge di Avogadro

*Legge di Avogadro:* volumi uguali di gas, nelle stesse condizioni di pressione e temperatura, contengono lo stesso numero di molecole.

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ molecole/mole}$$

## ➤ La mole

- Una mole di  $^{12}\text{C}$  ha la massa di 12 g
- contiene tante entità elementari quanti sono gli atomi contenuti in 12 gr dell'isotopo  $^{12}\text{C}$ , ossia  $6.022 \cdot 10^{23}$  entità elementari.
- 1 mole di  $\text{O}^2$  contiene  $N_A$  molecole di  $\text{O}^2$ .
- **Numero di moli n:** rapporto fra la massa espressa in grammi e la massa molecolare.
- 1 mole di qualsiasi sostanza (che contiene  $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$  molecole, Numero di Avogadro) occupa lo stesso **volume molare:**

$$V_m = 14.14 \text{ litri a } T=273.15\text{K e } P=1\text{Atm}$$

# Equazione di stato dei gas perfetti



$$V_0 \text{ costante } P_T = P_0 \alpha T \quad \rightarrow$$

$$\begin{aligned} n \text{ moli, } P_0 &= 1 \text{ atm,} \\ T_0 &= 273.15 \text{ K, } V_0 = nV_m \end{aligned}$$

$$V_0 P_T = V_0 P_0 \alpha T = P_0 V_T \quad \rightarrow$$

$$V_0 P_T = P_0 V_T = PV$$

$P_T$  cost.

$$V_T = \alpha T V_0$$

$P$  e  $V$  le coord. in un generico stato di equil. a Temp.  $T$

$$PV = V_0 P_0 \alpha T = n V_m P_0 \alpha T \quad \rightarrow$$

$$PV = nRT$$

$$P_0 \alpha V_m = R = 8.314 \frac{\text{joule}}{\text{mole} \cdot \text{K}}$$

**R: costante universale dei gas**

**Equazione di stato dei gas perfetti**

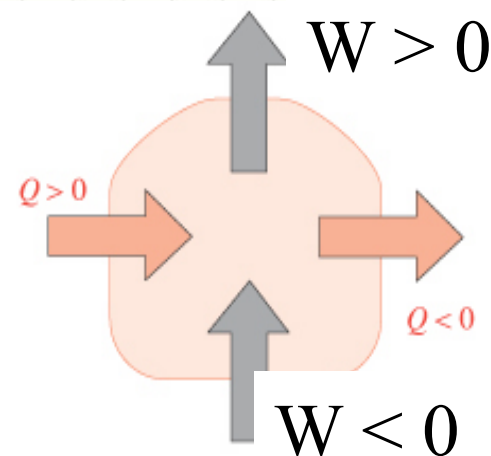
# Lavoro termodinamico

**Il calore** → energia che viene scambiata tra un sistema ed il suo ambiente a causa di una differenza di temperatura.

**Lavoro** → energia scambiata tra un sistema ed il suo ambiente attraverso meccanismi indipendenti dalla differenza di temperatura.

$$W = \int_A^B \vec{F} \cdot d\vec{l}$$

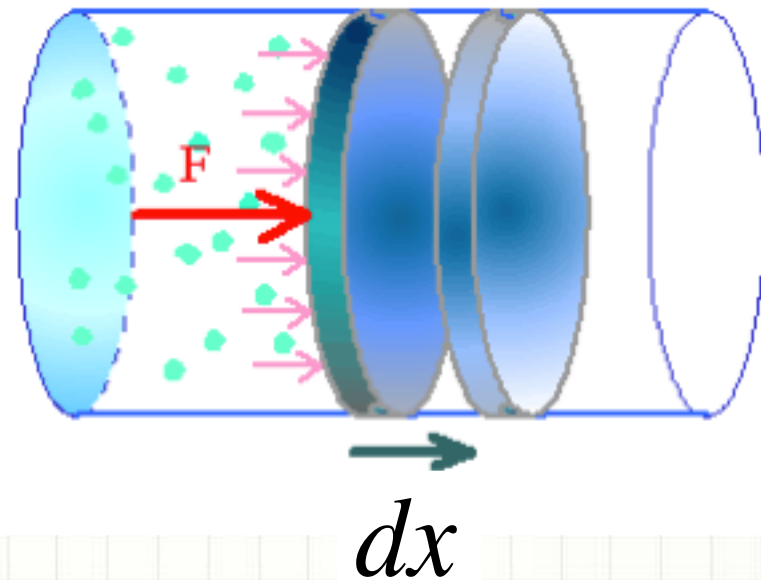
Il lavoro compiuto dal sistema deve essere associato al moto di una qualche sua parte nell'ambiente.





# Lavoro termodinamico

Calcoliamo il lavoro compiuto su una **parete mobile dalla forza dovuta alla pressione di un fluido.**

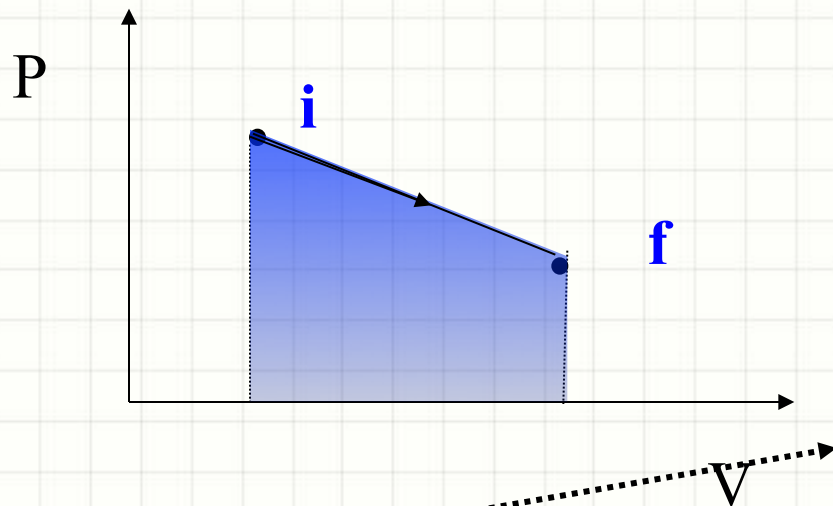


$$dW = Fdx = pAdx = pdV$$

Espansione  $dW > 0$

Compressione  $dW < 0$

# Lavoro termodinamico



$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

$W$  area sottesa dalla curva  $i \rightarrow f > 0$

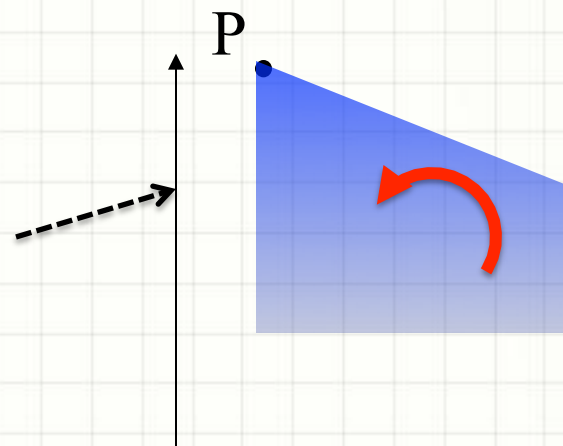
$W$  area sottesa dalla curva  $f \rightarrow i < 0$

➤ *significato geometrico del lavoro.*

➤ **il lavoro dipende dalla trasformazione da  $i \rightarrow f$**

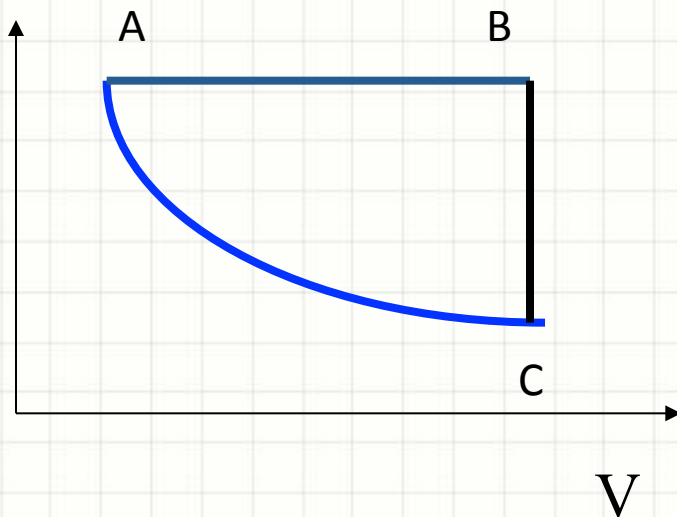
➤ La forza di superficie non è conservativa

➤ **Trasformazione ciclica:** il lavoro è pari all'area racchiusa. Positivo se il ciclo è percorso in senso orario, viceversa negativo.



# Il Lavoro dei gas ideali

P

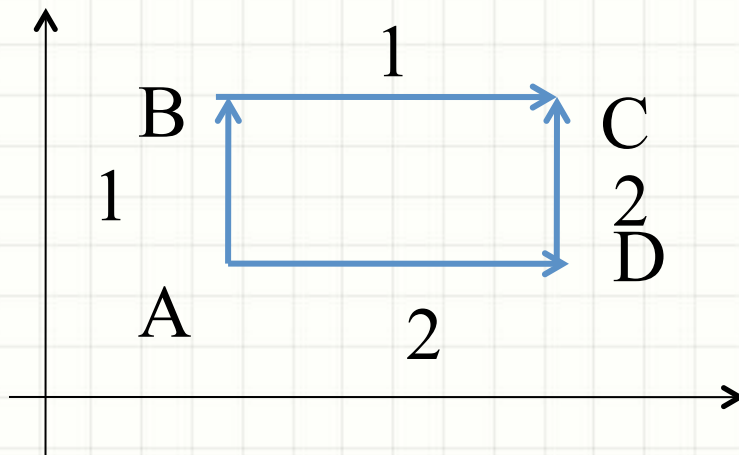


$$V \text{ cost. } W = \int_{V_C}^{V_B} p dV = 0$$

$$p \text{ cost. } W = \int_{V_A}^{V_B} p dV = p \int_{V_A}^{V_B} dV = p(V_B - V_A)$$

$$T \text{ cost. } W = \int_{V_C}^{V_A} p dV = \int_{V_C}^{V_A} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_A}{V_C}$$

# Lavoro termodinamico



$$W_1 = W_{AB} + W_{BC}$$

$$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = 0$$

$$W_{BC} = \int_{V_B}^{V_C} p_B dV = p_B (V_C - V_B)$$

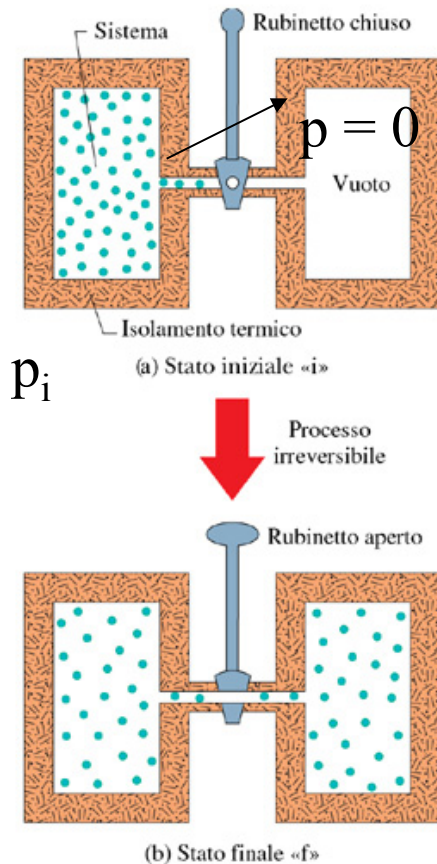


$$W_2 = W_{AD} + W_{DC}$$

$$W_{AD} = \int_{V_A}^{V_D} p_A dV = p_A (V_D - V_A)$$

$$W_{DC} = \int_{V_D}^{V_C} p dV = 0$$

# L'energia interna del gas perfetto (esperienza di Joule)



$$W = p_e \Delta V = 0$$

Pareti  
rigide

Sperimentalmente: T costante

$$Q = C \Delta T = 0$$

$$\Delta U = Q - W = 0$$

Espansione a  $V_i \rightarrow V_f$  T costante

$$U(V_i, T) = U(V_f, T) \quad \forall V_i \text{ e } V_f$$

$U(V, T)$  funzione di stato



$$U = U(T)$$





# Calori specifici molari

Per un gas ideale il calore specifico o il calore molare dipende dal modo in cui il calore è scambiato, per una trasformazione infinitesima **isocora o isobara**:

*Calore specifico a volume costante*

$$c_V = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \Big|_{V=\text{cost}}$$

*Calore molare a volume costante*

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} \Big|_{V=\text{cost}}$$

*Calore specifico a pressione costante*

$$c_P = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \Big|_{P=\text{cost}}$$

*Calore molare a pressione costante*

$$C_P = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} \Big|_{P=\text{cost}}$$

# Calori specifici molari



Se  $c_p$  e  $c_v$  sono costanti

$$Q_V = nc_v \Delta T$$

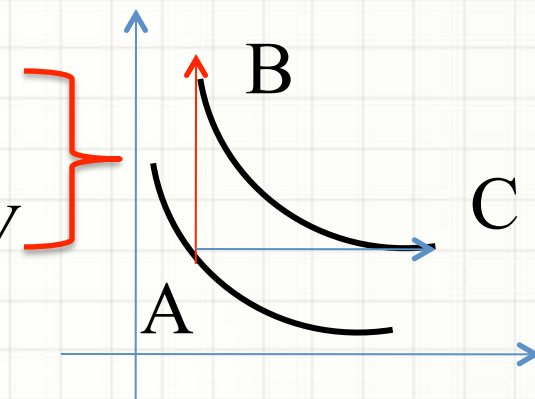
$$Q_P = nc_p \Delta T$$

$$Q - W = \Delta U$$

Ossia i calori scambiati dipendono solo dalla variazione di temperatura. Consideriamo due trasformazioni, cui corrisponda la stessa  $\Delta T$ :

$$AB: Q_V = nc_v \Delta T = \Delta U$$

$$AC: \Delta U = Q_P - W \rightarrow Q_P = \Delta U + W$$



$\Delta V > 0$  è il gas che tende a fare un  $W > 0$

Il calore che bisogna cedere a una mole di gas ideale per far aumentare la sua temperatura di 1 K è maggiore a pressione costante che a volume, perchè a pressione costante il gas compie anche un lavoro.


# Relazione di Mayer

Consideriamo ancora le trasformazioni

$$nc_V \Delta T = nc_P \Delta T - W \Rightarrow$$

$$nc_V \Delta T = nc_P \Delta T - p \Delta V \Rightarrow$$

$$nc_V \Delta T = nc_P \Delta T - nR \Delta T$$


$$pV = nRT \quad \Rightarrow \quad pdV + \cancel{Vdp} = nRdT$$

Per P costante  $\rightarrow dp = 0$

$$\Rightarrow pdV = nRdT$$

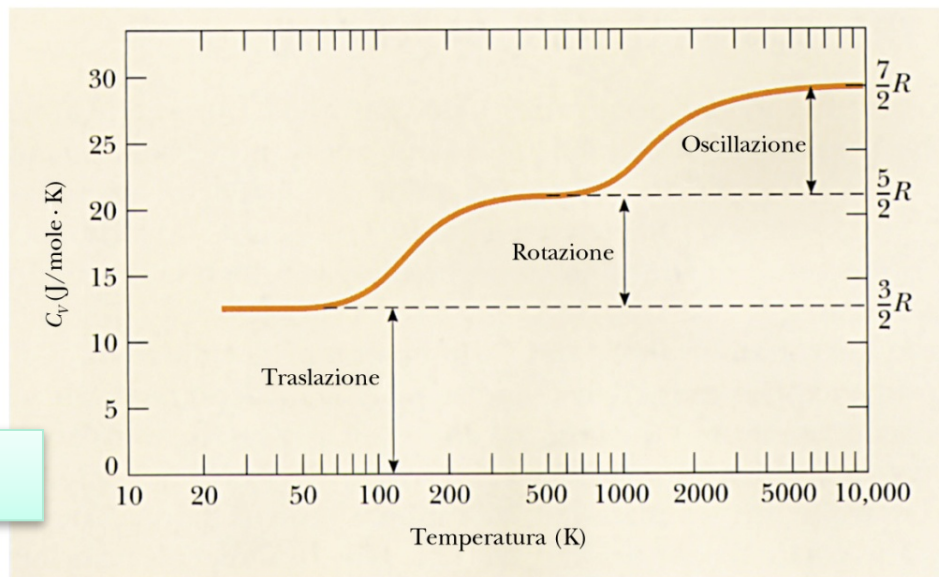
$$c_p - c_V = R$$

# Relazione di Mayer

$$c_p - c_v = R$$

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

Rapporto dei calori specifici



*Per una gas ideale  $c_v$  che  $c_p$  dipendono solo da  $T$*

**Gas monoatomici**  $C_V = \frac{3}{2}R \Rightarrow C_P = \frac{5}{2}R \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = \frac{5}{3} = 1.6$

**Gas biatomici**  $C_V = \frac{5}{2}R \Rightarrow C_P = \frac{7}{2}R \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = \frac{7}{5} = 1.4$



# Riassumiamo

- I Principio termodinamica

$$\Delta U = Q - W$$

- per qualsiasi trasformazione

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

- V cost.

$$Q_V = nc_V \Delta T$$

- P cost.

$$Q_P = nc_p \Delta T$$

- equazione di stato

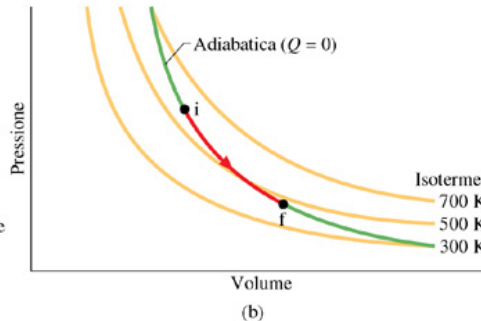
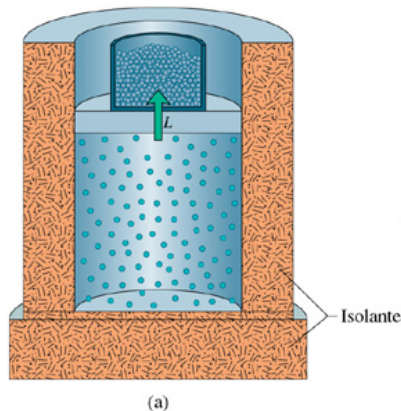
$$pV = nRT$$

- Relazioni di Mayer

$$c_p - c_V = R$$



# Studio di trasformazioni: adiabatica



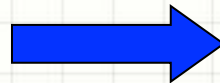
$$Q = 0 \quad -W = \Delta U$$

*Espansione:  $W > 0$  e  $\Delta U < 0$  il gas si raffredda.*

*Compressione  $W < 0$  e  $\Delta U > 0$  il gas si riscalda.*

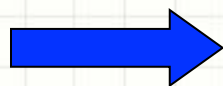
**Reverisibile**

$$dU = nc_V dT$$

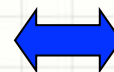


$$-pdV = nc_V dT$$

$$dW = pdV$$



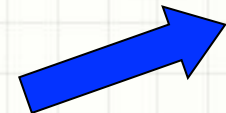
$$pdV + Vdp = nRdT$$



$$-nc_V dT + Vdp = nRdT \Rightarrow$$

$$Vdp = nRdT + nc_V dT = ndT(R + c_V) = nc_P dT$$

$$Vdp = nc_P dT$$

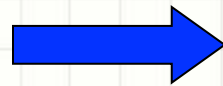


# Studio di trasformazioni: adiabatica



$$pdV = -nc_V dT$$

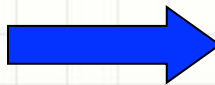
$$Vdp = nc_P dT$$



$$\frac{Vdp}{pdV} = -\frac{c_P}{c_V} = -\gamma$$

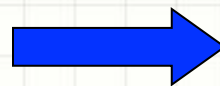


$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}$$



$$\int_{p_i}^{p_f} \frac{dp}{p} = -\gamma \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

$$\ln \frac{p_f}{p_i} = -\gamma \ln \frac{V_f}{V_i}$$

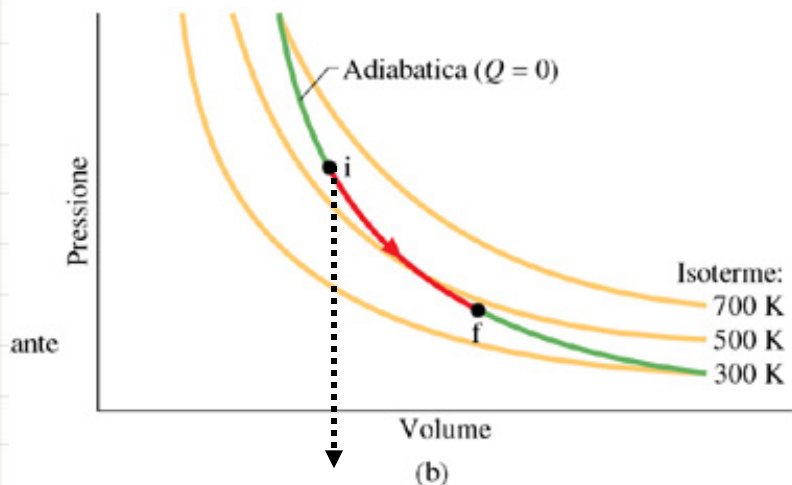


$$p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma$$

$$pV^\gamma = \text{cost}$$



# Pendenza della adiabatica e isoterma



isoterma

$$PV = P_o V_o$$

$$P = \frac{P_o V_o}{V}$$

adiabatica

$$PV^\gamma = P_o V_o^\gamma$$

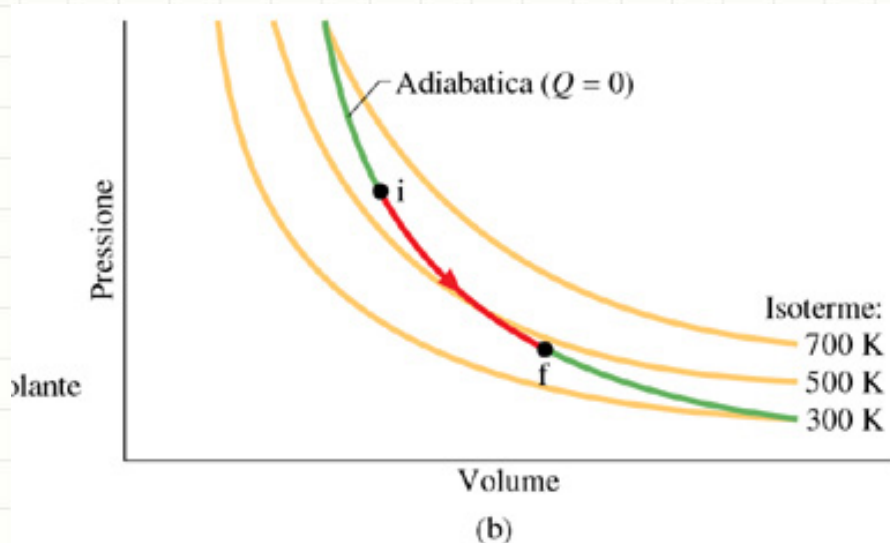
$$P = \frac{P_o V_o^\gamma}{V^\gamma}$$

$$\left. \frac{dP}{dV} \right|_{V_o} = P_o V_o \left( -\frac{1}{V^2} \right) \Big|_{V_o} = -\frac{P_o}{V_o}$$

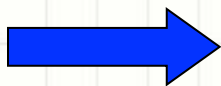
$$\left. \frac{dP}{dV} \right|_{V_o} = P_o V_o^\gamma \left( -\frac{\gamma V^{\gamma-1}}{V^{2\gamma}} \right) \Big|_{V_o} = -\gamma \frac{P_o}{V_o}$$

- entrambe hanno pendenza negativa
- l'adiabatica ha una pendenza  $\gamma$  volte maggiore

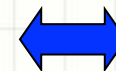
# Studio di trasformazioni: adiabatica



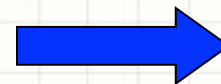
$$pV^\gamma = \text{cost}$$



$$T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$$



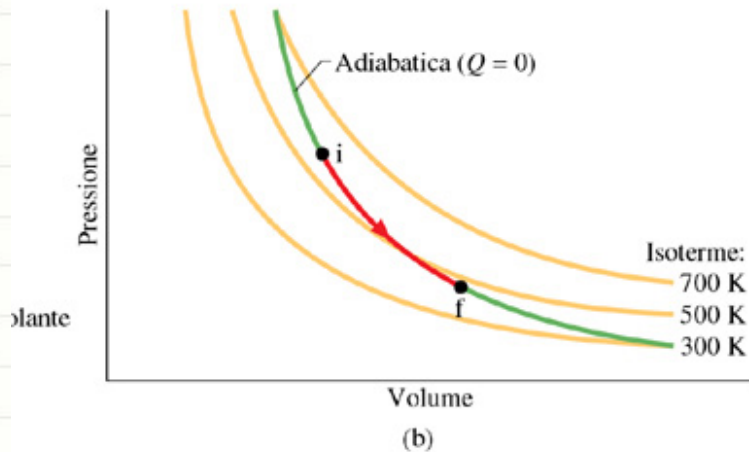
$$TV^{\gamma-1} = \text{cost}$$



$$Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{cost}$$

**Equazioni di una trasformazione adiabatica reversibile  
di una gas ideale**

# Studio di trasformazioni: adiabatica



$$Q = 0 \quad W = -\Delta U = -nc_v(T_f - T_i)$$

$$PV = nRT$$

$$W = \frac{-nc_v}{nR} (P_f V_f - P_i V_i) = \frac{-c_v}{c_p - c_v} (P_f V_f - P_i V_i) \quad \rightarrow$$

$$W = \frac{1}{\gamma - 1} (P_i V_i - P_f V_f)$$



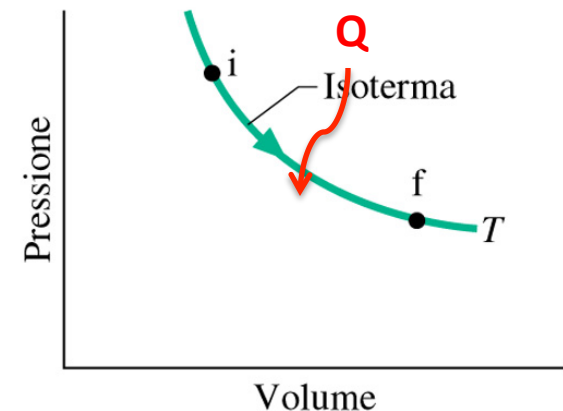
# Studio di trasformazioni: isoterme



$$\Delta U = 0 \quad Q = W$$

Espansione :  $W > 0$  e  $Q > 0$

Compressione :  $W < 0$  e  $Q < 0$



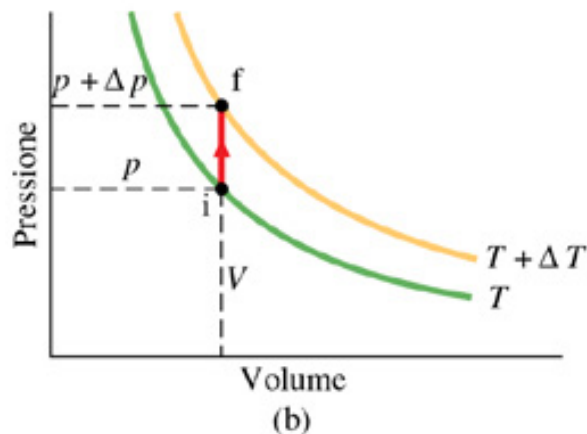
Nulla del lavoro rimane immagazzinato nel gas sotto forma di energia interna

$$p_A V_A = p_B V_B$$

$$W = \int_A^B p dV = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

*reversibile*

# Studio di trasformazioni: isocore



$$V \text{ cost. } W = 0$$

$$Q = \Delta U = nc_V (T_B - T_A)$$

se  $c_V$  cost.

Tutto il calore che entra  $Q > 0$  viene immagazzinato sotto forma di energia interna.  $\Delta T > 0$

$$PV = nRT$$

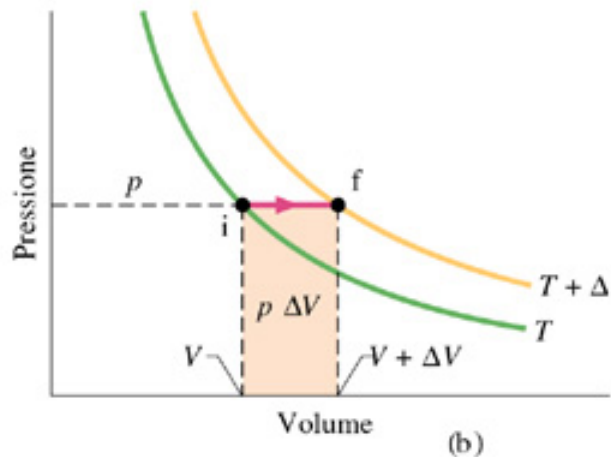


$$\frac{T_A}{p_A} = \frac{T_B}{p_B}$$



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

# Studio di trasformazioni: isobare



$p$  cost.

$$W = p(V_f - V_i)$$

$$Q = nc_p(T_f - T_i)$$

$$\Delta U = nc_v(T_f - T_i)$$

$$PV = nRT$$



$$\frac{T_A}{V_A} = \frac{T_B}{V_B}$$



$$\frac{T_A}{T_B} = \frac{V_A}{V_B}$$

# Trasformazioni cicliche

**Trasformazione ciclica:** una trasformazione in cui lo stato finale coincide con quello iniziale.

$$dU = dQ - dW = 0 \Rightarrow dQ = dW$$

**Motore termico** è un dispositivo che scambia calore con l'ambiente e produce lavoro. Affinché il lavoro venga prodotto in modo continuativo deve operare in modo ciclico.

Se viene richiesto lavoro esterno ( $W < 0$ ): **ciclo frigorifero**.

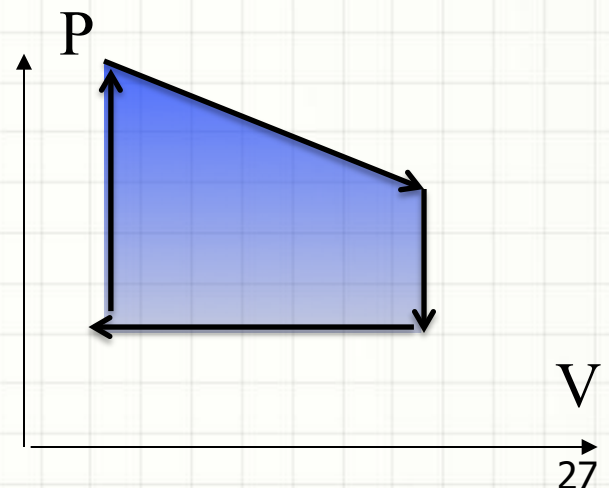
$$\eta = \frac{|W_{tot}|}{|Q_{ass}|} = \frac{|Q_{ass}| - |Q_{ced}|}{|Q_{ass}|} = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{|Q_{ass}|}$$

*Sperimentalmente*



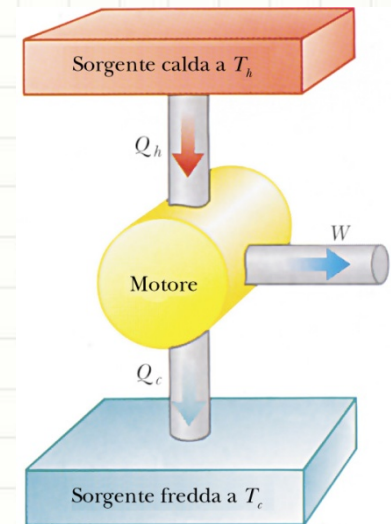
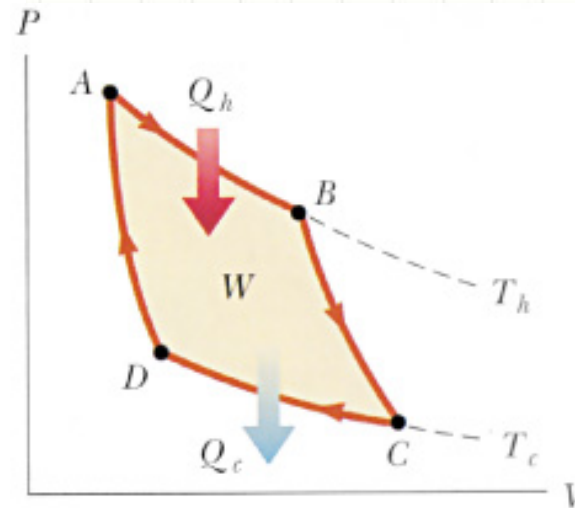
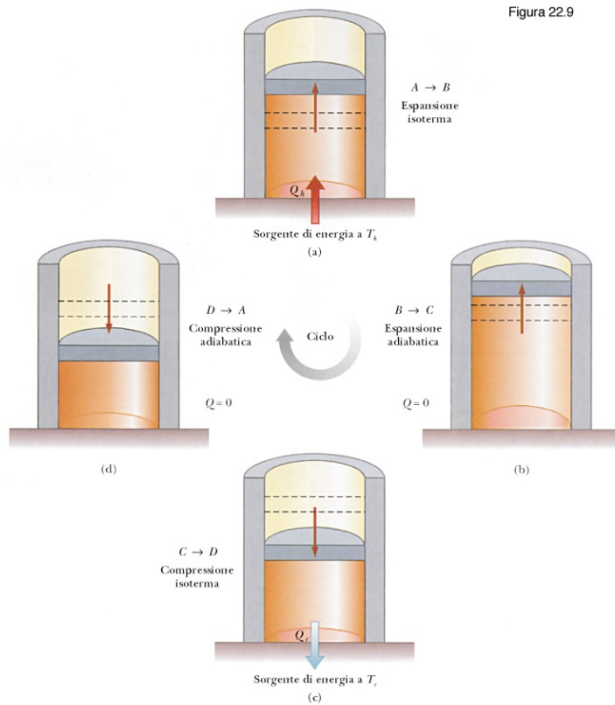
$$0 < \eta < 1$$

$$W < Q_{ass}$$



# Ciclo di Carnot

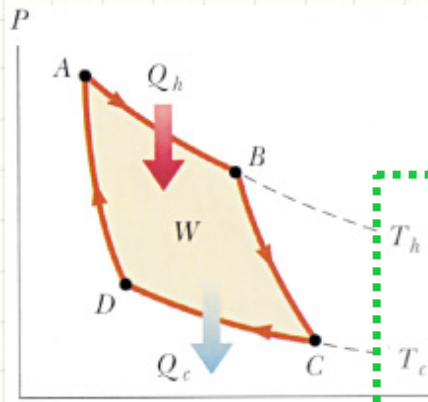
Figura 22.9



- ✓ macchina reversibile che opera tra due sorgenti ( $T_1$  e  $T_2$ , con )
- ✓ 2 isoterme + 2 adiabatiche
- ✓ può essere percorso da un qualsiasi **fluido motore**: consideriamo un gas perfetto.



# Ciclo di Carnot



**AB: espansione isoterma**

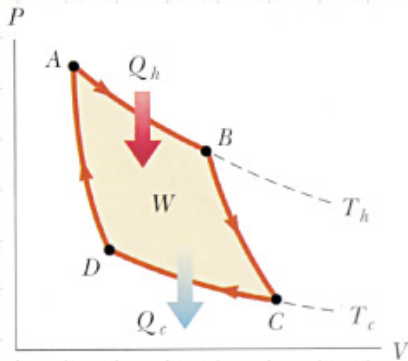
$$\Delta U = 0$$

$$\begin{aligned} W_{ab} &= \int_a^b P dV = \int_a^b \frac{nRT_1}{V} dV = nRT_1 \int_a^b \frac{dV}{V} = \\ &= nRT_1 [\ln V]_a^b = nRT_1 \ln \frac{V_b}{V_a} > 0 \end{aligned}$$

$$Q_1 = W_{AB} > 0$$

**Assorbito**

# Ciclo di Carnot



**BC: espansione adiabatica**

$$Q = 0 \quad \Delta U_{bc} = nC_V(T_2 - T_1)$$

$$W_{bc} = -\Delta U_{bc} = -nC_V(T_2 - T_1) > 0$$

**Cd: compressione isoterma**

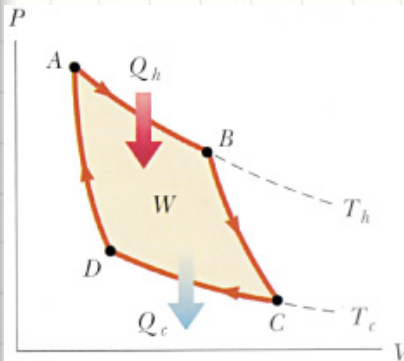
$$\Delta U = 0$$

$$W_{cd} = nRT_2 \ln \frac{V_d}{V_c} < 0$$

$$Q_2 = W_{CD} < 0$$

**Ceduto**

# Ciclo di Carnot



**DA: compressione adiabatica**

$$Q = 0 \quad \Delta U_{da} = nC_V(T_1 - T_2)$$

$$W_{da} = -\Delta U_{da} = -nC_V(T_1 - T_2) = -W_{bc}$$

**Rendimento del ciclo:**

$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{|Q_{ced}|}{|Q_{ass}|} \\ &= 1 - \frac{nRT_2 \ln \frac{V_d}{V_c}}{nRT_1 \ln \frac{V_b}{V_a}} \end{aligned}$$

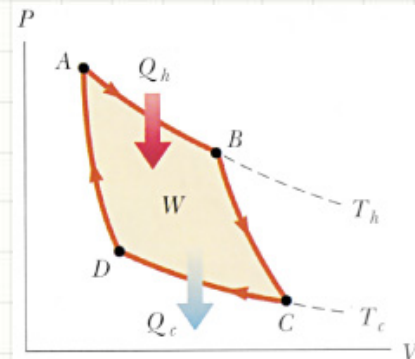
# Ciclo di Carnot

ab isoterma  $P_a V_a = P_b V_b$

bc adiabatica  $P_b V_b^\gamma = P_c V_c^\gamma$

cd isoterma  $P_c V_c = P_d V_d$

da adiabatica  $P_d V_d^\gamma = P_a V_a^\gamma$



Moltiplicando tutti i primi membri e tutti i secondi membri tra loro

$$P_a V_a P_b V_b^\gamma P_c V_c P_d V_d^\gamma = P_b V_b P_c V_c^\gamma P_d V_d P_a V_a^\gamma \implies$$

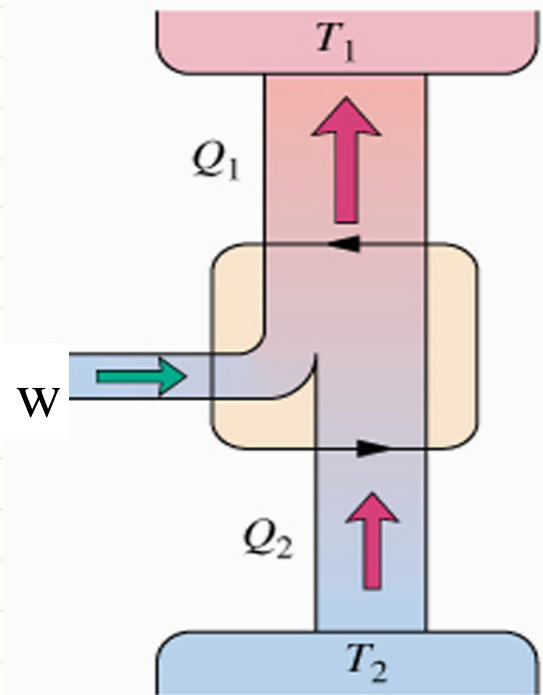
$$\eta = 1 - \frac{T_2 \ln \frac{V_c}{V_d}}{T_1 \ln \frac{V_b}{V_a}}$$

$$\left(\frac{V_b}{V_a}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_c}{V_d}\right)^{\gamma-1} \iff \frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

# Il frigorifero

- Il ciclo di Carnot è un ciclo reversibile
- Quindi può essere percorso al contrario:
  - Si invertono i segni degli scambi energetici
  - Cambia segno di  $\Delta U$ ,  $W$  e  $Q$
  - Quelle che erano le quantità assorbite diventano cedute e viceversa
- quindi la macchina di Carnot al contrario
  - assorbe il lavoro  $W$
  - assorbe il calore  $Q_2$  dal serbatoio più freddo
  - cede la quantità di calore  $Q_1$  al serbatoio più caldo
- Abbiamo realizzato un frigorifero
- Si definisce **coefficiente di prestazione del frigorifero**



$$\varepsilon = \frac{Q_{ass}}{|W|}$$