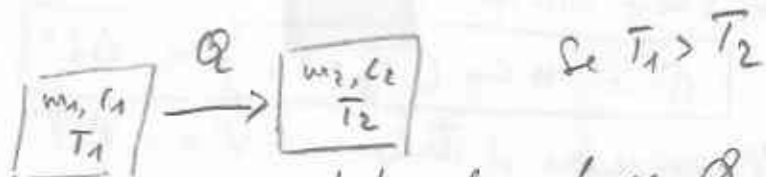


TERMODINAMICA: PROBLEMI SU  
I° PRINCIPIO E LEGGE GAS PERFETTI

1

Due corpi di masse  $m_1$  e  $m_2$ , di calore specifico

$c_1$  e  $c_2$  sono posti a temperature  $T_1$  e  $T_2$ . Posi  
e contatto raggiungono la temperatura all'equilibrio  $T_e$ .  
Calcolare  $T_e$ .



Viene scambiata una quantità di calore  $Q$  pari a:

$$Q_1 = m_1 c_1 (T_e - T_1) \geq 0 \quad \text{se } T_1 \leq T_e$$

$$Q_2 = m_2 c_2 (T_e - T_2) \leq 0 \quad \text{se } T_2 \geq T_e$$

Insieme  $Q_1 = -Q_2$

Lo scambio totale di calore deve essere nullo:

$$0 = Q_{TOT} = Q_1 + Q_2$$

$$m_1 c_1 (T_e - T_1) + m_2 c_2 (T_e - T_2) = 0$$

da cui:

$\Rightarrow$

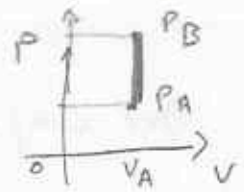
$$T_e = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

$$\text{se } m_1 c_1 \gg m_2 c_2 \Rightarrow T_e \approx T_1$$

$m c$  = capacità termica.

# PARTICOLARI TRASFORMAZIONI

o) Trasformazione isocora :  $V = \text{costante}$ .



$$L = \int_A^B P dV = 0 \Rightarrow Q = \Delta U \quad (I^o \text{ principio})$$

Il calore scambiato a volume costante è espresso come

$$Q = n c_v (T_B - T_A) = \Delta U$$

Quindi dall'equazione di stato  $PV = nRT$

$$\Rightarrow T/P = \text{cost} \Rightarrow T_A/P_A = T_B/P_B$$

$$\frac{T_A}{T_B} = \frac{P_A}{P_B}$$

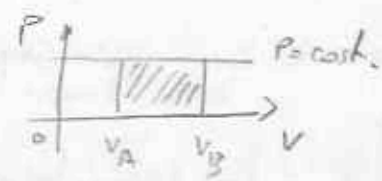
il calore specifico è definito in generale come

$$c = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT}$$

$$\Downarrow$$

$$c_v = \left. \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} \right|_{V=\text{cost}}$$

o) Trasformazione isobara :  $P = \text{costante}$ .



$$L = \int_A^B P dV = P \int_A^B dV = P (V_B - V_A)$$

Il calore scambiato a pressione costante è espresso come

$$Q = n c_p (T_B - T_A)$$

$$c_p = \left. \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} \right|_{P=\text{cost}}$$

Quindi dall'equazione di stato  $PV = nRT$

$$\Rightarrow \frac{nRT}{V} = \text{cost} \Rightarrow T_A/V_A = T_B/V_B$$

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

Mettendo tutto insieme nel primo principio delle trasformazioni abbiamo:

$$n c_p (T_B - T_A) - P (V_B - V_A) = \Delta U$$

$$n c_p (T_B - T_A) - P \left( \frac{nRT_B}{P} - \frac{nRT_A}{P} \right) = \Delta U$$

$$n c_p (T_B - T_A) - n R (T_B - T_A) = \Delta U \quad (2)$$

Quindi la variazione di energia interna per una trasformazione isobara è:

$$\Delta U = n (c_p - R) (T_B - T_A)$$

Infine potremo scrivere  $\Delta U = n c_v (T_B - T_A)$  abbiamo:

	$c_v$	$c_p$
GAS MONOATOMICI	$\frac{3}{2} R$	$\frac{5}{2} R$
GAS BIATOMICI	$\frac{5}{2} R$	$\frac{7}{2} R$

$$c_v = c_p - R$$

$$\Rightarrow c_p = c_v + R \quad \left( \begin{array}{l} \text{RELATIONE DI} \\ \text{MAYER} \end{array} \right)$$

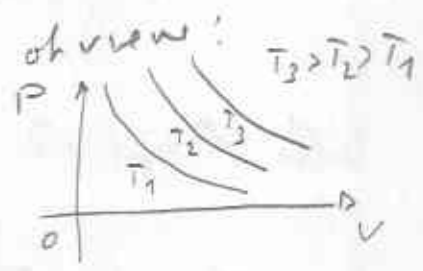
Il calore specifico a pressione costante è maggiore di quello a volume costante. La motivazione consiste nel fatto che a pressione costante c'è il lavoro fatto dal gas per la variazione di volume.

•) Trasformazione isoterma  $T = \text{costante}$

per un gas ideale  $T = \text{cost} \Rightarrow \Delta U = 0$

Il primo principio della termodinamica

$$Q = L$$



Il lavoro è esprimibile come

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

quindi il calore scambiato è

$$Q_{AB} = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$PV = \text{cost} \Rightarrow P_A V_A = P_B V_B \Rightarrow$$

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{V_B}{V_A}$$

o) Trasformazione ciclica :  $\Delta U = 0$

Dal primo principio delle termodinamiche abbiamo:

$$Q = L$$

dove  $Q = \sum_i Q_i$  e  $L = \sum_i L_i$

sono le quantità di calore ed il lavoro scambiati durante le varie trasformazioni che compongono quella ciclica.

Il rendimento è definito come il lavoro compiuto nel ciclo diviso il calore assorbito per effettuare la trasformazione ciclica.

$$\eta = \frac{L}{Q_{\text{ass}}} = \frac{\sum_i L_i}{\sum_i Q_{\text{ass}i}}$$

Le mole  $n$  è definita come:

$$n = \frac{N}{N_A} \rightarrow \begin{array}{l} \text{numero totale di particelle} \\ \text{numero di Avogadro} \end{array}$$

Dalla legge dei gas perfetti abbiamo:

$$PV = nRT = N \frac{R}{N_A} T = N k_B T \quad k_B: \text{Costante di Boltzmann}$$

$$\Rightarrow n = \frac{PV}{RT} = \frac{N}{N_A} \Rightarrow \boxed{N = \frac{PV}{RT} N_A}$$

o) Trasformazione adiabatica :  $Q = 0$

$$\boxed{L = -\Delta U}$$

però abbiamo:

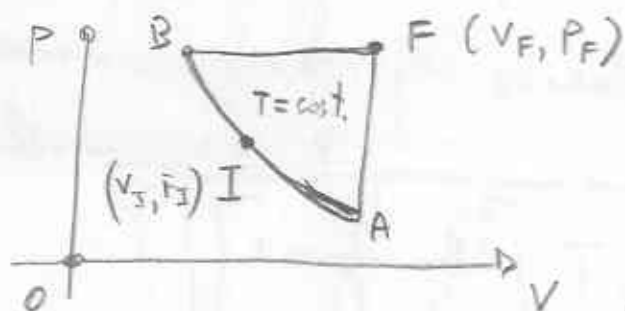
$$L_{AB} = -\Delta U = -n c_v (T_B - T_A) =$$
$$= \dots = \frac{1}{\gamma - 1} (P_A V_A - P_B V_B)$$

con  $\gamma = c_p/c_v$ .

In generale abbiamo:

$$T V^{\gamma-1} = \text{cost}; \quad P V^{\gamma} = \text{cost};$$
$$T P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{cost}; \quad T P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{cost};$$

Dato la trasformazione espressa sopra:



$$L_{IA} = Q_{IA} = \int_I^A P dV = \int_I^A \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_A}{V_I}$$

lungo il tratto IA la trasformazione è isoterma perché  $PV = \text{cost}$ .

$$P_I V_I = P_A V_A \Rightarrow V_A = \frac{P_I}{P_A} V_I \quad \text{e} \quad P_A = \frac{V_I}{V_A} P_I$$

lungo il tratto AF la trasformazione è ancora p-n-l:

$$P_A/P_F = T/T_F \Rightarrow T_F = \frac{P_F}{P_A} T$$

Metto insieme otteniamo:

$$T_F = \frac{P_F}{V_I/V_A P_I} T = \frac{V_A}{V_I} \frac{P_F}{P_I} T$$

abbiamo legato la temperatura finale  $T_F$  in termini di quella iniziale  $T_I = T$  attraverso le due trasformazioni isobore e (IA) ed inversa (AF) -

Il calore lungo tratto AF è:

$$Q_{AF} = n C_V (T_F - T) = n C_V \left( \frac{V_A}{V_I} \frac{P_F}{P_I} T - T \right) =$$

$$= n C_V T \left[ \frac{V_A}{V_I} \frac{P_F}{P_I} - 1 \right];$$

Il lavoro lungo tratto AF è nullo (trasformazione isobore).

Quindi il calore complessivo lungo il tratto IAF è:

$$Q_{IAF} = Q_{IA} + Q_{AF} = n R T \ln \frac{V_A}{V_I} + n C_V T \left[ \frac{V_A}{V_I} \frac{P_F}{P_I} - 1 \right]$$

ed in definitiva, volendo ottenere la variazione dell'energia interna, abbiamo:

$$\Delta U_{IAF} = Q_{IAF} - L_{IAF} = n C_V T \left[ \frac{V_A}{V_I} \frac{P_F}{P_I} - 1 \right]$$

Notiamo che la variazione dell'energia interna è legata soltanto al tratto AF in quanto nel tratto IA abbiamo una trasformazione isoterma per la quale l'energia interna del gas rimane costante -

Abbiamo ricavato varie relazioni sfruttando un fatto intrinseco al gas PV. Essendo  $\Delta U$  una variabile di stato non potrà dipendere dal percorso - È istruttivo calcolare la stessa grandezza attraverso un nuovo percorso -

Inoltre:

$$L_{IB} = nRT \ln \frac{V_B}{V_I} = Q_{IB}$$

lungo tratto IA (cambio isobaro) - Inoltre abbiamo:

$$P_B/P_I = V_I/V_B \Rightarrow P_B = \frac{V_B}{V_I} P_I \Rightarrow P_F = P_B = \frac{V_B}{V_I} P_I$$

lungo tratto BF (tratto isobaro):

$$L_{BF} = P_B (V_F - V_B) = \frac{V_B}{V_I} P_I (V_F - V_B);$$

Il calore lungo tratto BF è

$$Q_{BF} = nC_p (T_F - T)$$

La variazione di energia interna lungo tratto IBF:

$$\Delta U_{IBF} = nC_p (T_F - T) + nRT \ln \frac{V_B}{V_I} - \left\{ nRT \ln \frac{V_B}{V_I} + \frac{V_B}{V_I} P_I (V_F - V_B) \right\} = nC_p (T_F - T) - \frac{V_B}{V_I} P_I (V_F - V_B);$$

Quindi

$$\Delta U_{IBF} = nC_p (T_F - T) - \frac{V_B}{V_I} P_I (V_F - V_B)$$

Considerato che la trasformazione sia reversibile

avremo

$$\Delta U_{IAF} = - \Delta U_{IBF}$$

Per un dato gas perfetto abbiamo dal primo principio della termodinamica:

$$dU = \delta Q - \delta L$$

Sappiamo che  $dU = n c_v dT$  (è sempre possibile scrivere la variazione di energia interna in termini del calore specifico a volume costante). Il lavoro, invece, è dato da

$$\delta L = p dV$$

N.B. il simbolo  $\delta$  vuole intendere che non siamo in presenza di differenziali esatti (cioè funzioni di stato).  
Ore:

$$\delta S = \frac{\delta Q}{T} = \frac{n c_v dT + p dV}{T} = n c_v \frac{dT}{T} + \frac{nRT}{V} \frac{dV}{T} =$$

$$= n c_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$= n \left[ c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right]$$

Quindi ipotizzando una generica trasformazione tra uno stato "i" ed uno stato "j", abbiamo:

$$S_{ij} = n c_v \int_{T_i}^{T_j} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_i}^{V_j} \frac{dV}{V} =$$

$$S_{ij} = n c_v \ln \frac{T_j}{T_i} + nR \ln \frac{V_j}{V_i}$$



5  
Calcoliamo la variazione di entropia per un corpo  
di massa  $m$  e calore specifico  $c$  quando si ha  
una variazione di temperatura da  $T_1$  a  $T_2$ .

La quantità di calore trasferita è

$$dQ = mc \, dT$$

per cui l'entropia  $dS$  è data da:

$$dS = \frac{dQ}{T} = mc \, dT/T$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} dS = mc \int_{T_1}^{T_2} dT/T = mc \ln T_2/T_1$$

Notiamo che se  $T_1 < T_2$   $\ln T_2/T_1 > 1$  ed  $S > 1$   
l'entropia del serbatoio in cui è immerso il nostro  
sistema fisico è data da:

$$dS_{\text{SERB}} = - \frac{mc \, dT}{T_2} \Rightarrow \Delta S_{\text{SERB}} = - \frac{mc(T_2 - T_1)}{T_2}$$

È da notare che durante la variazione della temperatura  
quella del serbatoio (per definizione di serbatoio)  
resta costante. Quindi  $\Delta S_{\text{SERB}} < 0$ . È ancora da  
notare che il trasferimento di calore non può che essere  
opposto in un dato caso:

$$\Delta Q_{\text{SERB}} = - \Delta Q$$

La variazione di entropia totale è:

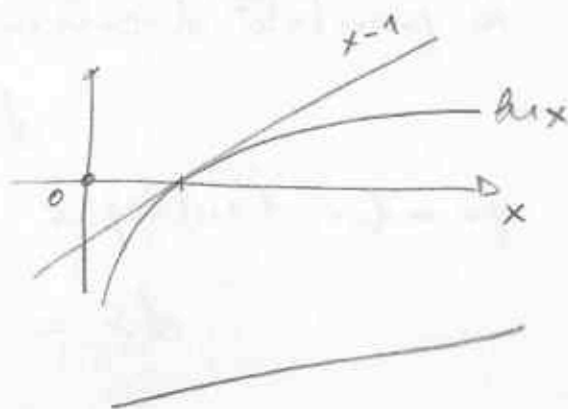
$$\Delta S_{\text{TOT}} = \Delta S_{\text{SERB}} + \Delta S = - \frac{mc(T_2 - T_1)}{T_2} + mc \ln T_2/T_1 =$$

$$= m e \left( \frac{T_1}{T_2} - 1 \right) + m e \ln \frac{T_2}{T_1} =$$

$$= m e \left( \frac{T_1}{T_2} - 1 - \ln \frac{T_1}{T_2} \right) > 0 \quad \text{sempre se } T_2 > T_1$$

ponendo  $x = T_1/T_2 < 1$

$$f(x) = x - 1 - \ln x > 0 \quad \forall x$$



Calcolare la variazione di entropia relativa all'espansione "libera" che implich. il volume di un gas perfetto.

N.B. Essendo libera l'espansione la temperatura non varia (perché il sistema fisico assorbe calore e compie lavoro oppure cede calore e compie lavoro in modo che la temperatura resta costante e non varia l'energia interna).

Quindi

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_i^f \delta Q = \frac{1}{T} \int_i^f P dV =$$

$$= \frac{1}{T} \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nR \ln V_f/V_i = nR \ln m$$

dove  $V_f = m V_i$  con  $m \in \mathbb{N}_+$

6) Calcolare la variazione di entropia associata al trasferimento di una quantità di calore  $|Q|$  da una sorgente a temperatura  $T_c$  ad una sorgente a temperatura  $T_f > T_c$ .

$$\Delta S = \Delta S_c + \Delta S_f \quad (\text{variazione totale di entropia})$$

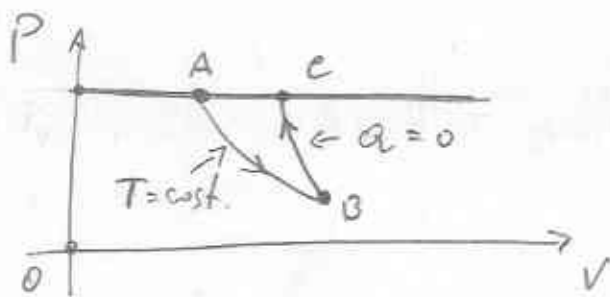
$$\Delta S_c = \int \frac{\delta Q}{T_c} = \frac{1}{T_c} \int \delta Q = \frac{Q_c}{T_c} = - \frac{|Q|}{T_c}$$

$$\Delta S_f = \int \frac{\delta Q}{T_f} = \frac{1}{T_f} \int \delta Q = \frac{Q_f}{T_f} = \frac{|Q|}{T_f}$$

$\Delta S_c < 0$  e  $\Delta S_f > 0$  ma globalmente otteniamo:

$$\Delta S = - \frac{|Q|}{T_c} + \frac{|Q|}{T_f} = |Q| \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c} \right) > 0$$

Per ottenere la trasformazione seguente:



Calcolare le variabili termodinamiche nello stato C rispetto allo stato A.

$$V_B = n V_A$$

Le pressioni in C e A sono le stesse che in A - quindi:

$$P_C = P_A = \frac{nRT}{V_A}$$

lungo il tratto AB otteniamo un'isoterma:

$$\Rightarrow P_A V_A = P_B V_B = n P_B V_A \Rightarrow P_B = P_A / n$$

In po il tratto BC (adiabatico) abbiamo:

$$P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma \Rightarrow P_B V_B^\gamma = P_A V_C^\gamma$$

$$\left(\frac{P_B}{P_A}\right)^{1/\gamma} = V_C/V_B \Rightarrow V_C = \left(\frac{P_B}{P_A}\right)^{1/\gamma} V_B$$

una delle trasformazioni precedenti abbiamo:

$$V_C = \left(\frac{P_B}{P_A}\right)^{1/\gamma} m V_A = (1/m)^{1/\gamma} m V_A$$

$$\Rightarrow \boxed{V_C = m^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} V_A}$$

Infine troviamo la temperatura  $T_C$ . Nell'equazione dei gas perfetti abbiamo:

$$P_C V_C = n R T_C \Rightarrow T_C = \frac{P_C V_C}{n R} = \frac{1}{n R} \frac{n R T_A}{V_A} \cdot m^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} V_A$$

$$\Rightarrow \boxed{T_C = m^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} T_A}$$

Calcolare il lavoro compiuto per le trasformazioni ABC:

$$L_{ABC} = L_{AB} + L_{BC}$$

$$L_{AB} = n R T_A \ln m$$

$$L_{BC} = -\Delta U_{BC} = -n C_V (T_C - T_B)$$

N.B. È sempre possibile legare le variazioni di energia interna alle variazioni della temperatura.

Quindi:

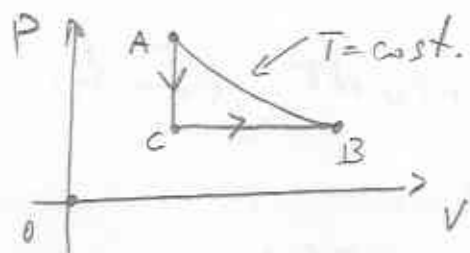
$$L_{ABC} = n R T_A \ln m + n C_V (T_B - T_C) =$$

$$= n R T_A \ln m + n c_v \left( T_A - T_A m^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right) =$$

$$= n T_A \left\{ R \ln m + c_v \left( 1 - m^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right) \right\};$$

(7)

Calcolare l'entropia lungo la trasformazione così definita



$$\Delta S_{ACB} = \Delta S_{AC} + \Delta S_{CB} = \int_A^C \frac{\delta Q}{T} + \int_C^B \frac{\delta Q}{T} =$$

$$= \int_A^C n c_v \frac{dT}{T} + \int_C^B n c_p \frac{dT}{T} =$$

$$= n c_v \ln T_c/T + n c_p \ln T_B/T_c =$$

$$= n c_v \ln T_c/T - n c_p \ln T_c/T =$$

$$= n (c_v - c_p) \ln T_c/T = -n R \ln T_c/T;$$

Una trasformazione è rappresentata dalla condizione  $TV = \text{cost.}$  Calcolare il lavoro durante tale trasformazione.

Controllata che  $PV = nRT \rightarrow PV^2 = nRTV = \text{cost.}$

Da cui otteniamo:  $P_i V_i^2 = P_f V_f^2 \Rightarrow P_i(V_i) = \frac{P_f V_f^2}{V_i^2}$

Il lavoro è:

$$L_{if} = \int_i^f P dV = \int_i^f \frac{P_f V_f^2}{V_i^2} dV_i = P_f V_f^2 \left( -\frac{1}{V_i} \right)_i^f = P_f V_f^2 \left( \frac{1}{V_i} - \frac{1}{V_f} \right)$$

Dimostrare le relazioni (\*) a pag. 3 -

Avendo una trasformazione adiabatica ( $Q=0$ ) il primo principio della termodinamica diventa:

$$-L = \Delta U \Rightarrow L + \Delta U = 0$$

che nella forma infinitesimale comporta:

$$P_0 dV + dU = 0$$

$dU$  è sempre esprimibile come  $n c_v dT - Q_v - h$ .

$$P_0 dV + n c_v dT = 0$$

Nell'ipotesi dei gas perfetti,  $P = nRT/V$

$$\frac{nRT}{V} dV + n c_v dT = 0$$

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

$$\Rightarrow \frac{R}{c_v} \ln \frac{V}{V_0} = - \ln T/T_0 \Rightarrow (\gamma-1) \ln \frac{V}{V_0} = - \ln T/T_0$$

$$\text{poiché } \gamma = c_p/c_v \text{ e } \frac{R}{c_v} = \frac{c_p - c_v}{c_v} = \frac{c_p}{c_v} - 1 = \gamma - 1$$

$$\ln \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\gamma-1} + \ln T/T_0 = 0 \Rightarrow \ln \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\gamma-1} \frac{T}{T_0} \right] = 0$$

$$\Rightarrow \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\gamma-1} \frac{T}{T_0} = 1 \Rightarrow V^{\gamma-1} T = V_0^{\gamma-1} T_0$$

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

Sfruttando sempre  $PV = nRT$  possiamo ottenere le altre relazioni.

Per un gas monoatomico

$$\gamma = c_p/c_v = 5/2 R / 3/2 R = 5/3$$

Per un gas poliatomico

$$\gamma = \dots = 7/2 R / 5/2 R = 7/5$$

Le altre relazioni si ottengono facilmente:

(8)

$$PV = nRT \Rightarrow \begin{cases} T = PV/nR \\ V = nRT/P \end{cases}$$

$$\text{cost} = V^{\gamma-1} T = V^{\gamma-1} \frac{PV}{nR} = \frac{PV^{\gamma}}{nR} \Rightarrow \boxed{PV^{\gamma} = \text{cost.}}$$

$$\text{cost} = V^{\gamma-1} T = \left( \frac{nRT}{P} \right)^{\gamma-1} T = (nR)^{\gamma-1} \frac{T^{\gamma}}{P^{\gamma-1}} \Rightarrow \boxed{T P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{cost}}$$

-----  
Possiamo definire anche il calore specifico per una generica trasformazione del tipo:

$$PV^{\kappa} = \text{cost} \quad [\text{POLITROPICA}]$$

$$C_{\kappa} = \frac{1}{n} \frac{dQ|_{\kappa}}{dT}$$

In maniera del tutto simile si ottengono risultati analoghi a quanto visto. Infatti:

$$C_{\kappa} = \frac{1}{n} \frac{d}{dT} [dU + PdV]_{\kappa} = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} + \frac{1}{n} \frac{(PdV)_{\kappa}}{dT} =$$

$$= C_V + \frac{1}{n} \frac{(PdV)_{\kappa}}{dT}$$

Calcoliamo  $(PdV)_{\kappa}/dT$

$$PV = nRT \Rightarrow P dV + V dP = nR dT \quad (*)$$

$$PV^{\kappa} = \text{cost} \Rightarrow \kappa P V^{\kappa-1} dV + V^{\kappa} dP = 0$$

$\Downarrow$

$$\kappa P dV + V dP = 0 \quad (**)$$

Sottraendo membro a membro otteniamo:

$$- \kappa P dV = R dT - P dV$$

da cui:

$$P dV = \frac{R dT}{1-\kappa}$$

Quindi:

$$C_{\kappa} = C_V + \frac{1}{dT} (P dV) =$$

$$= C_V + \frac{1}{dT} \left( \frac{R dT}{1-\kappa} \right)$$

Infine:

$$C_{\kappa} = C_V + \frac{R}{1-\kappa}$$

Abbiamo ottenuto una formula di Mayer generalizzata valida per una trasformazione cubobarica (generalmente  $\kappa = \gamma$ ), per una trasformazione isobara ( $\kappa = 0$ ), ecc...