

# Lez 15 181115

# PROBLEMA

UN GAS È CONTENUTO DENTRO UN RECIPIENTE A VOLUME COSTANTE TERMICAMENTE ISOLATO. ALL'INTERNO, UNA RESISTENZA ELETTRICA VIENE ALIMENTATA IN MODO DA DISSIPARE UNA POTENZA  $W$  DI 100 W PER UN QUARTO D'ORA. DI QUANTO VARIA L'ENERGIA INTERNA DEL GAS?

$$\circ - \circ - \circ - \circ$$

$$Q - L = \Delta U$$

- VOLUME COSTANTE  $\Rightarrow L = P \Delta V = 0$
- $\Rightarrow Q = \Delta U$
- CALCOLIAMO IL CALORE DISSIPATO DALLA resistenza

$$Q = W \cdot \Delta t = 100 \cdot (15 \text{ min}) \cdot (60 \frac{\text{s}}{\text{min}}) = 9 \cdot 10^4 \text{ J}$$

$$\Rightarrow \Delta U = Q = 9 \cdot 10^4 \text{ J}$$

# Teoria dei gas

- Ricordiamo che un gas e' un fluido tale che:
  - Non ha forma ne' volume propri
  - E' facilmente comprimibile con variazioni notevoli di volume, densita' e pressione
  - Le variabili termodinamiche piu' appropriate per descrivere lo stato termodinamico sono pressione  $p$ , il volume  $V$  e la temperatura  $T$
  - Puo' scambiare lavoro e calore con l'ambiente come risultato di trasformazioni termodinamiche, il cui bilancio e' regolato dal I principio

# Teoria dei gas

- Uno degli argomenti più importanti della TD è la fisica dei gas
- P. es. se abbiamo un'apparecchiatura che contiene gas compresso, siamo interessati a conoscere le forze che agiscono sulle pareti del contenitore per valutare i rischi di collasso e conseguente esplosione da decompressione
- Un gas è un sistema costituito di  $N \approx 10^{23}$  particelle (atomi o molecole) non legate fra loro che riempiono il volume del recipiente che lo contiene e si muovono in esso di moto casuale
- È possibile correlare le grandezze macroscopiche del gas ( $p, T, V$ ) alle caratteristiche medie del moto delle particelle costituenti, tramite la teoria cinetica dei gas

# Teoria dei Gas

- GAS PERFETTI
- Definiamo le caratteristiche del gas perfetto:
  - consideriamo un sistema costituito da  $N$  (molto grande) particelle (molecole monoatomiche), ciascuna di massa  $m$
  - supponiamo che il volume occupato dalla singola particella sia trascurabile rispetto a quello occupato dal sistema (particelle puntiformi e sistema rarefatto)
  - supponiamo che la forza di gravità sia trascurabile
  - supponiamo che sia assente ogni interazione fra le particelle in modo tale che queste possano interagire solo tramite urti reciproci e con le pareti del contenitore che limita il sistema
- Le ipotesi precedenti corrispondono a richiedere che l'energia potenziale meccanica  $W$  delle singole particelle sia nulla e che possiedano solo l'energia cinetica,  $E=K_{cin}$ ;
  - essendo  $W=0 \Rightarrow |W| \ll K$  il sistema è sicuramente gassoso
- Questa è la definizione microscopica o cinetica del gas perfetto

# Teoria dei Gas

- I gas perfetti sono una idealizzazione dei gas reali
- I gas perfetti descrivono bene il comportamento dei gas reali quando questi sono rarefatti, cioè quando o sono poco densi o a bassa pressione o ad alta temperatura o quando la viscosità può essere trascurata
- L'aria a temperatura ambiente può essere approssimata con un gas ideale fino a temperature molto basse, mentre l'aria compressa in una bombola non è descritta tanto bene dai gas perfetti.
- È un'utile approssimazione perché il loro comportamento è indipendente dalla natura del gas, cioè universale.

# Mole e Numero di Avogadro

- E' una unità di misura fondamentale per il Sistema Internazionale
- Serve a quantificare il numero di particelle (atomi, molecole) all'interno di una sostanza
- Misura quindi la QUANTITA' di materia contenuta in un corpo.
- Una **mole** equivale al numero di atomi contenuti in 12g dell'isotopo  $^{12}\text{C}$
- Il numero in questione è detto **Numero di Avogadro** ed equivale a:

$$N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

# Gas Perfetto

- Sperimentalmente si è visto che per gas molto rarefatti (che quindi tendono al comportamento di un gas perfetto) sono valide le seguenti leggi:

$$p = p_0(1 + \alpha t)$$

**V costante** L. Volta-Gay Lussac

$$V = V_0(1 + \alpha t)$$

**p costante** L. Volta -Gay Lussac

$$pV = \text{cost}$$

**T costante** Legge di Boyle

Dove  $\alpha = 1/273.15 \text{ C}^{-1}$  e  $p_0$  e  $V_0$  sono pressione e volume del gas a  $t = 0 \text{ C}$

$t$  è la temperatura in  $^{\circ}\text{C}$  e  $T$  la temperatura in  $^{\circ}\text{K}$

$t$  (C) e  $T$  (K) sono legate dalla relazione  $T = t + 273.15 = t + T_0$  dove  $T_0 = 273.15$  e' la temperatura Kelvin che corrisponde allo zero centigrado

$$p = p_0(1 + \alpha t) = p_0 \frac{T}{T_0}$$

$$V = V_0(1 + \alpha t) = V_0 \frac{T}{T_0}$$



# Gas Perfetto

- Sperimentalmente si è visto che per gas molto rarefatti (che quindi tendono al comportamento di un gas perfetto) sono valide le seguenti leggi:

$$p = p_0(1 + \alpha t) = p_0 \frac{T}{T_0} \quad \text{V costante L. Volta-Gay Lussac}$$

$$V = V_0(1 + \alpha t) = V_0 \frac{T}{T_0} \quad \text{p costante L. Volta -Gay Lussac}$$

$$pV = \text{cost} \quad \text{T costante Legge di Boyle}$$

Dove t è la temperatura in °C e T la temperatura in °K

- Queste 3 leggi possono essere scritte utilizzando un'unica relazione detta Equazione di Stato dei Gas Perfetti
- Se effettuo 2 trasformazioni, la prima a V costante e la seconda a T costante
  - Trasformazione 1 con  $V_0$  costante  $\Rightarrow p_1 = p_0 T_1 / T_0$  ( $V_0 = V_1$  costante)
  - Trasformazione 2 con  $T_1$  costante  $\Rightarrow p_1 V_1 = p_2 V_2$  ( $T_1 = T_2$  costante)
  - Sostituendo nella seconda il valore della 1 si ha che  $p_0 T_1 / T_0 V_1 = p_2 V_2$
  - Ma  $V_0 = V_1$  e  $T_1 = T_2 \Rightarrow p_0 V_0 / T_0 = p_2 V_2 / T_2$

$$\frac{PV}{T} = \text{costante}$$

Per una data quantità di gas, cioè per un dato numero di moli

# Legge di Avogadro

Se raddoppiamo la quantità di sostanza, cioè il numero di moli  $n$ , nelle stesse condizioni sperimentalmente si nota che il calore di  $PV/T$  raddoppia, se la dimezziamo,  $PV/T$  si dimezza.

Quindi  $PV/T$  è direttamente proporzionale al numero di moli del gas

$$\frac{PV}{T} = \text{costante} = nR$$

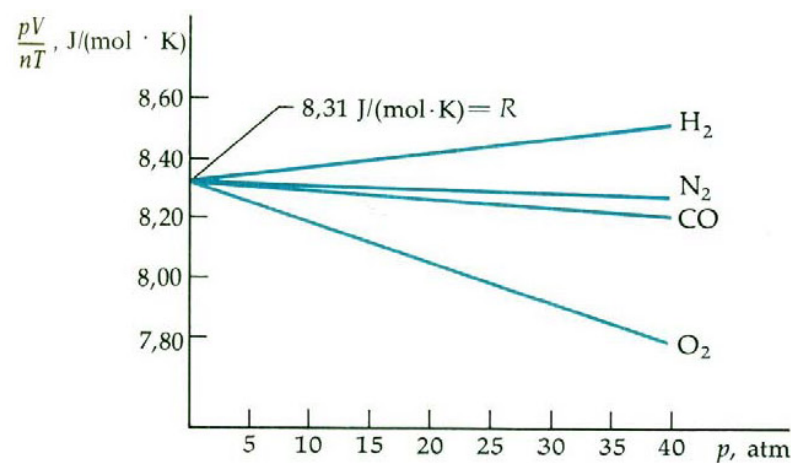
$R = 8.3145 \text{ J/K}^\circ \text{ mole}$  è la costante dei gas perfetti.

$k = R/N_A = 1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}^\circ$  è la costante di Boltzmann

Una forma equivalente è  $PV = NkT$  Dove  $N$  è il numero totale di particelle nel gas

Basta tenere conto che  $n = N/N_A$  e sostituire

# Trasformazioni di un Gas Ideale



A parità di pressione, gas diversi presentano un diverso valore di R

Lo stesso gas a diversi valori di P presenta un R diverso, però se si fa tendere P a zero allora tutti i valori di R convergono verso lo stesso valore di  $R=8.314 \text{ J/mol·K}$

PM = Peso Molecolare

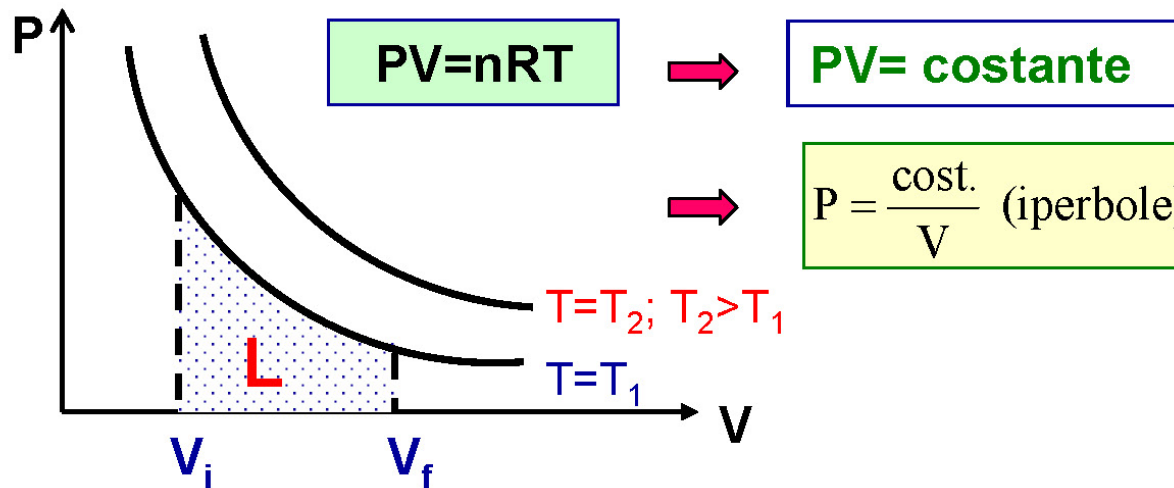
$$P = n \cdot \frac{RT}{V} ; n = \frac{m}{PM} \Rightarrow P = \frac{m}{PM} \cdot \frac{RT}{V} ; \rho = \frac{m}{V} \Rightarrow P = \rho \frac{RT}{PM}$$

Fare tendere P a zero equivale a fare tendere a zero la densità del gas.

Densità molto bassa vuol dire che le molecole del gas sono molto lontane le une dalle altre e non interagiscono più tra di loro.

Un gas perfetto è un gas per il quale si può trascurare l'interazione reciproca delle molecole. In altri termini possiamo dire che l'energia di interazione è trascurabile rispetto all'energia cinetica media delle particelle. Quest'ultima condizione si realizza anche per temperature elevate del gas.

# Lavoro svolto da un gas a T cost

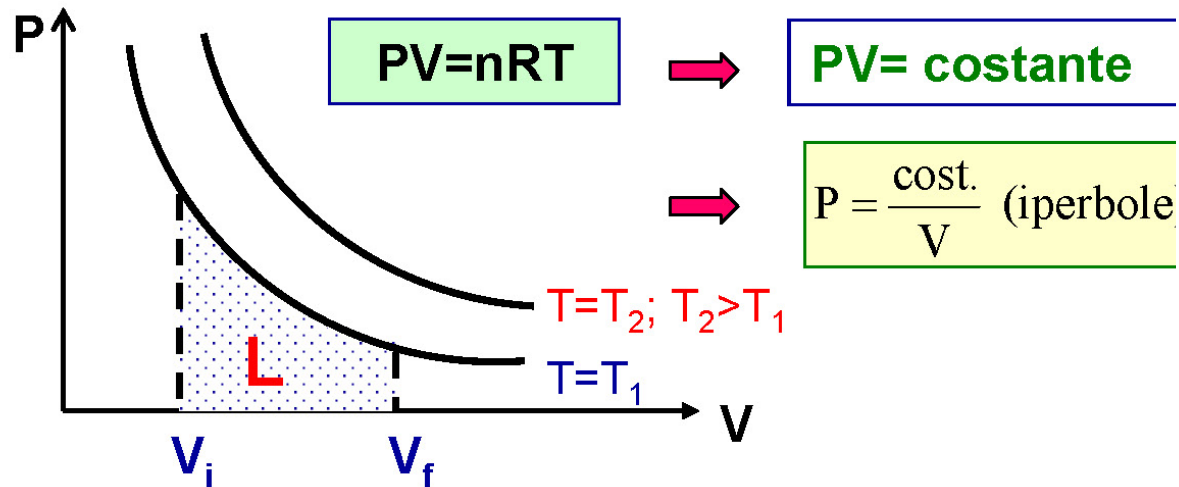


- Consideriamo  $n$  moli di gas contenute in un cilindro chiuso da un pistone libero di muoversi e a contatto con una sorgente termica a temperatura  $T$ .
- Il gas si espande dal volume  $V_i$  fino a  $V_f$ . Durante l'espansione la temperatura del gas rimane costante.  
Consideriamo una trasformazione reversibile.
- Il lavoro compiuto dal gas vale:

$$L = \int_{V_i}^{V_f} P \cdot dV \quad ; \quad P = \frac{nRT}{V} \quad [\text{questo vale per un gas perfetto}]$$

$$L = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV$$

# Lavoro svolto da un gas a T cost



- Se il gas passa da  $V_i$  a  $V_f$  con una trasformazione isoterma, si ha:

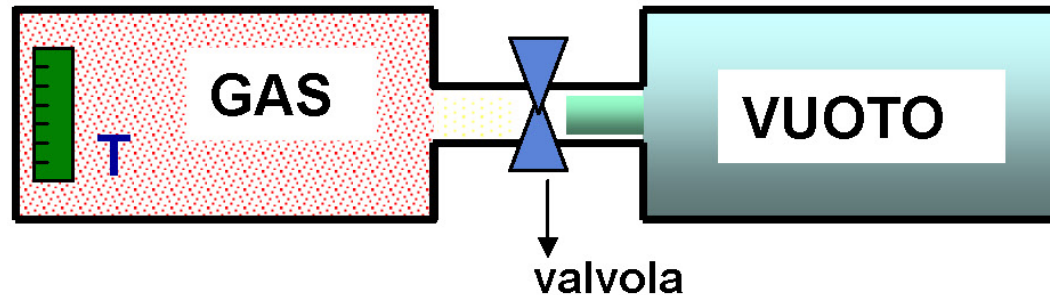
$$L = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT \cdot \ln V \Big|_{V_i}^{V_f} = nRT \cdot \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$L = nRT \cdot \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Se  $V_f > V_i \Rightarrow L$  è positivo (espansione)

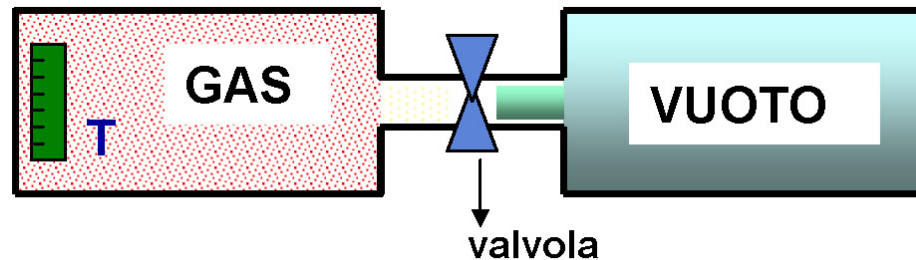
Se  $V_f < V_i \Rightarrow$  è negativo (compressione)

# Energia interna di un gas ideale



- Il gas è contenuto in un recipiente a pareti rigide ed adiabatiche, ed è collegato tramite una valvola ad un secondo recipiente rigido ed adiabatico in cui è stato fatto il vuoto.
- Il gas è quindi isolato termicamente dall'esterno.
- Si apre la valvola e si lascia espandere liberamente il gas nel secondo recipiente.
- Si aspetta il ristabilirsi dell'equilibrio termodinamico.
- Si trova che il volume del gas è cambiato, la pressione è cambiata, ma non è cambiata la temperatura del gas misurata con il termometro T (questo è valido a rigore solo per un gas ideale).

# Energia interna di un gas ideale



- Il gas non ha scambiato calore con l'esterno ( $Q=0$ ).
- Le pareti del contenitore sono rigide, quindi il gas non ha “scambiato” lavoro con l'esterno ( $L=0$ ).

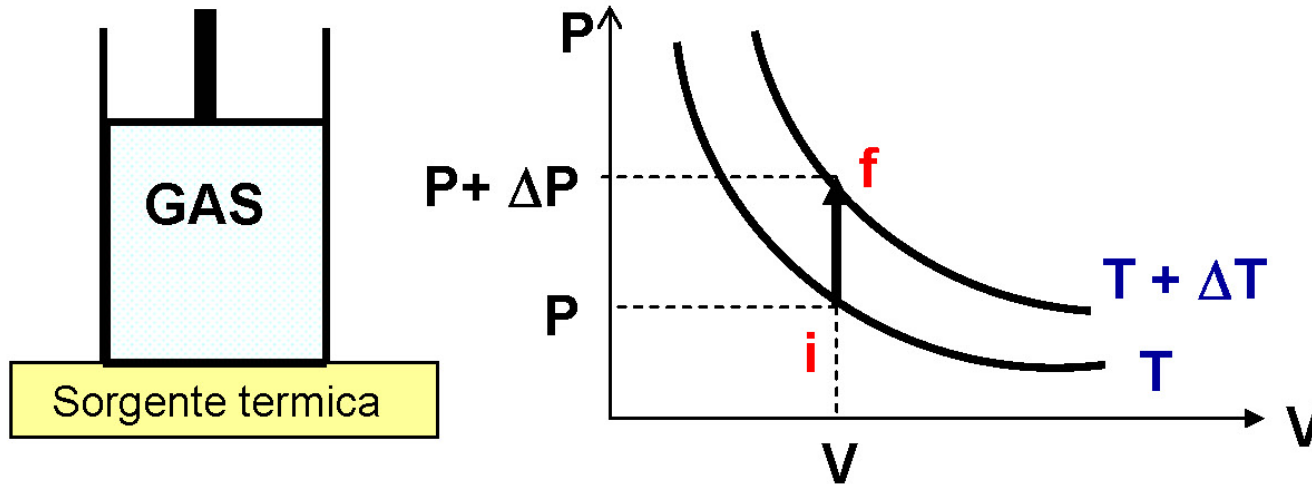
■ Allora:  $\Delta U = Q - L = 0 - 0 = 0$

non è variata l'energia interna del gas.

- Dato che la sola variabile termodinamica che non è cambiata è la temperatura, se ne conclude che l'energia interna di un gas perfetto è funzione solo della sua temperatura:

$$U = U(T)$$

# Calore specifico molare a $V$ cost



- Consideriamo  $n$  moli di un gas perfetto contenute in un cilindro chiuso da un pistone.
- Il volume del gas viene mantenuto costante durante la trasformazione.
- Il gas è a contatto con una sorgente termica a temperatura  $T$  con la quale può scambiare calore.
- Forniamo calore al gas aumentando la temperatura della sorgente di  $\Delta T$ .



# Calore specifico molare a $V$ cost

- La pressione del gas aumenta da  $P$  a  $P + \Delta P$ .

- Capacità termica:  $C = \frac{Q}{\Delta T}$

- Calore specifico molare (a volume costante):  $c_V = \frac{C}{n}$

- Quindi sussiste la seguente relazione tra il calore fornito al gas a volume costante, la variazione di temperatura ed il calore specifico molare a volume costante:

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

- Sperimentalmente si trova che per un gas monoatomico si ha:

$$C_V = \frac{3}{2}R = 12.5 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

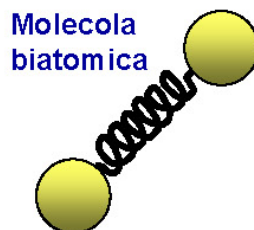
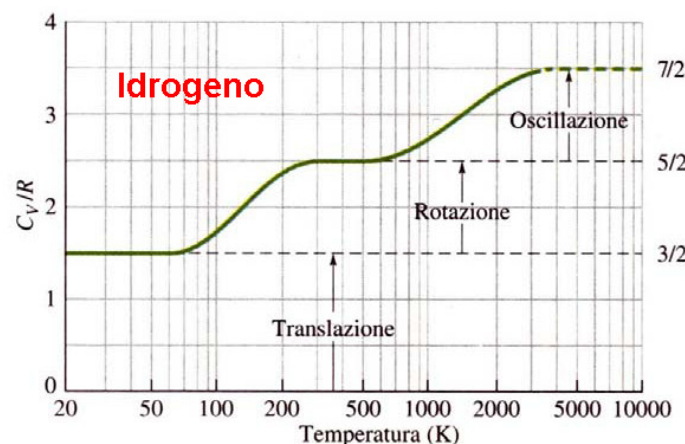
(si può dimostrare con la teoria cinetica dei gas)

# $C_V$ molare

- Per un gas biatomico ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) si ha:

$$C_V = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

- in realtà questo è vero per gran parte dei gas soltanto a temperatura ambiente. L'andamento del calore specifico molare in funzione della temperatura ha il comportamento seguente:



- Una molecola biatomica può traslare (3 gradi di libertà), può ruotare intorno al centro di massa (2 gradi di libertà), può vibrare lungo la congiungente i due atomi (2 gradi di libertà). I gradi di libertà che vengono via via eccitati sono funzione della temperatura.
- Per le molecole poliatomiche si ha:  $C_V \cong 3 \cdot R$

# E interna di un gas perfetto

- Se forniamo calore ad un gas a volume costante, si ha:

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

- Essendo una trasformazione a volume costante, non c'è variazione di volume e quindi il lavoro è nullo.
- Dal primo principio della termodinamica avremo quindi:

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

- L'energia interna è una funzione di stato. La sua variazione dipende solo dallo stato iniziale e finale, ma non dal tipo di trasformazione.
- Qualunque sia il tipo di trasformazione vale sempre:

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

# Calore specifico a p costante

- Ripetiamo l'esperimento fornendo calore al gas a pressione costante. Questa condizione può essere realizzata mettendo una massa  $m$  sopra al pistone, libero di muoversi.

- Avremo la relazione:  $Q = n \cdot c_p \cdot \Delta T$

- Per una trasformazione isobara si ha:  $L = P \cdot \Delta V$

- Per un gas perfetto ( $PV=nRT$ ) si ha:  $P \cdot \Delta V = n \cdot R \cdot \Delta T$

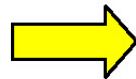
- Ricordiamo che:  $\Delta U = n \cdot c_v \cdot \Delta T$

- Mettendo insieme le tre equazioni si ha:

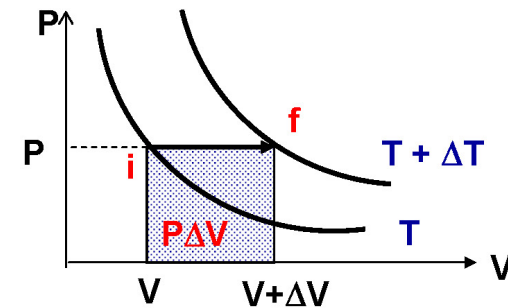
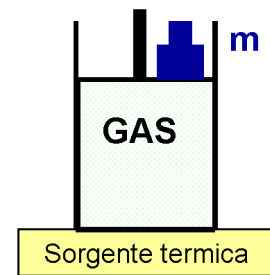
$$\Delta U = Q - L$$



$$nC_v \Delta T = nC_p \Delta T - nR \Delta T$$



$$C_v = C_p - R$$



Il calore specifico a pressione costante è più grande del calore specifico a volume costante perché parte del calore fornito al gas viene utilizzato come lavoro di espansione del gas.

# Trasf adiabatica rev

Non viene scambiato calore con l'ambiente esterno  $Q = 0$  e quindi  $L + \Delta U = 0$ .  
Il sistema scambia energia solo tramite lavoro meccanico.

$$PV^\gamma = \text{costante}$$

- Ovvero per una trasformazione adiabatica **reversibile** di un gas perfetto da uno stato **A** ad uno stato **B**, si ha:

$$P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma$$

$$\left[ \gamma = \frac{C_P}{C_V} \right]$$

- In una espansione adiabatica reversibile di un gas perfetto la temperatura **diminuisce**.

- Giustificazione “matematica”:

isoterma:  $P = \frac{\text{costante}}{V}$  ; adiabatica:  $P = \frac{\text{costante}}{V^\gamma}$

➡ l'adiabatica è una curva più “ripida”.

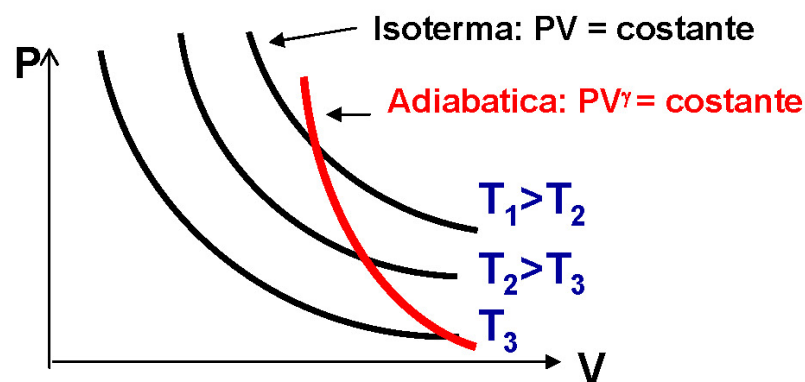
- Giustificazione “fisica”:

$$\Delta U + L = 0 \quad \Longleftarrow \quad (\text{adiabatica})$$

$$\Longrightarrow \quad L = -\Delta U$$

- In un'espansione il lavoro è positivo, quindi la variazione di energia interna deve essere negativa.
- Per un gas perfetto si ha:  $\Delta U = nC_V\Delta T$

➡  $\Delta T$  deve essere negativo, ovvero il gas nell'espansione adiabatica reversibile deve raffreddarsi.



UNA BOLLA DI 5.0 MOLLI DI ELIO (MONOATOMICO) E' IMMERSA A UNA CERTA PROFONDITA' IN ACQUA; L'ACQUA (E QUINDI L'ELIO) SUBISCE UN AUMENTO DI TEMPERATURA  $\Delta T$  DI 20 °C A PRESSIONE COSTANTE, COME CONSEGUENZA LA BOLLA SI ESPANDE.

- a) QUANTO CALORE  $Q$  VIENE AGGIUNTO ALL'ELIO DURANTE L'ESPANSIONE E L'AUMENTO DI TEMPERATURA?
- b) QUALE E' LA VARIAZIONE  $\Delta U$  DELL'ENERGIA INTERNA DELL'ELIO DURANTE L'AUMENTO DI TEMPERATURA?
- c) TROVARE IL LAVORO  $L$  FATTO DALL'ELIO.

## Problema

$$a) \quad C_p = C_v + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

$$Q = n C_p \Delta T = n \frac{5}{2} R \Delta T = 5 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8.314 \cdot 20 = 2080 \text{ J}$$

$$b) \quad \Delta U = n C_v \Delta T =$$

$$= 5 \cdot \frac{3}{2} R \cdot \Delta T = 5 \cdot \frac{3}{2} \cdot 8.314 \cdot 20 = 1250 \text{ J}$$

$$c) \quad \text{PRIMA LEGGE DELLA TERMODINAMICA: } Q - L = \Delta U$$

$$L = Q - \Delta U = 2080 - 1250 = 830 \text{ J}$$

Di quanto si e' espansa la bolla?

$$L = p \Delta V \rightarrow \Delta V = L/p.$$

Dato che e' immersa  $p = p_0 + \rho gh \rightarrow$

$$\Delta V = L/(p_0 + \rho gh)$$

con  $\rho$  = densita' dell'acqua

# Il Secondo Principio della Termodinamica

- Abbiamo visto che il primo principio regola la relazione, in una trasformazione termodinamica, fra variazione di energia interna, calore e lavoro scambiati.
- Ma il 1° principio non ci dice nulla a riguardo del fatto se una trasformazione può avvenire davvero.
- Per esempio, nell'esp. di Joule-Thomson (espansione libera di un gas) è palese che lo spontaneo ritorno del gas dalla 2<sup>a</sup> ampolla alla 1<sup>a</sup> non avviene, ma non sarebbe in contrasto col 1° principio
- Così anche che il calore ceduto all'acqua nell'esp. di Joule non possa tirare su i pesi collegati al mulinello o che del calore possa spontaneamente trasferirsi da un corpo freddo ad uno caldo
- E' il 2° principio a dirci quali processi, non in contrasto col 1° principio, possono realmente accadere



1. Dalla prima legge della termodinamica abbiamo:

$$\Delta U = Q - L$$

Sappiamo che possiamo trasformare interamente del lavoro in calore, ad esempio con l'attrito.

È vero il viceversa?

- Cioè, possiamo trasformare interamente del calore in lavoro?  
Se fosse possibile potremmo, ad esempio, ottenere del lavoro raffreddando il mare (moto perpetuo di seconda specie).

2. Come mai alcuni processi avvengono spontaneamente soltanto in una direzione temporale? Ad esempio il gas che esce spontaneamente da un contenitore.

In altre parole, che cosa definisce il verso di scorrimento del tempo?

- Per formalizzare l'aspetto di irreversibilità di una trasformazione si introduce il concetto di Entropia.