

APPLICAZIONI DEL 1° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA A SISTEMI IDROSTATICI

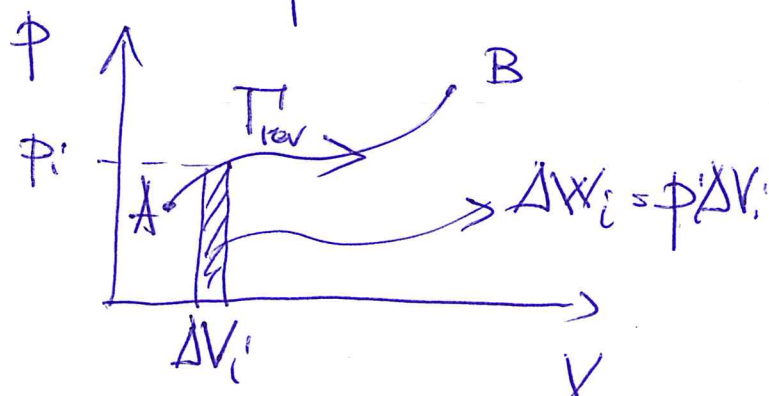
1

x Descritti da p, V, T e eq. di stato $f(p, V, T) = 0$
→ due variabili indipendenti

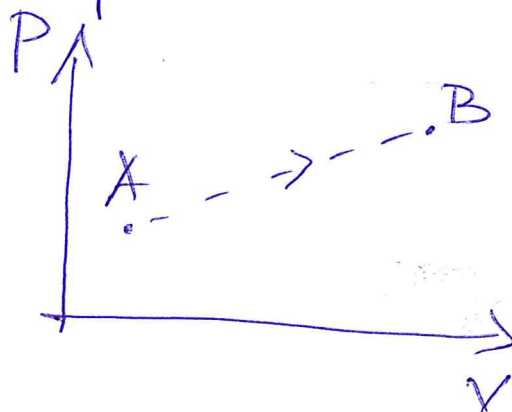
Es $pV = nRT$ eq. stato gas perfetti

x Rappresentazione frequente delle trasformazioni termodinamiche nel piano (V, p) , "piano di Clepeyron";

Es: Espansione REVERSIBILE



Espansione IRREVERSIBILE



Se REVERSIBILE

1. p e V sono definiti in ogni punto della trasformazione
→ traiettoria rappresentabile nel piano

2. Si può calcolare il lavoro (area sottesa alla curva):

$$W_{AB} = \lim_{\Delta V_i \rightarrow 0} \sum_i p_i \Delta V_i = \int_{A, T_{rev}}^B p dV$$

Se IRREVERSIBILE, p e V non sono definiti lungo la trasformazione → linea tratteggiata che connette stati di equilibrio A e B

Note sul LAVORO

1) Per una trasformazione generica (rev. o irr.) il lavoro è misurabile tramite $p_e dV$, dove p_e è la pressione esterna al sistema (il sistema compie lavoro contro la forza esterna, $F_e = p_e S$, determinando uno spostamento $ds = dV/S$).

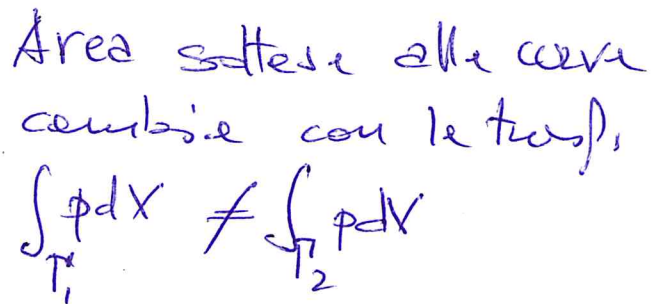
x In una trasformazione reversibile, attraverso stati di quasi-equilibrio, $p_i \approx p_e$ e possono essere identificati (in ogni istante si ha $p_i = p_e + dp$, e c'è espansione, ma con $dp \rightarrow 0$). Dunque posso usare la relazione integrale (1) con $p = p_i$.

x In una trasformazione irreversibile, la relazione (1) non è utilizzabile.

In molte situazioni $p_e = \text{cost}$, ad esempio nell'espansione di un gas in un cilindro con pistone, contro la p atmosferica e si può scrivere $W = p_e(V_B - V_A)$.

Attenzione: l'espressione per il calcolo del lavoro dipende dalla situazione e dal tipo di trasformazione.

2) W_{AB} dipende dalla trafilatura e non solo dalle condizioni iniziali e finali.



- $\frac{W}{AB} > 0$ per espansione (freccia vs V crescente)
- $\frac{W}{AB} < 0$ per compressione (freccia vs V decrescente)

$$|W_{Esp}| < |W_{Comp}|$$

$\chi > 0$ ciclo pericorico in rep orb
 $\chi < 0$ " " in rep antiorb

(4.)

Scambi di calore e calori specifici nei gas

x Per il calcolo del calore scambiato in una transf. generica bisogna ricorrere, in modo generalissimo, al 1° principio: $\Delta Q = dU + \Delta W$

x Per solidi e liquidi si è visto che $\Delta W \approx 0$ (poiché $dV \approx 0$) e si è trovata l'espressione empirica:

$$(*) \quad dQ = C_T dT \quad \begin{cases} C_T = MC & \text{specif.} \\ C_T = n C_m & \text{molare} \end{cases}$$

x Nei gas ΔW non è trascurabile. Si può arrivare a un'espressione analoga a (*), ma si DEVE specificare il processo in cui il calore è scambiato

x Per trasformazioni reversibili di un gas:

$$(2) \quad dQ = dU + p dV \quad \text{diff. esatto}$$

x È possibile definire

$$C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \quad \begin{array}{l} \text{calore specifico (molare)} \\ \text{a } p \text{ costante} \end{array}$$

$$C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V \quad \begin{array}{l} \text{calore specifico} \\ \text{a } V \text{ costante} \end{array}$$

Dall'eq (2) discende:

(5)

$$C_p = \frac{d}{dT} (dU + p dV)_p =$$
$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \quad \left(\text{essendo } \frac{dp}{dT} = 0 \right. \\ \left. \text{per } p = \text{cost} \right)$$

Analogamente:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (p dV = 0 \text{ per } V = \text{cost})$$

- In queste espressioni indico derivate parziali, poiché U è funzione di stato e può dipendere anche da p e V e non solo da T (invece V e p cost e' solo funzione di T : $V = V(T, p_{\text{cost}})$ quindi non occorre la derivata parziale. -

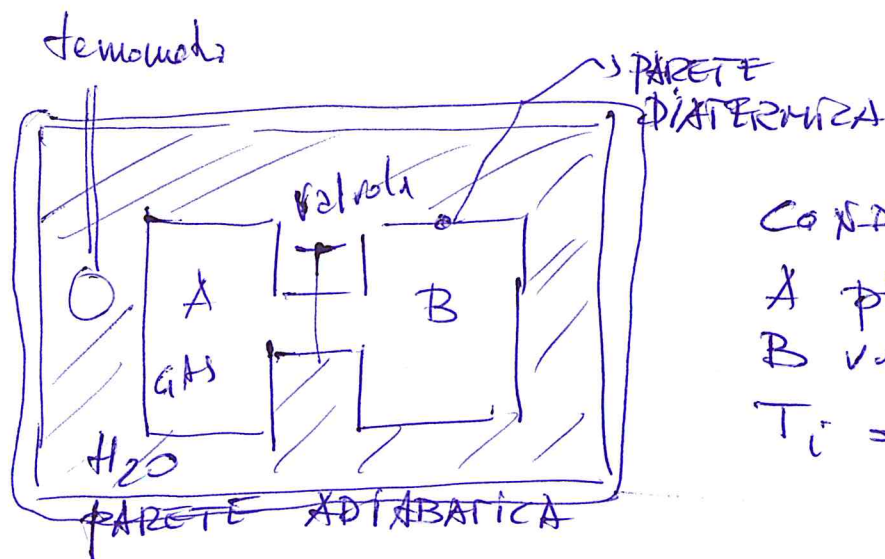
Inoltre ho indicato i pedici p e V alle derivate per non creare confusione su quale variabile termodinamica è costante nella trasformazione.

- Dal confronto fatto "immaginare" che $C_p > C_v$ (parte del calore è spesa nell'espansione del gas), ma devo però conoscere le relazioni tra $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p$ e $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$ per essere specifico

En. Interni di un gas perfetto : $U = U(T)$ (6)

Esperimento di Joule : ESPANSIONE LIBERA DI UN GAS

Sappiamo che $T_A > T_B$
 $\left\{ \begin{array}{c} A \\ B \end{array} \right\}_{\text{diat}} \Rightarrow T_e \text{ con } T_A > T_e > T_B$
equilibrio termico



COND INIZIALI :

A pieno V_A, P_A

B vuoto

$T_i = T_{H_2O}$ equilibrio

→ Espansione libera aprendo il rubinetto

COND. FINALI (osservate sperimentalmente) :

$T_f \approx T_i$ per tutti i gas ideali

→ Si ammette $T_f = T_i$ gas perfetto

Inoltre : $V_f = V_A + V_B$, $P_B < P_A$ (Eq. stato gas)

$W = 0$ (volume ^(sistema) invariato)

$Q = 0$ (temp invariato)

Conclusioni $\Delta U = Q - W = 0$, ma p e V cambiano

Dunque $U = U(T)$. è funzione solo di T in
un gas perfetto

(7.)

Poiché $U = U(T)$, non è necessario specificare che il volume (o la pressione) devono essere mantenuti costanti -

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \equiv \frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P$$

$$\Rightarrow U(T) = C_V T + U_0$$

[U_0 costante di integrazione = energia residua del sistema a $T = 0 \text{ K}$, ma possiamo ignorarla in tutti i processi in cui interviene ΔU]

Per le trasformazioni a p costante si trova ($n=1$)

$$\begin{aligned} C_P &= \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT} + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_P \\ &= C_V + P \frac{d}{dT} \left(\frac{RT}{P} \right)_P = C_V + R \end{aligned}$$

$$\boxed{C_P = C_V + R} \quad \text{Relazione di Mayer}$$

C_P e C_V possono essere utilizzati per calcolare il calore scambiato in trasf. reversibili di gas $\rightarrow$

(7)

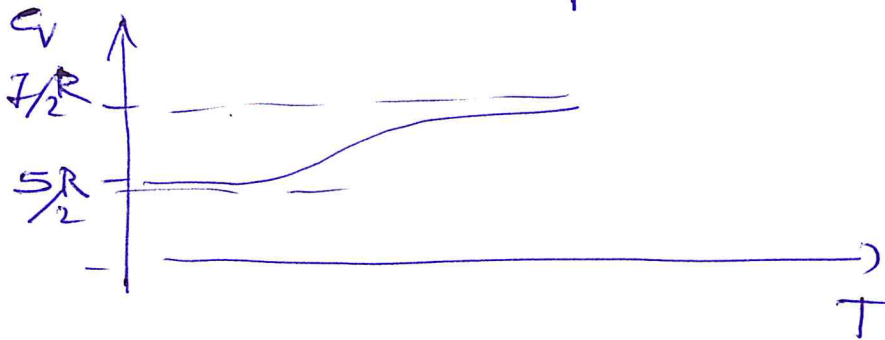
Valori sperimentali per C_v e C_p e $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$
 (giustificabili in base al modello cinetico del gas)
Gas monoatomici

$$\begin{cases} C_v = \frac{3}{2} R \\ C_p = \frac{5}{2} R \end{cases} \quad \gamma = \frac{5}{3}$$

Gas biatomici (non tutti)

$$\begin{cases} C_v = \frac{5}{2} R \\ C_p = \frac{7}{2} R \end{cases} \quad \gamma = \frac{7}{5}$$

Per altri gas biatomici C_v (e $C_p = C_v + R$) sono
 funzioni lente della temperatura



Usando questi valori è possibile calcolare

$$\Delta U = C_v \Delta T \quad \text{f. trasl.} \quad (\Delta U \text{ iso termico})$$

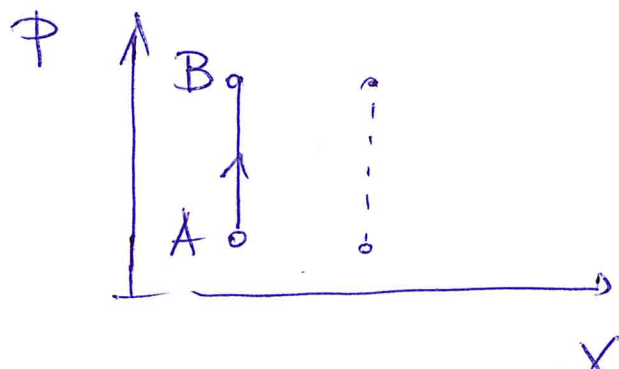
$$\Delta Q = C_v \Delta T \quad \text{isocora}$$

$$\Delta Q = (C_v + R) \Delta T \quad \text{isobara}$$

Studio di trasf. motori di gas perfetti

(8)

1. Trasformazione isocora ($V = \text{cost}$)



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

($C_V = \text{cost}$)

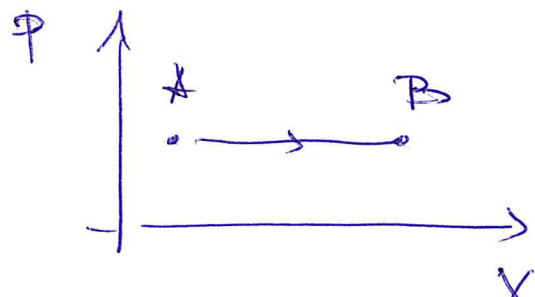
La relazione vale anche
per trasf. irreversibili

Poichè $V = \text{cost}$, $P \propto T$ (eq. di stato)

Lo scambio di calore comporta variazioni di P
e T proporzionali [Es. pneumatici dell'auto
scaldati per attrito]

—————○—————

2. Trasformazione isobara ($P = \text{cost}$)



Nota: la pressione del
gas è costante (e identica
alla pressione esterna)
Cambiano: $V \propto T$

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

$$W = P (V_B - V_A)$$

→
segue

Possiamo esprimere il lavoro usando l'eq. di stato: (9)

$$W = p(V_B - V_A) = p\left(\frac{nRT_B}{P} - \frac{nRT_A}{P}\right) = nR(T_B - T_A)$$

D'altronde, dal 1° principio

$$Q = U + W$$

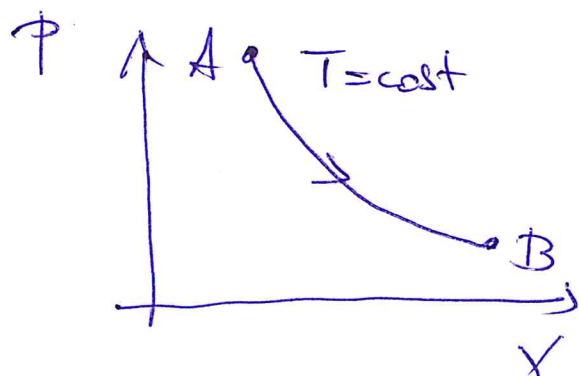
e per questo ricorrendo:

$$nC_p(T_B - T_A) = nC_v(T_B - T_A) + W$$

così $W = n(C_p - C_v)(T_B - T_A)$, che coincide con l'espressione precedente, poiché $C_p - C_v = R$

————— o —————

3. Trasformazione isoterma ($\Delta T = 0$)



$$\Delta U = 0$$

$$Q = W \quad (\geq 0)$$

$$p_A V_A = p_B V_B$$

Se REVERSIBILE:

$$Q = W = \int_A^B p dV = nRT \int_A^B \frac{dV}{V} = nRT \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

In una trasf. isoterma $Q \neq 0$ sempre, salvo nel limite $T \rightarrow 0$ cioè deve sempre esserci scambio di calore con l'ambiente.

4. Trasf. adiabatica reversibile ($Q=0$) (10)

1° principio $dU + p dV = 0$

4 mole Gas perf $C_V dT = -p dV$

Usando eq. di stato $pV = nRT$;

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

Integrando:

$$C_V \ln T = -R \ln V + \text{cost}$$

Da cui derivando i termini

$$C_V \ln T + R \ln V = \text{cost}$$

$$\ln T + \frac{R}{C_V} \ln V = \text{cost}$$

$$\ln(T V^{R/C_V}) = \text{cost}$$

$$\boxed{T V^{R/C_V} = \text{cost}}$$

$$(R/C_V = \gamma - 1)$$

Eq. di una trasformazione
adiabatica reversibile nel
piano (T, V)

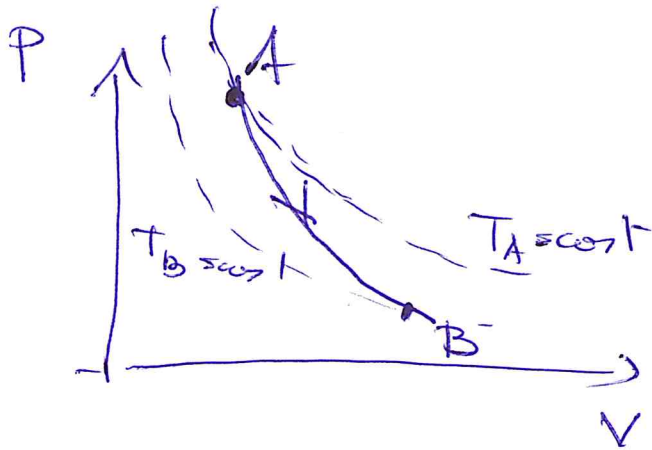
Usando l'eq. di stato $pV = nRT$ si può esprimere
l'equazione per (V, p) e (p, T) :

$$\boxed{p V^\gamma = \text{cost}}$$

$$\boxed{T p^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{cost}}$$

Diagramma $P(V, p)$:

(11)



nota: cambiano
sia p , che T , e V

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

$\gamma > 1$ e' per "gas ideale" (*)
di $pV = \text{cost}$

$$Q = 0$$

$$\Delta U = -W = C_V(T_B - T_A)$$

Si può esprimere il lavoro anche tramite inte-
gration esplicita di

$$W_{AB} = \int_A^B p dV = K \int_A^B \frac{dV}{V^\gamma} =$$

$$= \frac{K}{1-\gamma} (V_B^{1-\gamma} - V_A^{1-\gamma}) = \frac{1}{1-\gamma} (P_B V_B - P_A V_A)$$

○

(*) (*)

Da $W = -C_V(T_B - T_A)$

→ Espansione adiab.

$W > 0$ Gas si raffredda

→ Compressione adiab.

$W < 0$ Gas si scalda

Proprietà generale di legge di potenza

$$y = kx^{\alpha}$$

$$\frac{dy}{dx} = k \alpha x^{\alpha-1}$$

$$\cancel{kx^{\alpha}} \cdot \frac{d}{dx}$$

$$\frac{dy}{dx} = kx^{\alpha} \cdot \frac{\alpha}{x}$$

$$\frac{dy}{dx} = y \frac{\alpha}{x}$$

$$\frac{dy}{y} = \alpha \frac{dx}{x}$$

Variazione relativa proporzionale tramite
indice della legge di potenza

Applicazioni (adiabatiche) :

1) Velocità del suono in un gas

$$v = \sqrt{\frac{\beta}{\rho}} = \left[\frac{\text{proprietà elastica}}{\text{proprietà inerziale}} \right]^{1/2} \text{ del mezzo}$$

Il coeff. di comprimibilità β è definito da

$$\Delta p = -\beta \frac{dV}{V}$$

Nei compressioni e espansioni del gas in un'onda sonora sono così rapide da avvenire senza scambio di calore con il gas circostante $\Rightarrow$ Trasf. adiabatica

$$\begin{aligned} p &= \frac{K}{V^\gamma} \\ \frac{dp}{p} &= -\gamma \frac{dV}{V} \end{aligned} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{in modo esplicito} \\ \Rightarrow dp = -\gamma K V^{-\gamma-1} dV \\ \boxed{dp = -\gamma p \frac{dV}{V}} \end{array} \right.$$

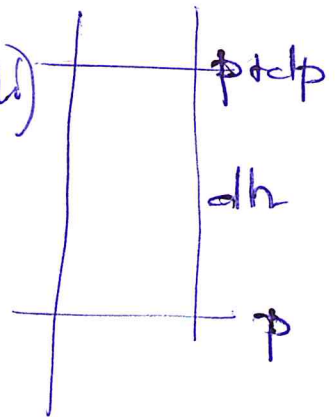
quindi $\beta = \gamma p \quad (\gamma > 1)$

Se avessimo usato l'eq. di stato dei gas perfetti avremmo trovato $\beta = p$ - I dati speriment. confermano l'esp. la correttezza dell'uso dell'eq. per la transf. adiabatica

(13)

2) Variazione di T_{atm} con la quota

x conenti di convezione (assensibili)

x Espansione adiabatica
(aria cattivo conduttore)

$$dp = -\rho g dh \quad \text{--- Eq. di Stevino}$$

Per un gas perfetto $\rho = \frac{M}{V} = \frac{pA}{RT}$

$$\frac{dp}{p} = - \frac{gA}{R} \frac{dh}{T} \quad (*)$$

In una trasformazione adiabatica usando T e p come
variabili indep $T p^{(\gamma-1)/\gamma} = \text{cost} \Rightarrow T = K p^{(\gamma-1)/\gamma}$

Dalle proprietà delle derivate delle leggi di potenza

segue $\left| \frac{dT}{T} = \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{dp}{p} \right|$

Sostituendo in (*) si ottiene

$$\frac{dT}{dh} = - \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{gA}{R} \approx - \frac{4}{7} \cdot \frac{10 \text{ ms}^{-2} \cdot 30 \times 10^{-3} \text{ kg/m}}{8.3 \text{ J/mol K}}$$

$$\approx - \frac{0.6}{60} \frac{\text{K}}{\text{m}} \approx 10^{-2} \text{ K/m}$$

$$\left(\frac{dT}{dh} \approx - 1 \text{ K/100 m} \right)$$