

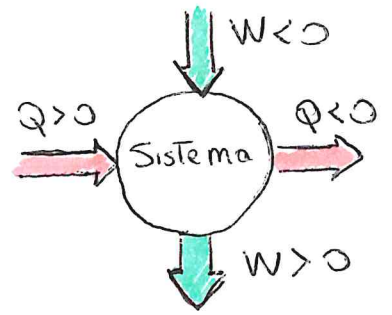
• Convenzione Segni:

$Q > 0$  se assorbito dal sistema

$Q < 0$  se ceduto dal sistema

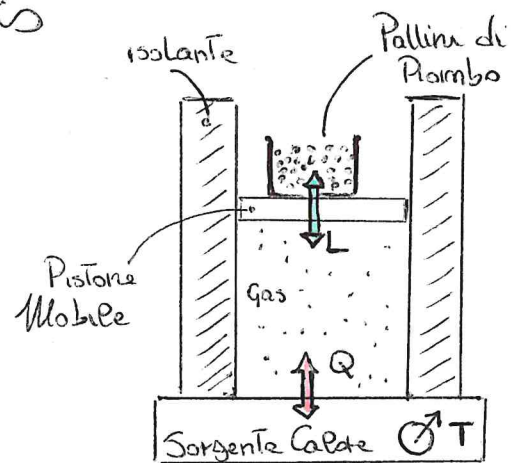
$W > 0$  se sistema fornisce lavoro

$W < 0$  se si compie lavoro sul sistema



• Lavoro in un sistema Termodinamico

- Si consideri un gas confinato in un recipiente adiabatico, con pistone immobile a contatto con una sorgente di calore a  $T$  variabile (e.g. una piattaforma riscaldabile). La pressione del gas è in equilibrio con la gravità.



c) Rimuovendo 1 ad 1 i pallini di piombo dalla gravità il pistone si alza, ovvero il gas compie lavoro.

• Per ogni pallino rimosso il lavoro infinitesimo compiuto dal sistema è:

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{s} = p S ds = p dV$$

$\swarrow$  pressione gas       $\swarrow$  Superficie pistone       $\rightarrow$  Variazione Infinitesima del volume

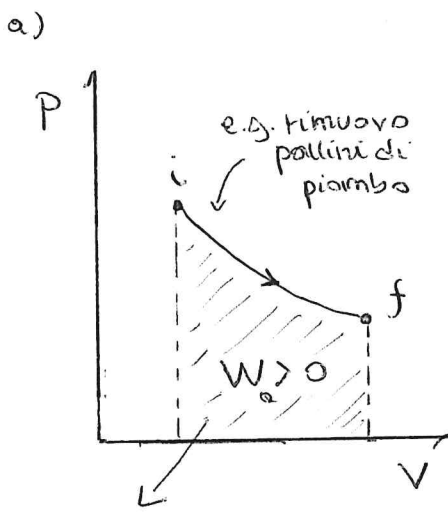
• Dopo aver rimosso tutti i pallini facendo passare il volume da  $V_i$  a  $V_f$ , il lavoro totale svolto sarà:

$$W = \int dW = \int_{V_i}^{V_f} p(V) dV$$

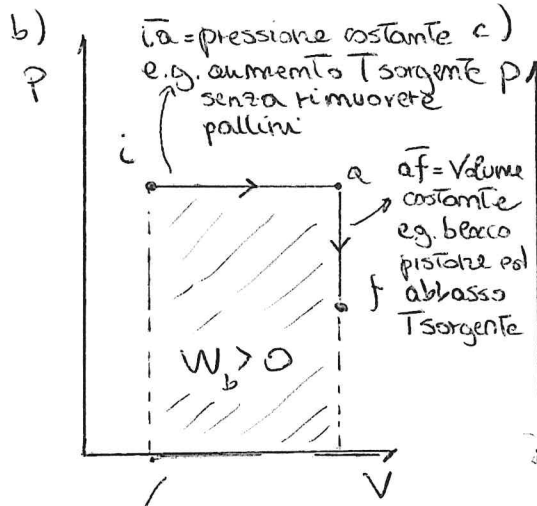
$\rightarrow$  in genere la pressione è funzione del volume



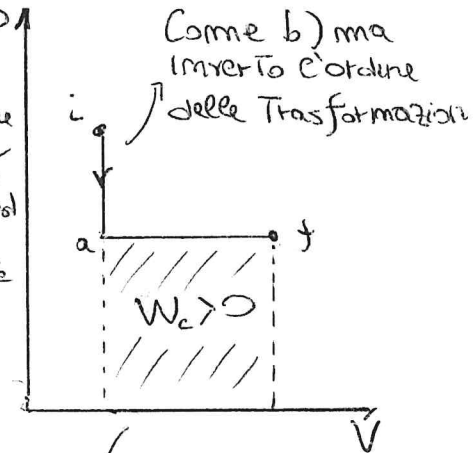
→ Il lavoro compiuto dal (sue) sistema dipende da come passo dallo stato iniziale  $V_i$  a quello finale  $V_f$ . Esaminiamo il piano  $p$ - $V$  (piano di Clapeyron)



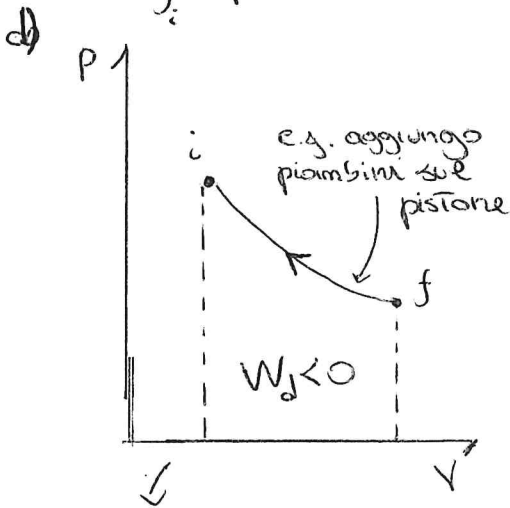
Lavoro = Area sottesa alla curva tra "i" e "f":  
 $W = \int_i^f p(V) dV$



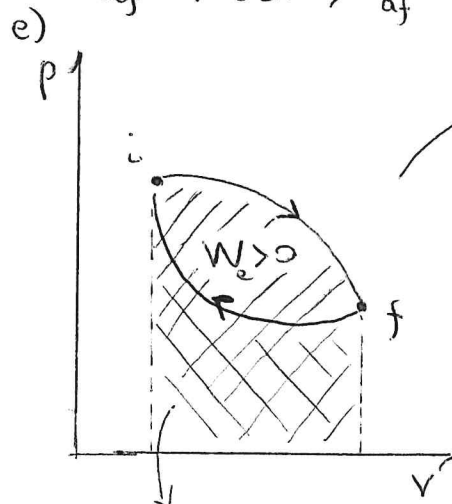
Stessi "i" e "f" ma  $W_b > W_a$ .  
 $\bar{a}f: V = \text{cost} \Rightarrow W_{af} = 0$



Stessi "i" e "f" ma  $W_c < W_a < W_b$   
 $\bar{i}a: V = \text{cost} \Rightarrow W_{ia} = 0$



Cambio verso della trasformazione:  
 $W_d = \int_f^i p(V) dV = - \int_i^f p(V) dV = -W_a < 0$   
 ovvero compio lavoro sul sistema



Il lavoro totale corrisponde all'area racchiusa dal ciclo

Ciclo Termodinamico: il sistema eseguita la trasformazione torna allo stato iniziale:

$$W_e = W_{if} + W_{fi}$$

$\hookrightarrow > 0$        $\hookrightarrow < 0$

N.B. Se percorso il ciclo in senso orario  $W > 0$ , se lo percorso in senso antiorario  $W < 0$  (si invertono i segni di  $W_{if}$  e  $W_{fi}$ )



## • Trasformazioni Reversibili & Irreversibili

Data una trasformazione generica, gli stati intermedi per cui passa ~~la trasformazione~~ il sistema possono essere o non di equilibrio.

Partendo da uno stato di equilibrio, ed alterandolo molto lentamente (in modo infinitesimo) le condizioni esterne, ~~il sistema~~ (TRASFORMAZIONE

QUASI-STATICA), il sistema ha modo di seguire ed adattarsi lentamente alle nuove condizioni.

Se inoltre non sono presenti forze dissipative allora tutti gli stati attraversati dal sistema sono di equilibrio.

**TRASFORMAZIONE REVERSIBILE:** Trasformazione quasi statica in assenza di qualsiasi forza dissipativa. Gli stati attraversati dal sistema in tale trasformazione sono di equilibrio, e le coordinate termodinamiche che lo descrivono sono definite lungo la trasformazione.

**TRASFORMAZIONE IRREVERSIBILE:** Trasformazione in cui sono presenti forze dissipative ed il sistema passa attraverso stati di non equilibrio.  $\rightarrow$  In pratica in natura tutte le trasformazioni sono irreversibili.

Nota: Il I° principio della Termodinamica è assunto come postulato basato sull'esperienza.

Nota: Al conitativo della quantità ( $Q-W$ ),  $Q$  e  $W$  dipendono dalla trasformazione che congiunge i due stati termodinamici,

Nota: Nell'enunciato del I° p. della Termodinamica assumiamo che non ci siano variazioni dell'energia cinetica & potenziale del sistema in esame

• I° principio della Termodinamica:

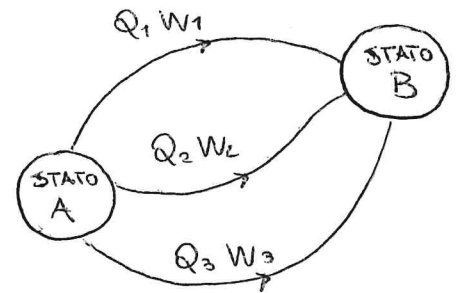
Dato un sistema che compie una Trasformazione generica dallo stato A allo stato B, scambiando lavoro e calore con l'ambiente, la quantità  $(Q-W)$  risulta indipendente dalla Trasformazione:

$$i) \quad Q-W = \Delta U, \quad Q = \Delta U + W$$

Ovvero la quantità  $(Q-W)$  rappresenta il cambiamento di una proprietà intrinseca del sistema,  $\Delta U$ , la sua energia interna.

Per una Trasformazione infinitesima:

$$ii) \quad dQ = dU + dW$$



$$Q_1 - W_1 = Q_2 - W_2 = Q_3 - W_3 = U_B - U_A$$

- La i) e ii) esprime il bilancio energetico in una Trasformazione termodinamica
- L'energia interna,  $\Delta U$ , è una funzione di stato le cui variazioni danno gli scambi energetici tra sistema ed ambiente durante una Trasformazione.
- Quando durante una Trasformazione si fornisce energia al sistema, tramite lavoro meccanico o calore, questa resta "immagazzinata" sotto forma di energia interna.
- $\Delta U$  è un'energia legata a proprietà interne del sistema, come il moto molecolare o forze intermolecolari.

Nota: L'espansione libera è una Trasformazione IRREVERSIBILE, che non può essere eseguita lentamente, i cui stati intermedi NON sono di equilibrio (ovvero le variabili Termodinamiche del sistema NON assumono un unico valore istante per istante)



• data una qualsiasi trasformazione ciclica ( $U_A = U_B$ )

$$\Delta U = 0 \Rightarrow Q = W \Rightarrow \text{Lavoro scambiato uguale al calore scambiato}$$

• In base alla convenzione dei segni adottata:

$\Delta U > 0$  se immettiamo calore ( $Q > 0$ ) o compiamo lavoro sul sistema ( $W < 0$ )

$\Delta U < 0$  se il sistema compie lavoro ( $W > 0$ ) o se cede il calore ( $Q < 0$ )

• Alcune trasformazioni notevoli:

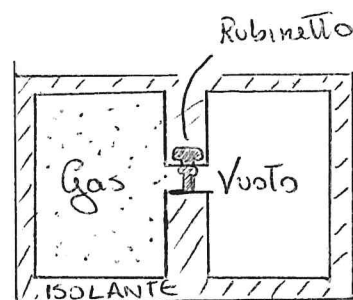
• Adiabatica:  $Q = 0 \Rightarrow \Delta U = -W$

↳ e.g. Gas in recipiente isolato con pistone immobile (NO SORRENTE CALORE)

• Isocora:  $V = \text{cost} \Rightarrow W = 0 \Rightarrow \Delta U = Q$

• Espansione libera:  $Q = W = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$

Non viene compiuto alcun lavoro perché il gas si espande nel vuoto, quindi non è contrastato da nessuna pressione.



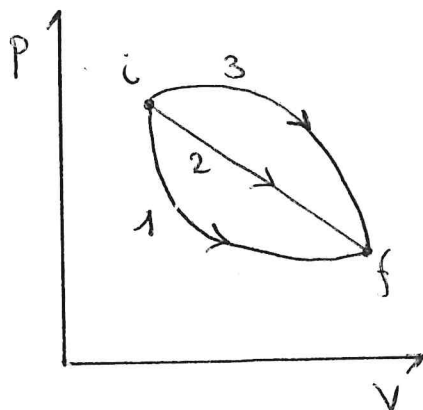
• Esempio: piano P-V

Si considerino le 3 trasformazioni:

i)  $\Delta U ? \rightarrow \Delta U_1 = \Delta U_2 = \Delta U_3$

ii)  $W ? \rightarrow W_3 > W_2 > W_1$

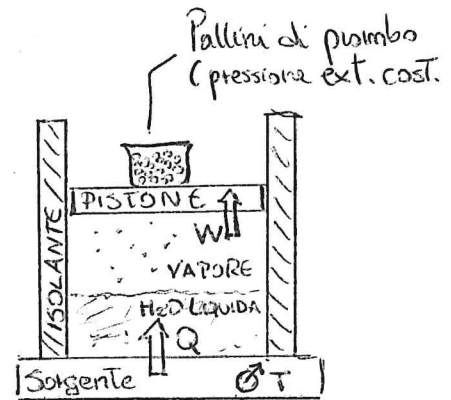
iii)  $Q ? \rightarrow Q = \Delta U + W \xrightarrow{i) + ii)} Q_3 > Q_2 > Q_1$





• Esempio: Lavoro, Calore, Energia Interna (da fare dopo pag 26)

Si consideri  $m_{H_2O}$  allo stato liquido confinato in un contenitore isolato a contatto con una sorgente di calore che mantiene costante la temperatura a  $T = 100^\circ C$ . L'acqua passa dallo stato liquido,  $V_{liq}$ , a quello di vapore,  $V_{vap}$ , a pressione costante,  $P_{ext}$ .



i) Lavoro compiuto nella trasformazione:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p_{ext} dV = p_{ext} (V_{vap} - V_{liq}) > 0 \rightarrow \begin{array}{l} \text{Il sistema solleva} \\ \text{il pistone compie} \\ \text{lavoro} \end{array}$$

ii) Calore fornito al sistema dalla sorgente:

$T = \text{costante}$  durante cambiamento di fase

$$Q = m_{H_2O} \lambda > 0 \quad (\lambda_{H_2O}^{ebollizione} = 2256 \text{ kJ/kg})$$

iii) Variazione Energia Interna

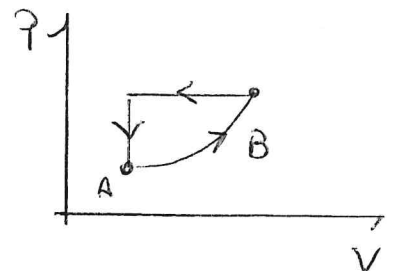
$$\Delta U = Q - W = -p_{ext} (V_{vap} - V_{liq}) + m_{H_2O} \lambda_{H_2O}$$

• Esempio: Ciclo

•  $\Delta U, Q \ll Q$

$\rightarrow \Delta U = 0$  poiché trasformazione ciclica

$\rightarrow W < 0$  poiché  $\int_A^B p dV < | \int_B^A p dV |$  (ciclo percorso in senso orario)



Dato che  $\Delta U = 0 = Q - W \rightarrow Q = W \rightarrow Q < 0$

- Alcuni Calori Specifici

Sostanza	$c$ [ $J/(kg \cdot K)$ ]
Piombo	128
Rame	386
Vetro	840
Mercurio	140
Acqua	4190

• Calorimetria:

• Esistono vari processi termodinamici (molto comuni) in cui è possibile ricavare un'espressione analitica del calore scambiato in funzione delle variabili termodinamiche

• Calore scambiato da una quantità  $m$  di una sostanza che passa da  $T_i$  a  $T_f$ :

$$i) \quad Q = m c (T_f - T_i)$$

$c$ : Calore specifico; u.d.m.  $[J/kgK]$

↳ È una grandezza caratteristica della sostanza che in genere può dipendere dalla temperatura

Da i) segue che per uno scambio infinitesimo di calore  $dQ$ :

$$ii) \quad c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \quad (T_f - T_i = T + dT - T = dT)$$

• Ovvero il calore specifico rappresenta il calore che bisogna scambiare con l'unità di massa di una data sostanza, alla temperatura  $T$ , per variare la temperatura di  $1 K$ .

•  $c$  "misura" la facilità con cui una sostanza cambia la propria temperatura. Minore è  $c$  e più facilmente la sostanza cambia temperatura.

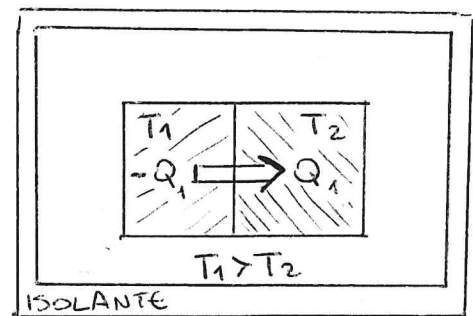


•  $C = cm$  : CAPACITA TERMICA ; u.d.m.  $[J/K]$

↳ Dipende dal Tipo di sostanza (tramite  $c$  (e quindi può dipendere dalla Temperatura) - e dalla massa della sostanza.

• Esempio : Temperatura di Equilibrio

Due corpi a temperature differenti sono messi a contatto in un recipiente adiabatico. Trovare Temperatura Equilibrio:



$$\Delta U_{\text{sys}} = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0 \rightarrow \text{Il sistema non scambia né lavoro né calore con l'ambiente}$$

$$\Delta U_1 = -\Delta U_2 \Rightarrow Q_1 = -Q_2 \quad (\text{non viene scambiato lavoro tra i corpi, } V_1 \text{ e } V_2 \text{ costanti)}$$

$$m_1 c_1 (T_{\text{eq}} - T_1) = -m_2 c_2 (T_{\text{eq}} - T_2)$$

$$T_{\text{eq}} = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

$$\text{Se } T_1 > T_2 \Rightarrow T_1 > T_{\text{eq}} > T_2$$

Sostanza	Cambiamento fase ( $P_{atm}$ )	$\lambda$ [J/Kg]
H <sub>2</sub> O	Fusione (273 K)	$3,3 \cdot 10^5$
H <sub>2</sub> O	Ebollizione (373 K)	$22,6 \cdot 10^5$
Al	Fusione (933 K)	$9 \cdot 10^4$
Al	Ebollizione (2723 K)	$11,4 \cdot 10^6$
Pb	Fusione (600 K)	$24,5 \cdot 10^3$
Pb	Ebollizione (2023 K)	$87,1 \cdot 10^4$

Nota: Ebollizione avviene quando la pressione massima del vapore eguaglia la pressione esterna.



## ◦ Cambiamenti di Fase:

Sono processi Termodinamici ISOTERMICI ( $T = \text{cost}$ ) in cui una sostanza passa da una fase (o stato) all'altra. - solido  $\leftrightarrow$  liquido  $\leftrightarrow$  vapore  $\leftrightarrow$  solido.

Fusione e solidificazione avvengono ad una determinata Temperatura; l'evaporazione di un liquido invece ha luogo a qualsiasi Temperatura.

Il calore scambiato in queste trasformazioni altera la struttura delle componenti della sostanza.

Il calore richiesto per il cambiamento di fase di una sostanza è:

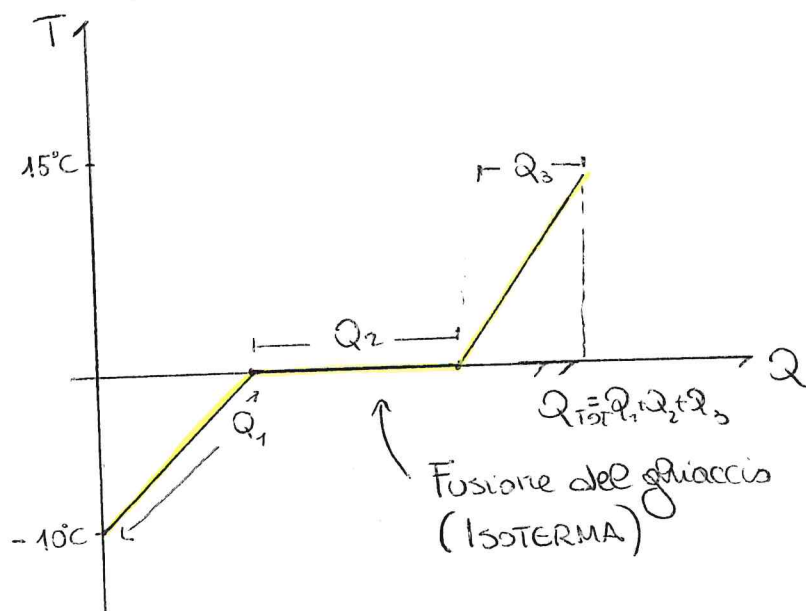
$$Q = m \lambda$$

$\lambda$ : Calore Latente; u.d.m. [ $J/kg$ ]  $\rightarrow$  Quantità di calore per unità di massa necessario per avere un cambiamento di fase.

Nel caso dell'evaporazione  $\lambda$  non ha un valore fisso, ma è una funzione decrescente della Temperatura.

N.B. Il calore deve essere ceduto alla sostanza, ad esempio, per fondarla, mentre deve essere sottratto, ad esempio, per solidificarla.

Grafico Temperatura - Calore :



• Esempio: Calore necessario per variazione di stato e temperatura:

a) Occorre far passare  $m_{H_2O}$  di ghiaccio a  $T = -10^\circ C$ , allo stato liquido alla  $T = 15^\circ C$ . Quanto calore occorre scambiare?

3 fasi: i) Scaldo il ghiaccio fino a  $0^\circ C$   
ii) Fonde il ghiaccio (ISOTERMA)  
iii) Scaldo l'acqua liquida a  $15^\circ C$

$$i) \quad Q_1 = c_{ice} m_{H_2O} (T_{f,1} - T_{i,1}) = c_{ice} m_{H_2O} \Delta T_1 \quad (\Delta T_1 = 10 K)$$

$c_{ice} = 2220 \text{ J/kgK}$

$$ii) \quad Q_2 = \lambda_{H_2O}^{fusione} m_{H_2O} \quad (\lambda_{H_2O}^{fusione} = 33 \cdot 10^5 \text{ J/kg})$$

$$iii) \quad Q_3 = c_{liq} m_{H_2O} \Delta T_3 \quad (\Delta T_3 = 15 K) \quad c_{liq} = 4190 \text{ J/kgK}$$

$$Q_{TOT} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = m_{H_2O} (c_{ice} \Delta T_1 + \lambda_{H_2O}^{fusione} + c_{liq} \Delta T_3)$$

b) Si supponga di fornire  $Q > Q_1$  ma  $Q < Q_1 + Q_2$ .  
Quali sono lo stato e la temperatura finale dell'acqua?

• Dato che  $Q > Q_1$  tutto il ghiaccio raggiunge  $0^\circ C$ .

• Poiché  $Q < Q_1 + Q_2$  solo parte del ghiaccio fonderà, e non rimane calore per scaldare il ghiaccio liquido:  $T_f = 0^\circ$

$Q_{res} = Q - Q_1 \Rightarrow$  Calore residuo per fondere il ghiaccio ( $< Q_2$ )

$$m_{liq} = \frac{Q_{res}}{\lambda_{fusione}} < m_{H_2O} \Rightarrow \text{Massa di ghiaccio fusa}$$

Avrà acqua ~~liquida~~ allo stato liquido ( $m_{liq}$ ) e acqua allo stato solido ( $m_{H_2O} - m_{liq}$ ) a  $0^\circ C$ .

→ La formula ci permette ad esempio di calcolare il calore dissipato attraverso la parete di un'abitazione, ovvero il calore che bisogna fornire all'abitazione per mantenerne la temperatura costante.

Ad esempio, attraverso  $1\text{m}^2$  di una parete di mattoni spessa  $10\text{cm}$ , sottoposta ad una differenza di temperatura  $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ , passa in un'ora  $Q \approx 4.2 \cdot 10^6\text{J}$ .

→ Per quantificare la bontà di un isolante termico si introduce la

RESISTENZA TERMICA:

$$R = \frac{e}{k} \quad \begin{array}{l} \rightarrow \text{Spessore della} \\ \text{parete} \end{array} \quad [\text{K m}^2/\text{W}]$$