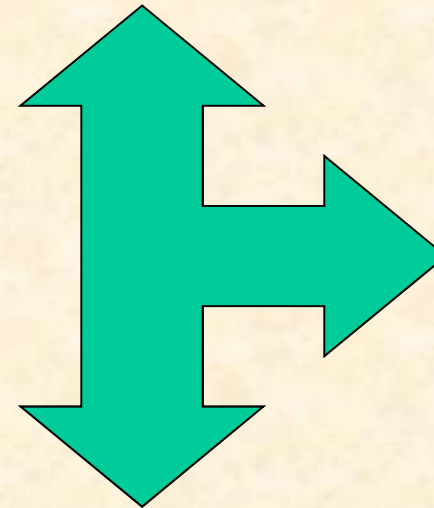


TERMOLOGIA
&
TERMODINAMICA
LAUREE TRIENNALI

Meccanica: studia il moto dei corpi e le cause che lo genera

Grandezze meccaniche: massa, velocità, accelerazione, forza, energia

Struttura atomica dei gas:
particelle tutte uguali della stessa
massa che si muovono seguendo
le leggi della meccanica



**Meccanica
statistica**

Termodinamica: studia il riscaldamento delle sostanze, il loro cambiamento di stato, le trasformazioni di lavoro in calore e viceversa.

Grandezze termodinamiche: calore, temperatura, calore specifico, capacità termica, energia interna

Sistema termodinamico

Un sistema termodinamico è una qualunque porzione di spazio delimitato da una ben definita superficie attraverso cui si possa valutare il passaggio di materia e/o di energia sotto forma di lavoro e di calore

Sistema termodinamico: **gas**

Numero di componenti elementari (molecole) **molto elevato, dell'ordine del numero di Avogadro $N_A = 6 \cdot 10^{23}$**

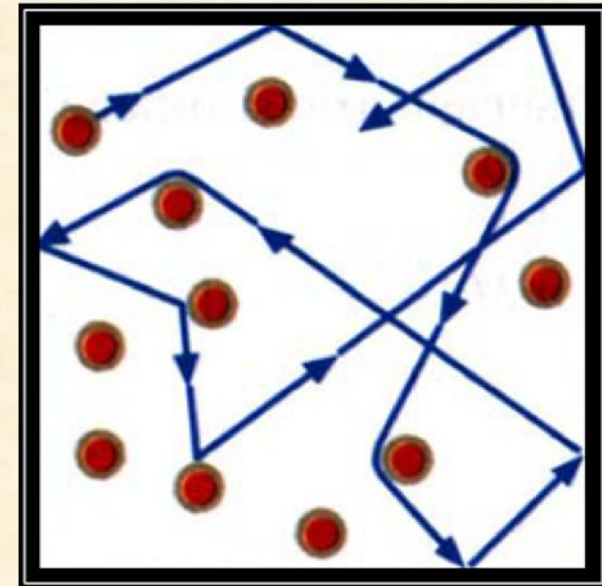
Stato microscopico del sistema:

posizioni e velocità di tutte le molecole

Evolutione del sistema:

Forza agente su ciascuna molecola F_i

Il principio della dinamica per ciascuna molecola posizioni e velocità di tutte le molecole in un certo istante (condizioni iniziali)



IMPOSSIBILE E INUTILE!!!!

Sistema e ambiente

- **Ambiente** è tutto ciò che esiste nell'universo e che non appartiene al sistema stesso. Se i sistemi sono più di uno, la definizione è analoga ed in questo caso l'ambiente sarà tutto ciò che non appartiene ai sistemi considerati.
- La termodinamica studia le relazioni che intercorrono tra le quantità termodinamiche che caratterizzano i sistemi in esame e per far ciò considera lo scambio di particelle (materia) e di energia che può avvenire tra sistemi e con l'ambiente circostante.
- **Sistema isolato: non scambia energia con l'ambiente**
- **Sistema chiuso: non scambia materia con l'ambiente**

Stato termodinamico

- Lo stato termodinamico macroscopico di un sistema termodinamico è determinato dai valori di alcune **grandezze fisiche macroscopiche**, dette **parametri termodinamici o variabili di stato del sistema**.
- Le variabili macroscopiche di stato di un sistema sono **il risultato mediato dei contributi microscopici** dovuti ai singoli elementi del sistema termodinamico.
- Relazione tra parametri microscopici e macroscopici
- Le variabili di stato di un sistema termodinamico sono:
 $p =$ pressione , $V =$ volume, $T =$ temperatura, $n =$ numero di moli
- Le variabili di stato non sono tutte indipendenti tra di loro: esiste sempre una relazione tra esse che prende il nome di **equazione di stato**, la cui forma matematica dipende dal sistema considerato.

$$F(p, V, T, n) = 0$$

Equazione di stato

$$p V = n R T$$

Equazione di stato dei gas perfetti

Rappresentazione grafica di uno stato

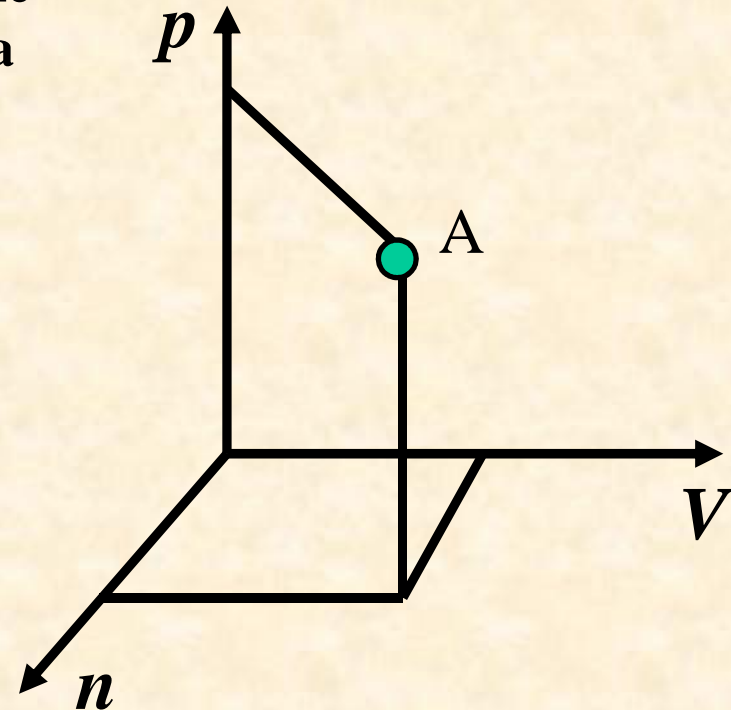
L'equazione di stato, stabilendo una relazione tra le variabili di stato di un sistema, fa sì che le variabili di stato indipendenti siano tre a scelta tra le quattro:

$$p, V, T, n$$

Se scegliamo come variabili indipendenti

$$p, V, n:$$

lo stato A di un sistema è rappresentato da un punto nello spazio che ha come coordinate le tre coordinate indipendenti p, V, n .



Nei sistemi chiusi ($n = \text{cost}$) si adopera spesso il piano (V, p), detto **piano di Clapeyron**.

Termologia: temperatura, calore, equilibrio termico

La termologia studia la natura e gli effetti del calore.

Ne fanno parte la **termometria** (misura delle temperature) e la **calorimetria** (misura delle quantità di calore che intervengono nei fenomeni).

- **Temperatura:** grandezza fisica che esprime lo stato termico di un sistema, descrivendo la sua attitudine a scambiare calore con l'ambiente o con altri sistemi. Per definirla, **si ammette che due sistemi in equilibrio termico fra loro condividono la stessa temperatura.**

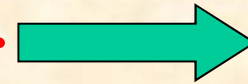
- **Calore:** forma macroscopica di energia ceduta o acquistata da un sistema, a causa della differenza di temperatura fra esso e l'ambiente.

Dal punto di vista microscopico, calore e temperatura sono collegati alle interazioni fra le molecole che costituiscono un corpo.

Proprietà transitiva dell'equilibrio termico (Principio zero della Termodinamica)

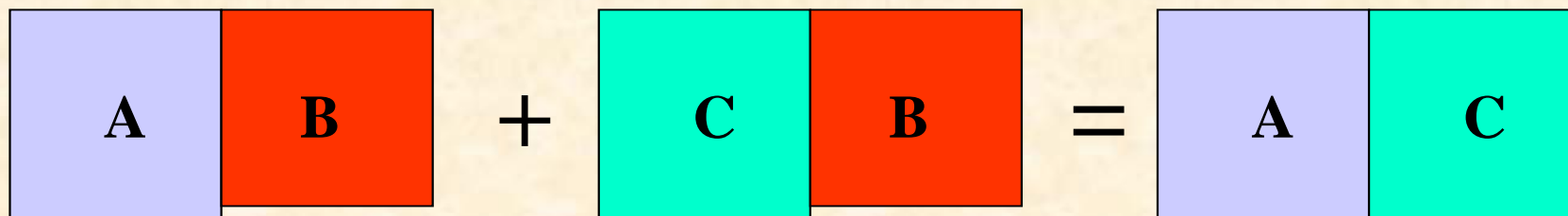
Il sistema A è in
equilibrio termico
col sistema B

Il sistema C è in
equilibrio termico
col sistema B



Il sistema A è in
equilibrio termico
col sistema C

Graficamente:



Dilatazione termica

Un corpo di spessore trascurabile rispetto alla sua lunghezza (filo). quando subisce una variazione di temperatura Δt , si allunga (*dilatazione termica lineare*) di una quantità

$$\Delta l = l - l_0 = \lambda l_0 \Delta t = \lambda l_0 (t - t_0)$$

l_0 = lunghezza alla temperatura t_0

l = lunghezza alla temperatura t

è detto **coefficiente di dilatazione termica lineare**

$$[\lambda \cong t^{-1}]$$

Se il corpo non è filiforme subirà una variazione di volume ΔV (dilatazione cubica)

$$\Delta V = V - V_0 = \alpha V_0 \Delta t = \alpha V_0 (t - t_0)$$

V_0 = Volume alla temperatura t_0

V = Volume alla temperatura t

α è detto **coefficiente di dilatazione termica cubico** = 3



Dilatazione termica di una sfera e di un anello

$$[\alpha \cong t^{-1}]$$

Coefficienti } per alcuni materiali

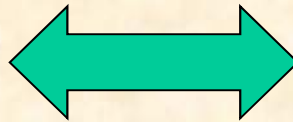
Materiale	Coefficiente di dilatazione ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	
Acciaio al carbonio	0,000012	$1,2 \times 10^{-5}$
Acciaio inox	0,000017	$1,7 \times 10^{-5}$
Alluminio	0,000024	$2,4 \times 10^{-5}$
Alluminio leghe	0,000023	$2,3 \times 10^{-5}$
Antimonio	0,000011	$1,1 \times 10^{-5}$
Argento	0,000019	$1,9 \times 10^{-5}$
Bismuto	0,000013	$1,3 \times 10^{-5}$
Bronzo (7,9%)	0,000018	$1,8 \times 10^{-5}$
Bronzo (14%)	0,000018	$1,8 \times 10^{-5}$
Bronzo fosforoso	0,000018	$1,8 \times 10^{-5}$
Cadmio	0,000031	$3,1 \times 10^{-5}$
Cobalto	0,000018	$1,8 \times 10^{-5}$
Conglomerato cementizio	0,000012	$1,2 \times 10^{-5}$
Cromo	0,000008	$0,8 \times 10^{-5}$
Ferro	0,000012	$1,2 \times 10^{-5}$

Il termometro

La definizione operativa di temperatura è basata sul fatto che il riscaldamento o il raffreddamento dei corpi inducono variazioni nelle loro proprietà fisiche (volume, pressione, resistenza elettrica, etc). (misura indiretta).

L'espansione termica di un fluido (per es. mercurio, alcol) è la proprietà più utilizzata per misurare la temperatura.

**VARIAZIONE DI
TEMPERATURA**



**VARIAZIONE DI VOLUME
NEL FLUIDO
TERMOMETRICO**

- **Termometro empirico: tubo capillare chiuso di vetro con un bulbo, all'interno del quale è posto il liquido termometrico**
- **Taratura di un termometro : punti fissi (fusione del ghiaccio ed ebollizione dell'acqua a pressione normale)**
- **Portata e sensibilità di un termometro**
- **Termometri a massima e a minima**
- **Termometro clinico**

Scale termometriche

Nel processo di calibrazione di un termometro empirico bisogna attribuire un valore arbitrario di temperatura al valore del volume della sostanza termometrica nei due punti fissi.

A seconda di questi valori e del numero di intervalli in cui si divide la variazione di volume tra i due punti fissi si ottengono scale termometriche diverse.

	fusione ghiaccio ebollizione acqua		
Celsius	0°C	100°C	← 100 gradi
Fahrenheit	32°F	212°F	← 180 gradi
Kelvin	273.16°K	373.16°K	← 100 gradi

La temperatura Kelvin è detta anche “Temperatura assoluta” e rappresenta la temperatura misurata quando si usa come sostanza termometrica un gas perfetto.

Scale Celsius e Fahrenheit → scale d'intervallo (scale in cui il valore zero è arbitrario)

Scala Kelvin → scale di rapporto (scale in cui il valore zero ha un significato fisico)¹²

CONVERSIONE TRA SCALE TERMOMETRICHE

Assumiamo che tra la temperatura espressa secondo la scala Celsius t_C e quella espressa secondo la scala Fahrenheit t_F vi sia una relazione lineare

$$t_C = r t_F + s$$

La dimostrazione in questa diapositiva non è obbligatoria

Ricaviamo α e β affinché sussista l'eguaglianza riportata dalla trasparenza precedente, ovvero risolviamo il sistema

$$0 \text{ } ^\circ\text{C} = r \text{ } 32 \text{ } ^\circ\text{F} + s \quad \longrightarrow \quad s = - a \text{ } 32 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$100 \text{ } ^\circ\text{C} = r \text{ } 212 \text{ } ^\circ\text{F} + s \quad \longrightarrow \quad r = (5/9) \text{ } ^\circ\text{C}/^\circ\text{F}$$

Da cui

$$t_C = (5/9) \text{ } ^\circ\text{C}/^\circ\text{F} (t_F - 32 \text{ } ^\circ\text{F})$$

$$t_F = (9/5) \text{ } ^\circ\text{F}/^\circ\text{C} t_C + 32 \text{ } ^\circ\text{F}$$

Esercizio: Calcolare in $^\circ\text{F}$ l'equivalente di $37 \text{ } ^\circ\text{C}$

IL CALORE

Si osserva che per aumentare la temperatura di un corpo da t_0 a t_1 occorre una quantità di calore Q

- proporzionale alla massa, M , e alla variazione di temperatura ($t_1 - t_0$) del corpo
- dipendente dalla temperatura iniziale del corpo t_0

Se non si richiede una particolare precisione si può trascurare la dipendenza dalla temperatura iniziale e scrivere

$$Q = c M (t_1 - t_0)$$

c = calore specifico (dipendente solo dal tipo di sostanza considerata)

C = capacità termica = $c M$ (dipendente anche dalla massa della sostanza)

1 caloria = 1 cal = quantità di calore che fa passare la temperatura di 1g d'acqua da 14.5°C a 15.5°C

1 kilocaloria = 1 kcal = quantità di calore che fa passare la temperatura di 1kg d'acqua da 14.5°C a 15.5°C

NB – La cal e Kcal non sono unità di misura del SI

NB – La definizione di cal e Kcal determina il calore specifico dell'acqua¹⁴

Calori specifici

I valori sono calcolati a 20 °C e 1 atm, se non diversamente indicato

Sostanza	cal/g × °C	J/kg × °C
Alluminio	0.21	896
Argento	0.057	239
Rame	0.092	385
Zinco	0.096	389
Piombo	0.031	129
Ferro	0.108	450
Stagno	0.057	239
Bronzo	0.091	380
Invar (lega di acciaio al 36% di Ni)	0.11	460
Ottone	0.091	380
Oro	0.031	129
Mercurio	0.033	139
Carbone vegetale	0.263	1200
Zolfo	0.175	732
Ghiaccio (a 0 °C)	0.488	2040
Acqua (a 0 °C)	1.01	4218
Acqua	1	4180
Acqua di mare	0.95	3925

Equivalente meccanico della caloria

Il calore rappresenta una forma di energia scambiata dal sistema con l'ambiente circostante per effetto della differenza di temperatura tra essi.

Il lavoro meccanico L può essere sempre trasformato integralmente in calore Q per attrito ed il calore così prodotto essere misurato.

Joule dimostrò che dissipare su un sistema un lavoro pari a 4.186 J produce lo stesso aumento di temperatura che produce l'assorbimento di 1 cal (esperienza del mulinello).

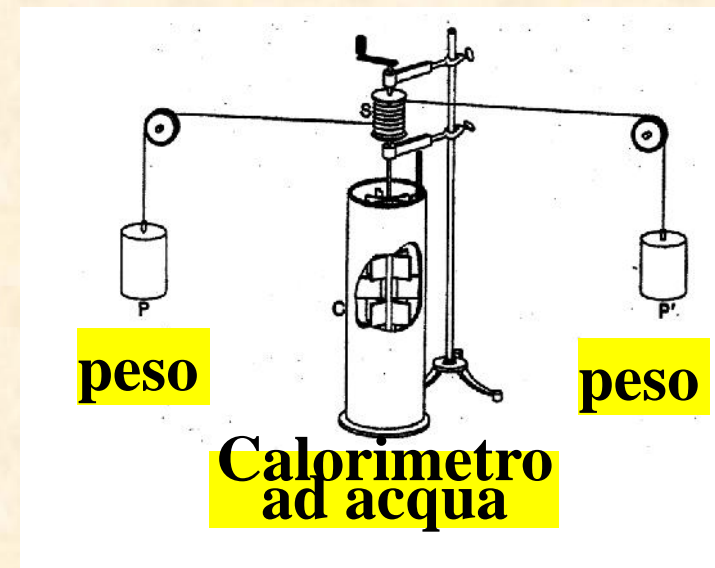
Si definisce

$$\begin{aligned} J &= \text{equivalente meccanico della caloria} = \\ &= L / Q = 4186 \text{ J} / \text{kcal} = 4.186 \text{ J} / \text{cal} \end{aligned}$$

J si usa per esprimere in Joule una quantità di calore misurata in Calorie e per esprimere in Calorie un lavoro misurato in Joule.

$$Q(\text{Joule}) = Q(\text{Calorie}) \times J$$

$$L(\text{calorie}) = L(\text{Joule}) / J$$



Temperatura d'equilibrio tra corpi a contatto

I calori specifici intervengono nello studio dell'equilibrio termico di corpi a contatto.

Consideriamo per esempio il caso di due corpi,

- 1) massa m_1 , calore specifico c_1 e temperatura t_1
- 2) massa m_2 , calore specifico c_2 e temperatura t_2 .

Assumiamo per semplicità che $t_1 > t_2$.

Se i due corpi sono posti a contatto termico ed isolati dall'ambiente, essi raggiungono dopo un certo tempo una temperatura intermedia t_e di equilibrio. Per trovare la temperatura di equilibrio basta imporre che la quantità di calore ceduta dal corpo più caldo sia uguale in valore assoluto alla quantità di calore assorbita dal corpo più freddo, cioè:

$$c_1 m_1 (t_1 - t_e) = c_2 m_2 (t_e - t_2)$$

$$t_e = \frac{c_1 m_1 t_1 + c_2 m_2 t_2}{c_1 m_1 + c_2 m_2}$$

Esercizi sull'equilibrio termico

Esercizio: Quanto calore è necessario per far passare la temperatura di un contenitore di alluminio di 10 Kg riempito con altri 10 Kg di acqua da 40 °C a 80 °C ? (calore specifico dell'alluminio = 0.21 kcal /kg °C)

$$Q = Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{A}} = (c_{\text{H}_2\text{O}} m_{\text{H}_2\text{O}} + c_{\text{A}} m_{\text{A}})(t_f - t_i) = 1.22 \times 10 \times 40 \text{ kcal} = 484 \text{ kcal} = 2026 \text{ kJ}$$

Esercizio: Calcolare la temperatura di equilibrio quando si mettano a contatto 1 kg di Al posto a 30 °C con un 1 kg di Ag 40 °C.

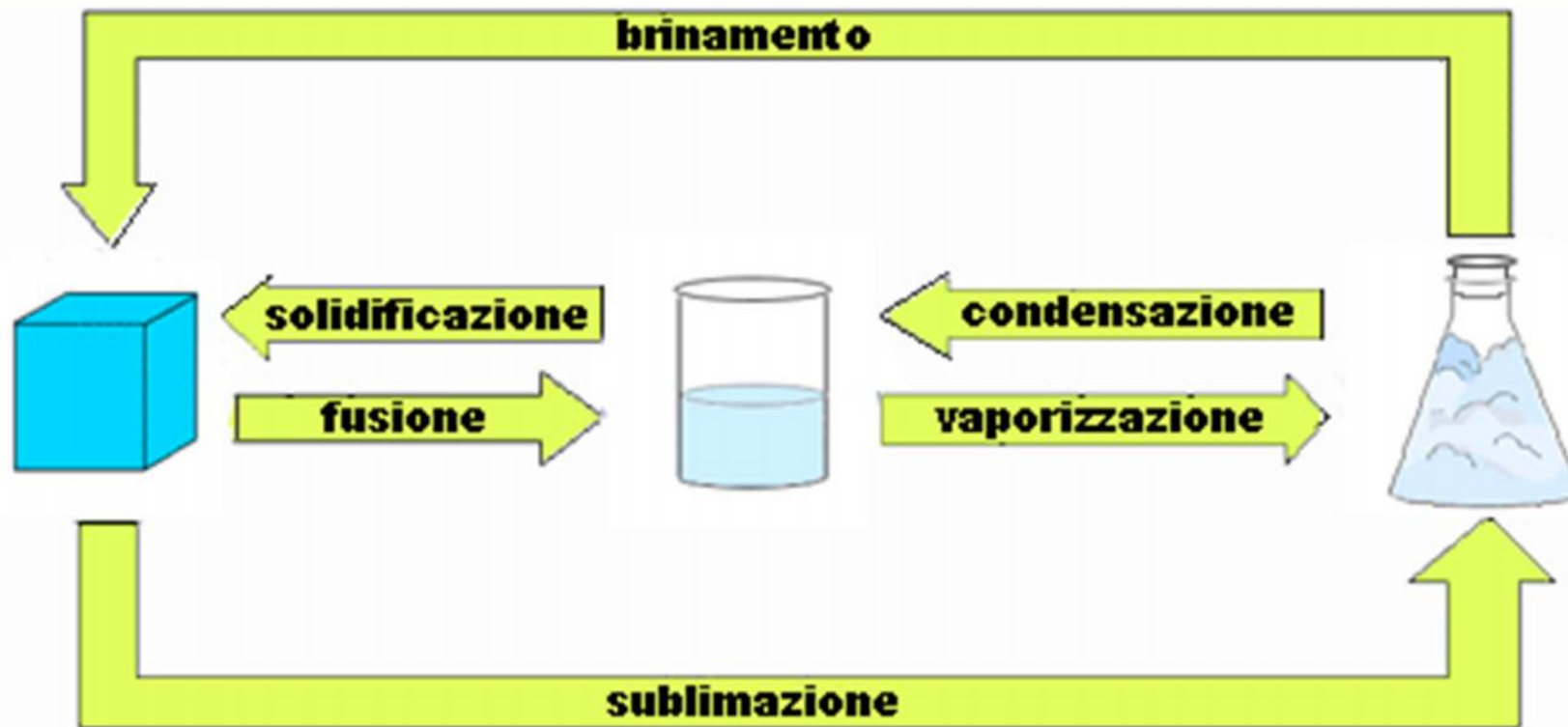
CAMBIAMENTI DI STATO

La somministrazione di calore ad un corpo non ha sempre l'effetto di aumentarne la temperatura. Ad esempio, se riscaldiamo una pentola d'acqua, la temperatura aumenterà fino a che l'acqua non comincerà a bollire, ma poi rimarrà costante durante tutta la fase di ebollizione. In questo caso, il calore fornito al corpo produce quello che si chiama un **cambiamento di stato**.

Le sostanze possono trovarsi in natura in tre differenti stati di aggregazione: **solido**, **liquido** e **aeriforme**; questi stati dipendono delle condizioni di pressione e di temperatura.

Cambiamenti di stato dell'acqua

Nel caso dell'acqua, è noto che riscaldando il ghiaccio questo fonde e che riscaldando ulteriormente l'acqua questa evapora, mentre raffreddando il vapore o comprimendolo questo liquefa. Queste trasformazioni vengono definite **passaggi o cambiamenti di stato**.



Calore di cambiamento di stato

Durante la fusione una sostanza solida impiega il calore assorbito per vincere le forze di legame responsabili della forte coesione del materiale ed acquisire quindi uno stato in cui queste ultime abbiano un minore effetto.

Il cambiamento di stato avviene quindi a temperatura costante e il calore assorbito Q è dato da

$$Q = \lambda m$$

dove λ è detto *calore di fusione* ed m è la massa di solido passata allo stato liquido.

E' possibile generalizzare la precedente relazione anche agli altri cambiamenti di stato ed in questo caso

λ = calore del cambiamento = quantità di energia necessaria per ottenere il cambiamento di stato dell'unità di massa di una sostanza.

Avremo quindi a seconda del tipo di cambiamento di stato in questione

calore di **fusione**

calore di **vaporizzazione**

calore di **sublimazione**

Calore e temperatura di cambiamento di stato di alcune sostanze alla pressione atmosferica

Sostanza	Calore di fusione [kJ/kg]	Temperatura di fusione [°C]	Calore di ebollizione [kJ/kg]	Temperatura di ebollizione [°C]
Etanolo	108	-114	855	78,3
Ammoniaca	339	-75	1369	-33
Biossido di carbonio	184	-57	574	-78
Elio	1.25	-269,7	21	-268,93
Idrogeno	58	-259	455	-253
Azoto	25,7	-210	200	-196
Ossigeno	13,9	-219	213	-183
Mercurio	11	-39	294	357
Toluene			351	
Zolfo	54	115	1406	445
Acqua	335	0	2272	100

I GAS PERFETTI

gas perfetto

microscopicamente

Le interazioni fra le molecole costituenti sono trascurabili (anche se sufficientemente intense da portare il gas all'equilibrio).

macroscopicamente

Gas reale molto rarefatto o con temperatura \gg temperatura critica (definita in seguito).

Le grandezze macroscopiche che possono rappresentare lo stato di questo sistema sono:

- volume, **V**
- pressione, **p**
- temperatura, **T**
- numero di moli, **n**

LA LEGGE DI BOYLE-MARIOTTE

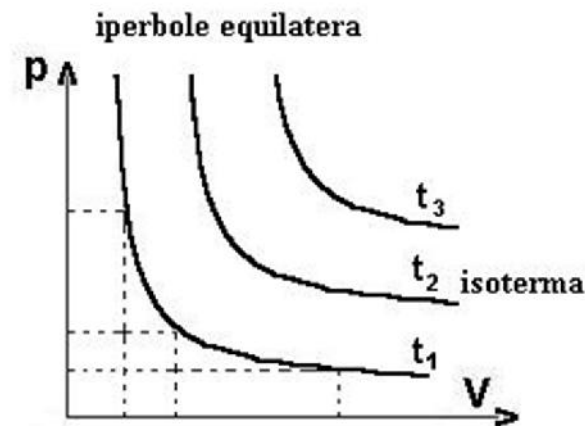
A TEMPERATURA COSTANTE, IL VOLUME DI UNA MASSA DI GAS È INVERSAMENTE PROPORZIONALE ALLA SUA PRESSIONE.

Forma analitica della legge di Boyle e Mariotte:

$$pV = \text{costante}$$

Rappresentazione grafica nel piano (p, V) della legge di Boyle e Mariotte:

un ramo di iperbole equilatera chiamata **ISOTERMA**.



Legge di Boyle, sua rappresentazione nel piano di Clapeyron

$$pV = \text{costante}$$

LE LEGGI DI GAY-LUSSAC

I LEGGE DI GAY-LUSSAC: LEGGE DELLE ISOBARE

A PRESSIONE COSTANTE, LA VARIAZIONE RELATIVA DEL VOLUME È PROPORZIONALE ALLA CORRISPONDENTE VARIAZIONE DI TEMPERATURA.

In forma analitica

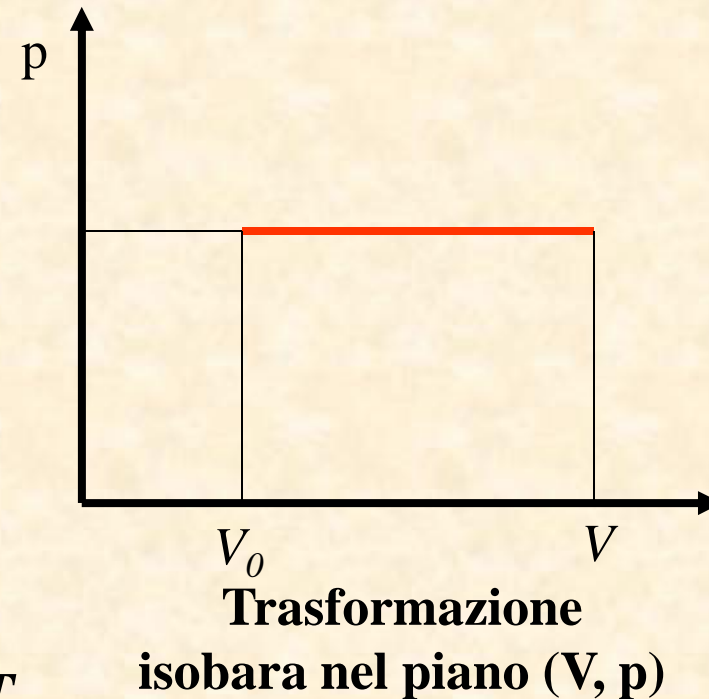
$$\frac{V - V_0}{V_0} = \alpha t \quad V = V_0(1 + \alpha t)$$

V_0 è il volume del gas a temperatura 0°C :

Poiché $\alpha = 273.16^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$:

$$V = V_0 \left(\frac{t + 273.16}{273.16} \right) = V_0 \frac{T}{273.16}$$

dove $t+273.16$ è la temperatura assoluta, T



LE LEGGI DI GAY-LUSSAC

II LEGGE DI GAY-LUSSAC: LEGGE DELLE ISOCORE

A VOLUME COSTANTE, LA VARIAZIONE RELATIVA DELLA PRESSIONE È PROPORZIONALE ALLA CORRISPONDENTE VARIAZIONE DI TEMPERATURA.

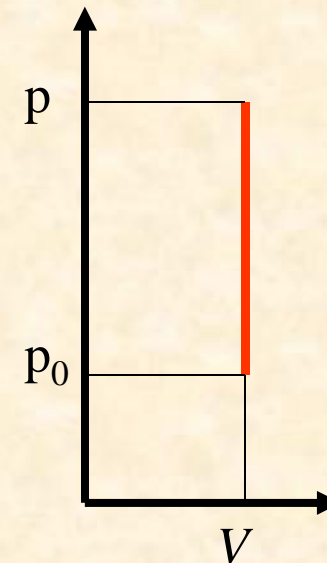
In forma analitica

$$\frac{p - p_0}{p_0} = \gamma t \quad p = p_0(1 + \gamma t)$$

dove p_0 è la pressione a temperatura 0°C

Poiché $\gamma = 273.16^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$:

$$p = p_0 \left(\frac{t + 273.16}{273.16} \right) = p_0 \frac{T}{273.16}$$



Trasformazione isocora
nel piano (V, p)

LA LEGGE DEI GAS PERFETTI

Le leggi precedenti possono essere racchiuse in una singola espressione che fornisce la cosiddetta equazione di stato dei gas perfetti. Essa stabilisce una relazione tra le variabili di stato **V, p, T, n**.

Consideriamo per far ciò

Lo stato iniziale di n moli di gas: p_0 V_0 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$

Attraverso una isobara si giunge allo stato: p_0 V' t

Attraverso una isoterma si giunge allo stato: p V t

- Nella isobara si applica la prima legge di Gay-Lussac
- Nella isoterma la legge di Boyle

LA LEGGE DEI GAS PERFETTI

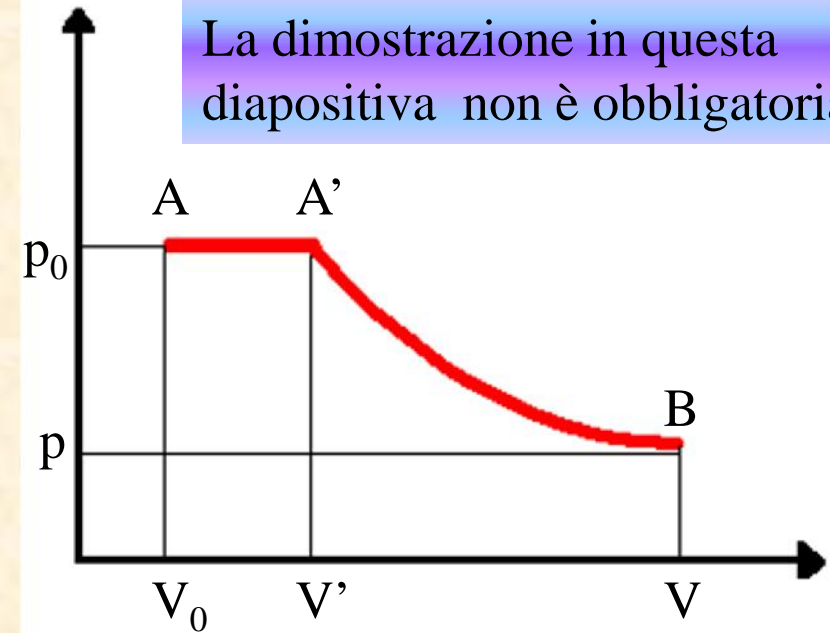
Stato iniziale A: $n, p_0, V_0, 0^\circ\text{C}$

Riscaldamento
isobaro

Stato A': n, p_0, V', t

Espansione
isoterma

Stato finale B: n, p, V, t



Dalla I legge di Gay-Lussac:

$$V' = V_0 \frac{T}{273.16}$$

Per la legge di Boyle:

$$p V = p_0 V' = p_0 V_0 \frac{T}{273.16} = n R T$$

dove $p_0 V_0 / 273.16 = n R$.

LA LEGGE DEI GAS PERFETTI

n è il numero di moli del gas

R è detta **costante dei gas** ed è una costante universale il cui valore dipende solo dalle unità di misura usate:

$$R = 0.0821 \text{ (l Atm)/(K mole)}$$

$$R = 8.31 \text{ Joule/(K mole)}$$

L'equazione di stato dei gas perfetti diventa quindi:

$$p V = n R T$$

GAS REALI: LE ESPERIENZE DI ANDREWS

In generale si usa la parola "vapore" per indicare lo stato aeriforme di una sostanza che, a temperatura e pressione normale si trova allo stato liquido.

Sono comunemente chiamati "gas" quei corpi i quali, a condizioni normali, si trovano invece allo stato aeriforme (es. l'ossigeno).

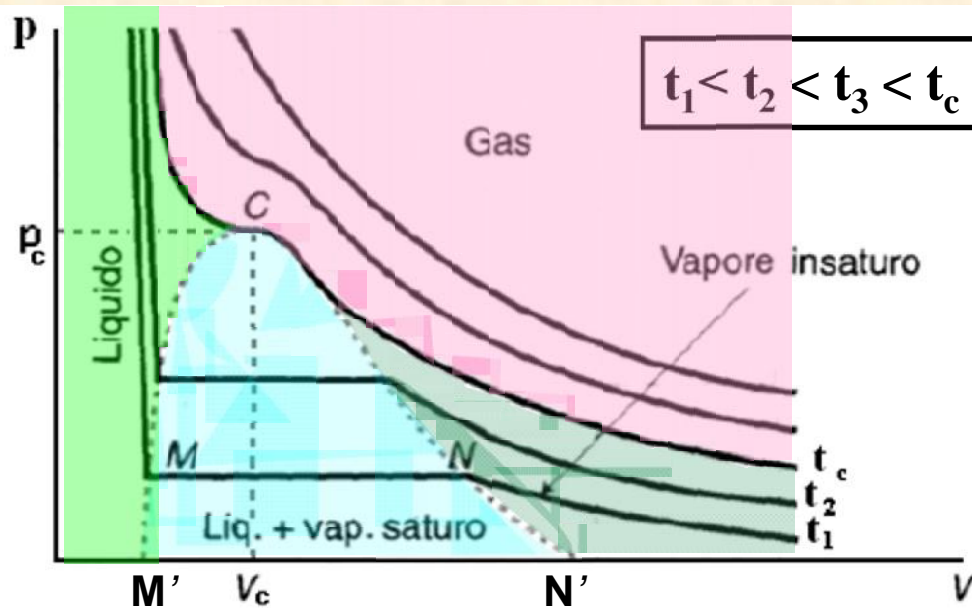
La distinzione tra gas e vapore risale a circa un secolo fa, quando furono compiuti importanti esperimenti per liquefare i gas.

Poiché era possibile condensare i vapori tramite la compressione, i fisici pensarono che lo stesso metodo potesse essere applicato per i gas.

Aeriformi come l'ossigeno, l'idrogeno, l'azoto, pur sottoposti, a temperatura normale, a pressioni anche rilevanti, rimanevano sempre allo stato aeriforme, e per questo furono chiamati "*gas incoercibili*".

Fu il fisico irlandese **Thomas Andrews** a dimostrare sperimentalmente che anche i gas possono essere liquefatti e che non esiste una sostanziale differenza tra gas e vapore.

ISOTERME DI ANDREWS



GAS

VAP. INSATURO

VAP. SATURO

LIQUIDO

Gas	T_c (°C)
Ar	-122.4
He	-267.96
H	-239.95
N	-146.9
O ₂	-118.6
CO ₂	31.04

T_c = temperatura critica = temperatura al di sopra della quale non è possibile liquefare l'aeriforme, per quanto grande sia il valore della pressione a cui è sottoposto. T_c varia al variare della sostanza considerata.

GAS = aeriforme che si trova ad una temperatura superiore alla sua temperatura critica.

VAPORE INSATURO: aeriforme che si trova in uno stato in cui per sola compressione può liquefarsi.

VAPORE SATURO: aeriforme che coesiste col suo liquido

PRESSIONE DI VAPORE SATURO = TENSIONE DI VAPORE = pressione di un aeriforme che si trova in condizione di saturazione

Equilibrio termodinamico

Un sistema termodinamico **chiuso** si dice essere in uno stato di **equilibrio termodinamico** se sono simultaneamente verificate le seguenti condizioni

Equilibrio meccanico fra le forze che il sistema esercita sull'ambiente esterno e le forze esercitate dall'ambiente sul sistema

Equilibrio termico tra le varie parti che costituiscono il sistema nonché tra esso e l'ambiente esterno

Equilibrio chimico, che garantisce che non siano in corso reazioni che variano la composizione del sistema

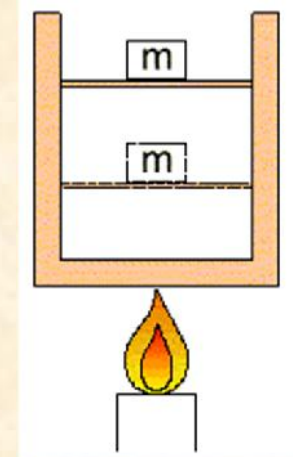
Un sistema termodinamico, se lasciato isolato per un tempo sufficientemente lungo, raggiunge uno stato di equilibrio termodinamico: **i suoi parametri termodinamici non variano nel tempo.**

Nel seguito parleremo dei sistemi che si trovano in equilibrio termodinamico, cioè della sola Termodinamica di equilibrio,

TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE

Le **trasformazioni termodinamiche** sono quei processi attraverso cui un sistema passa da uno stato termodinamico di equilibrio ad un altro.

Per esempio, un gas racchiuso in un recipiente con un pistone, riscaldato da una sorgente di calore, si espande e solleva il pistone. In una trasformazione termodinamica, un sistema può scambiare calore con l'esterno e compiere un certo lavoro.



Affinché un sistema cambi il suo stato termodinamico esso non può essere isolato, deve quindi scambiare lavoro e/o calore con l'ambiente esterno.

La Termodinamica di equilibrio studia le relazioni tra gli stati termodinamici iniziali e finali di un sistema e le quantità di calore e lavoro scambiate durante tale trasformazione.

TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE

Tra le infinite possibili trasformazioni termodinamiche ve ne sono alcune che rivestono una particolare importanza

Trasformazioni isoterme (a temperatura costante),

Trasformazioni isobare (a pressione costante),

Trasformazioni isocore (a volume costante), lavoro di volume nullo.

Trasformazioni adiabatiche (senza scambi di calore con l'esterno).

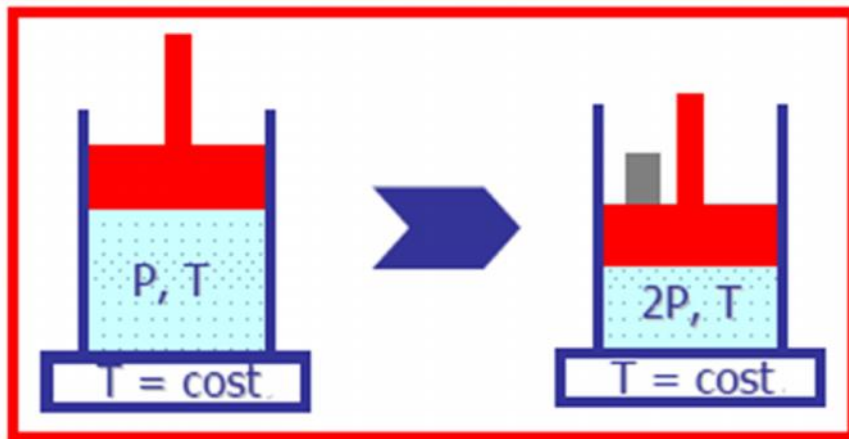
In generale in queste trasformazioni, variano i parametri termodinamici ma non la struttura del sistema. Vi sono però classi di trasformazioni che implicano anche una variazione della struttura del sistema. Ad esempio le reazioni chimiche o i passaggi di stato.

TRASFORMAZIONI QUASI STATICHE

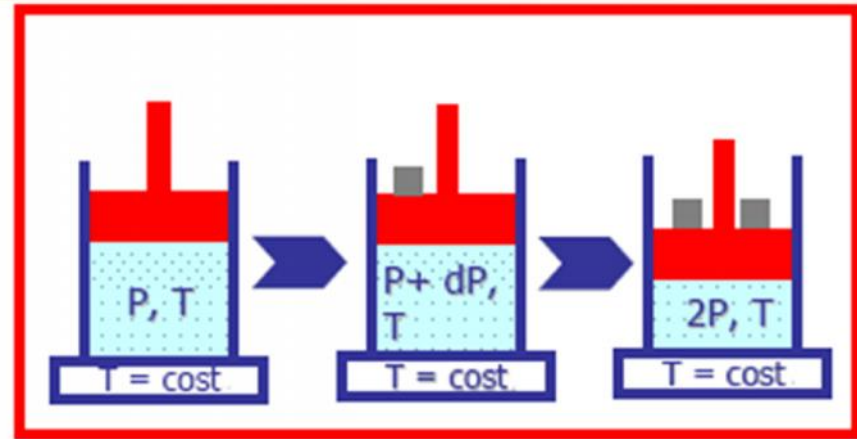
Una trasformazione finita costituita da una successione di trasformazioni in cui il sistema attraversa stati successivi di equilibrio in cui i parametri di stato variano di quantità infinitesime si dice trasformazione quasi statica.

In natura non esistono reazioni genuinamente quasi statiche.

Una trasformazione quasi statica può però essere approssimata da una trasformazione reale, qualora il sistema passi da uno stato termodinamico di equilibrio ad un altro in maniera sufficientemente lenta.



Trasformazione non quasi statica



Trasformazione quasi statica

TRASFORMAZIONI QUASI STATICHE

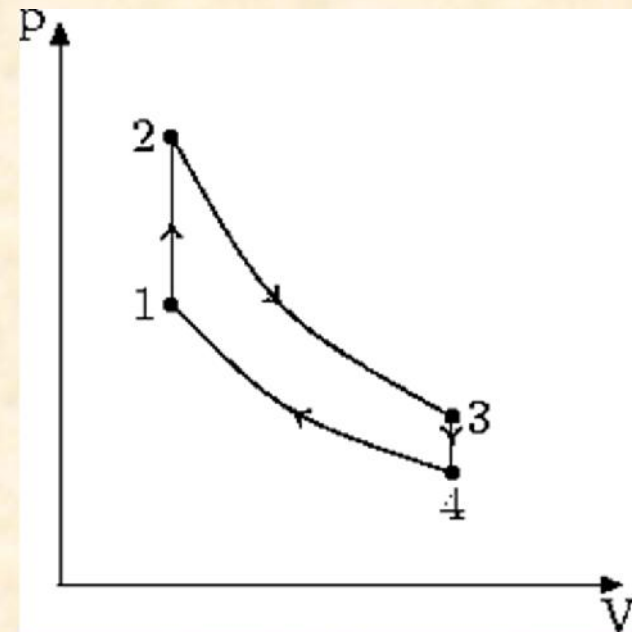
La trasformazione quasi statica di un sistema termodinamico può essere rappresentata come una successione continua di stati di equilibrio e quindi come una curva nello spazio delle variabili termodinamiche.

Ad una trasformazione risulta quindi associato un lavoro di volume.

Una trasformazione non quasi statica non può essere rappresentata da una curva nello spazio delle variabili termodinamiche.

TRASFORMAZIONI CICLICHE

Una trasformazione nella quale lo stato iniziale coincida con quello finale è detta ciclica.



LAVORO IN TERMODINAMICA

Quando un sistema termodinamico cambia di stato, ovvero subisce una *trasformazione* le forze interne in generale compiono lavoro.

Tuttavia poiché descriviamo il sistema termodinamico da un punto di vista macroscopico il lavoro fatto dalle forze interne non interviene nella descrizione del fenomeno.

Il sistema può invece compiere un lavoro globale all'esterno. Se le forze esterne compiono un lavoro resistente, allora si dice che il lavoro è compiuto dal sistema sull'ambiente e lo si assume **positivo** .

Altrimenti se le forze esterne compiono un lavoro attivo, allora si dice che il lavoro è fatto dall'ambiente sul sistema ed il suo segno sarà **negativo**.

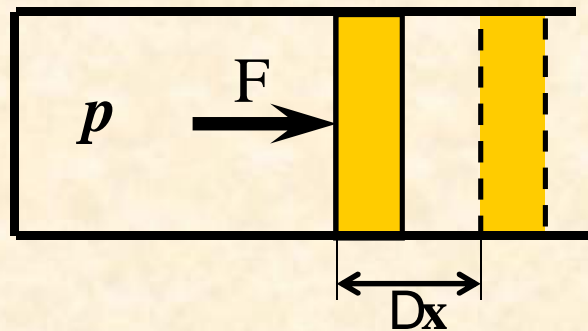
Un caso comune nel quale si compie lavoro esterno è quando il sistema cambia di volume

LAVORO DI VOLUME IN UNA TRASFORMAZIONE ISOBARA

Calcoliamo il lavoro che un sistema termodinamico compie quando si espande mantenendo costante la sua pressione.

Supponiamo che il sistema sia contenuto in un cilindro chiuso da un pistone mobile di superficie S .

Il sistema esercita sul pistone la forza costante F



$$F = p S$$

Il lavoro compiuto dalla forza costante F quando il pistone si sposta di un tratto Δx è

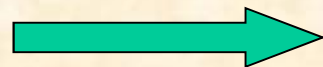
$$L = F \Delta x = p S \Delta x = p \Delta V$$

in cui $S\Delta x$ rappresenta la variazione di volume ΔV positiva subita dal sistema..

L è positivo perché fatto dal sistema sull'ambiente

Per una **compressione** isobara vale la stessa formula: In questo caso :

$$\Delta V < 0$$



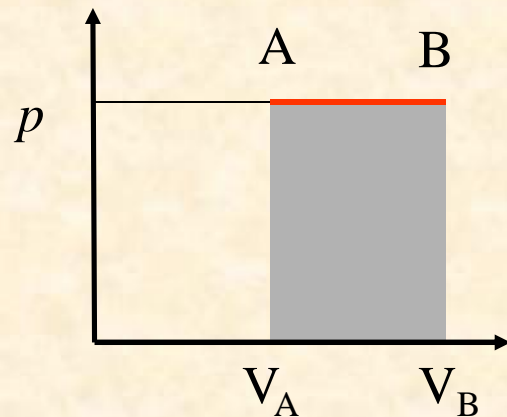
$$L < 0$$

L è negativo perché fatto dall'ambiente sul sistema. ³⁸

LAVORO DI VOLUME IN UNA TRASFORMAZIONE ISOBARA

In una trasformazione isoterma il lavoro è dato da

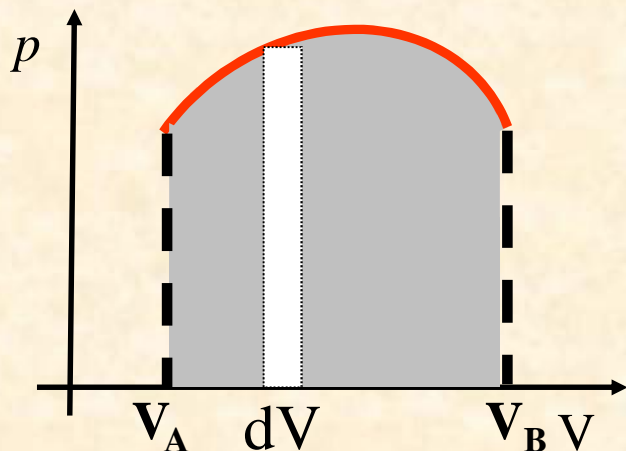
$$L = p \Delta V = V_B - V_A$$



Nel piano di Clapeyron L rappresenta l'area racchiusa dalla curva rappresentativa della trasformazione (in questo caso il segmento AB) e l'asse dei volumi nell'intervallo (V_A, V_B) , cioè l'area in grigio in figura.

Questa proprietà che hanno le aree del piano (V, p) , racchiusa tra la curva che rappresenta la trasformazione e l'asse dei volumi nell'intervallo del volume iniziale e finale della trasformazione (V_A, V_B) , di rappresentare il lavoro nello stesso intervallo di variazione del volume vale per tutte le trasformazioni.

LAVORO DI VOLUME IN UNA TRASFORMAZIONE QUALSIASI



In generale la pressione varia con il volume:

$$p = p(V)$$

Per calcolare l'area racchiusa dalla curva si suddivide la variazione di volume ΔV in piccole variazioni dV .

Poichè in ciascuna di queste variazioni p si può ritenere costante si ha che il lavoro dL in ciascuna di esse è

$$dL = p dV$$

dL è rappresentato dall'area in bianco nella figura.

Il lavoro relativo alla variazione di volume ΔV si trova sommando tutti i lavori relativi alle variazioni dV cioè

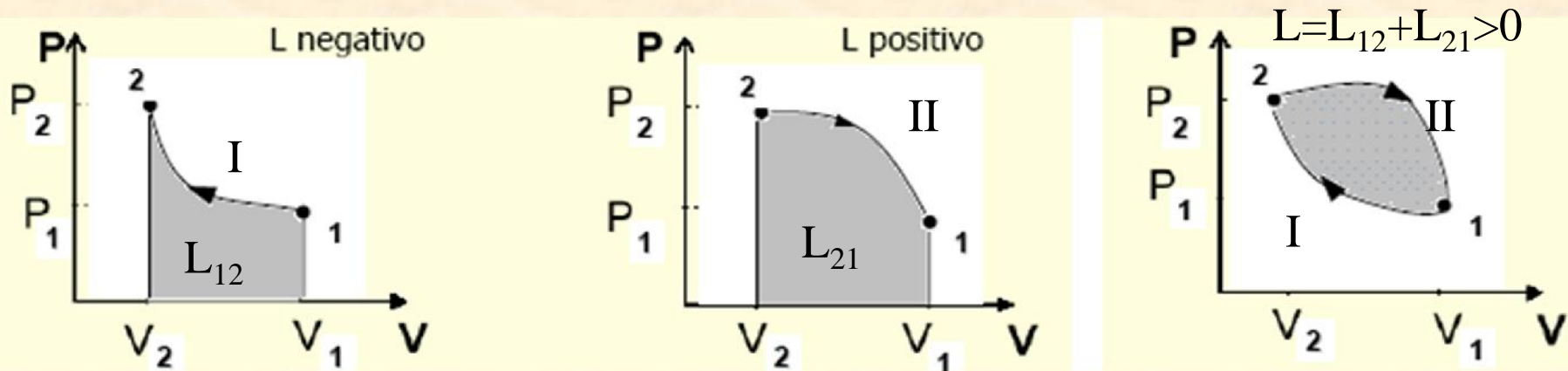
$$L = \int dL = \int p dV = \int p(V) dV$$

In cui il simbolo \int rappresenta l'operazione matematica di integrazione che si effettua con ben precise regole.

$$L = \int_{V_A}^{V_B} p(V) dV$$

LAVORO IN UN CICLO TERMODINAMICO

Consideriamo un ciclo termodinamico che va dallo stato 1 (P_1, V_1) allo stato 2 (P_2, V_2) percorrendo la trasformazione I e poi ritorna nello stato 1 (P_1, V_1) percorrendo la trasformazione II.



Il lavoro L_{12} compiuto nella trasformazione I (compressione) è negativo ed è uguale in valore assoluto all'area sottesa dalla relativa curva (V_1 -1- I- 2- V_2 - V_1).

Il lavoro L_{21} compiuto nella trasformazione II (espansione) è positivo ed è uguale in valore assoluto all'area sottesa dalla relativa curva (2-II- I- V_1 - V_2 - 2).

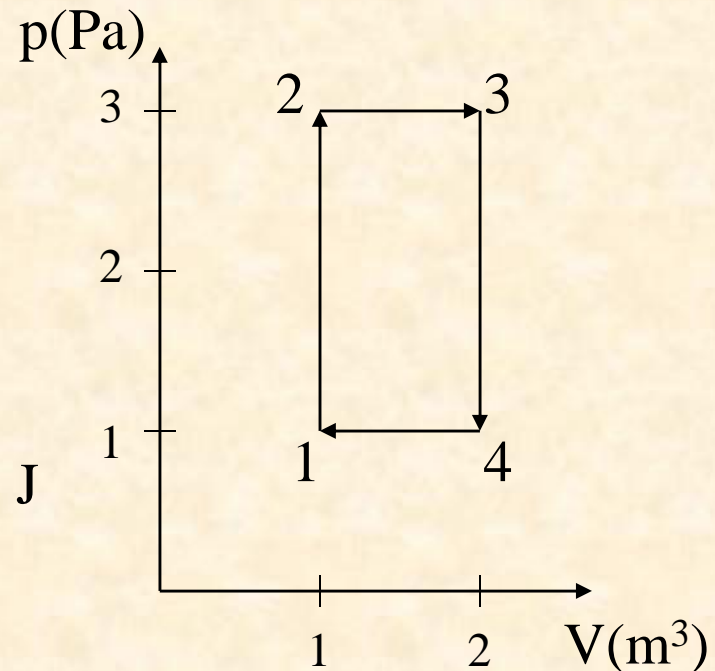
Il lavoro complessivo $L = L_{12} + L_{21}$ è positivo, è rappresentato dalla differenza tra la seconda e la prima area ed uguale all'area compresa all'interno del ciclo.

Il lavoro compiuto in un ciclo è rappresentato dall'area racchiusa al suo interno, col segno positivo se il ciclo è percorso in senso orario e negativo se è percorso in senso antiorario.

ESERCIZIO

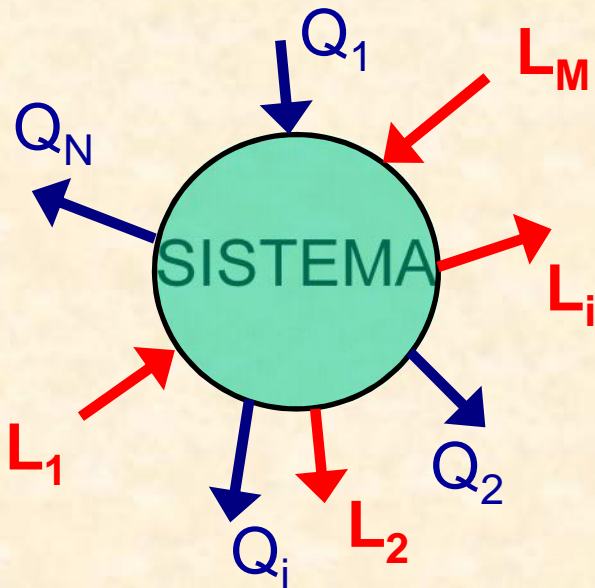
Quanto vale il lavoro compiuto da un gas perfetto nel ciclo in figura?

- 1→2: isocora ➡ $L_{12} = 0$
2→3: isobara ➡ $L_{23} = p \quad V = 3 \cdot 1 \text{ J} = 3 \text{ J}$
3→4: isocora ➡ $L_{34} = 0$
4→1: isobara ➡ $L_{41} = p \quad V = -1 \cdot 1 \text{ J} = -1 \text{ J}$



$$\mathbf{L_{tot} = L_{12} + L_{23} + L_{34} + L_{41} = (3-1) \text{ J} = 2 \text{ J}}$$

IL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA



Consideriamo un sistema termodinamico che, durante una trasformazione da uno stato S_{in} ad uno stato S_{fin} , scambia con l'ambiente le quantità di calore $Q_1, Q_2, Q_i, \dots, Q_N$ ed i lavori $L_1, L_2, L_i, \dots, L_M$

Il lavoro totale scambiato L è la somma algebrica

$$L = L_1 + L_2 + \dots + L_i + \dots + L_M$$

in cui, per convenzione,

$L_i > 0$ se il lavoro è compiuto dal sistema sull'ambiente

$L_i < 0$ se il lavoro è compiuto dall'ambiente sul sistema

Analogamente il calore totale Q scambiato dal sistema con l'ambiente è la somma algebrica

$$Q = Q_1 + Q_2 + \dots + Q_i + \dots + Q_N$$

in cui, per convenzione,

$Q_i > 0$ se il calore è assorbito dal sistema

$Q_i < 0$ se il calore è ceduto dal sistema

IL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Con le convenzioni adottate per il segno dei lavori e delle quantità di calore si ha che

$$\Delta U = U(S_{\text{fin}}) - U(S_{\text{in}}) = Q - L \quad (*)$$

I principio della Termodinamica

ΔU = variazione di energia interna del sistema nella trasformazione dallo stato S_{in} allo stato S_{fin}

$U(S)$ = funzione che dipende solo dalla stato S del sistema (funzione di stato) detta “energia interna” del sistema.

Poiché, in generale, lo stato S del sistema dipende dalle variabili di stato indipendenti p, V, T

$$U = U(p, V, T),$$

(*) Per effettuare la differenza $Q - L$ bisogna esprimere le due forme di energia (meccanica e termica) nella stessa unità di misura (calorie o, nel SI, Joule)

IL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

$$\Delta U = U(S_{\text{fin}}) - U(S_{\text{in}}) = Q - L$$

In una trasformazione adiabatica, cioè in cui il sistema non scambia calore con l'ambiente ($Q = 0$), il primo principio diventa

$$\Delta U = U(S_{\text{fin}}) - U(S_{\text{in}}) = \cancel{Q} - L = -L$$

$$L > 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta U < 0 \quad \longrightarrow$$

Il sistema compie lavoro a spese della sua energia interna

$$L < 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta U > 0 \quad \longrightarrow$$

Il lavoro compiuto dall'ambiente sul sistema comporta un aumento della sua energia interna

IL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

$$\Delta U = U(S_{\text{fin}}) - U(S_{\text{in}}) = Q - L$$

In una trasformazione in cui il sistema non scambia lavoro con l'ambiente ($L = 0$), il primo principio diventa

$$\Delta U = U(S_{\text{fin}}) - U(S_{\text{in}}) = Q - \cancel{L} = Q$$

$$Q > 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta U > 0 \quad \longrightarrow$$

Il sistema assorbe calore ed aumenta la sua energia interna

$$Q < 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta U < 0 \quad \longrightarrow$$

Il sistema cede calore e diminuisce la sua energia interna

IL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

$$\Delta U = U(S_{\text{fin}}) - U(S_{\text{in}}) = Q - L$$

In una trasformazione in cui il sistema non varia la sua energia interna ($\Delta U = 0$), il primo principio diventa

$$0 = \cancel{\Delta U} = U(S_{\text{fin}}) - U(S_{\text{in}}) = Q - L$$

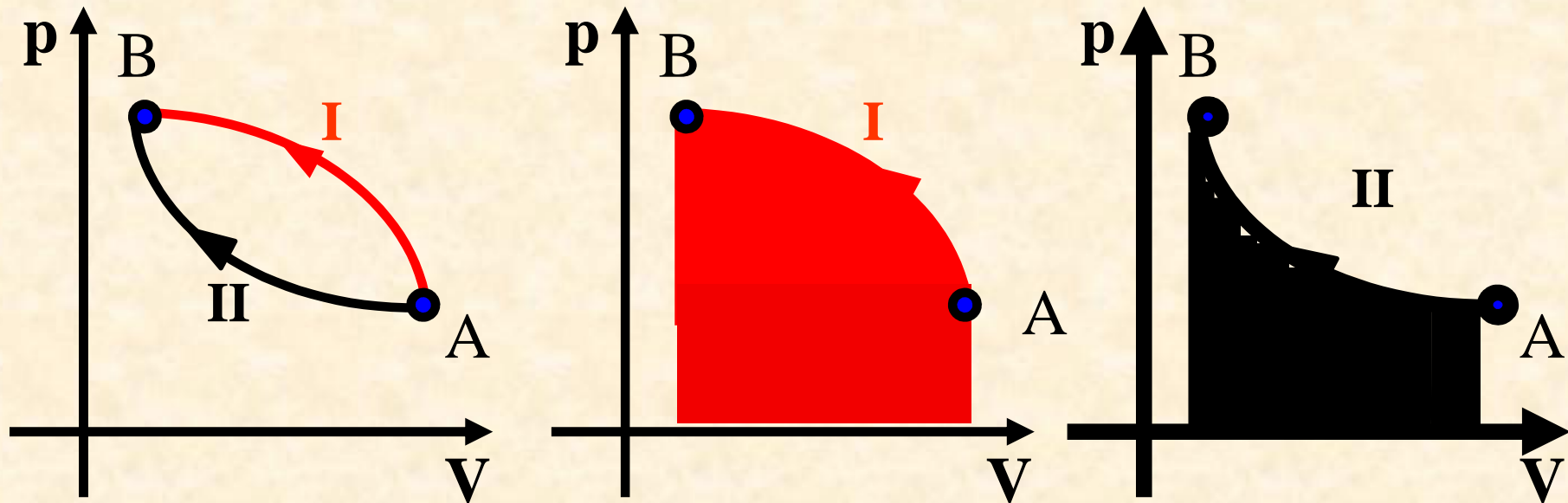
$$Q = L \longrightarrow L > 0 \longrightarrow Q > 0$$

Il sistema per compiere il lavoro L sull'ambiente deve assorbire da esso energia sotto forma di calore in ugual quantità, dovendo mantenere costante U

$$Q = L \longrightarrow L < 0 \longrightarrow Q < 0$$

Se l'ambiente compie sul sistema il lavoro L , il sistema, per mantenere costante U , deve cedere una pari quantità di energia all'ambiente sotto forma di calore.

IL PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA : FUNZIONI DI STATO E NON FUNZIONI DI STATO



Consideriamo due trasformazioni diverse che uniscono lo stato A allo stato B.

Come già abbiamo visto (vedi grafici) $L_{AB}(I)$ $L_{AB}(II)$

Il lavoro non è una funzione di stato: dipende dalla trasformazione.

Dal I principio: $Q_I = \Delta U + L_{AB}(I)$ $\Delta U + L_{AB}(II) = Q_{II}$

Il calore non è una funzione di stato: dipende dalla trasformazione.

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA E TEOREMA DI CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA MECCANICA

Il teorema di conservazione dell'energia meccanica (somma dell'energia cinetica ed energia potenziale) non è applicabile se sono presenti nel sistema forze dissipative.

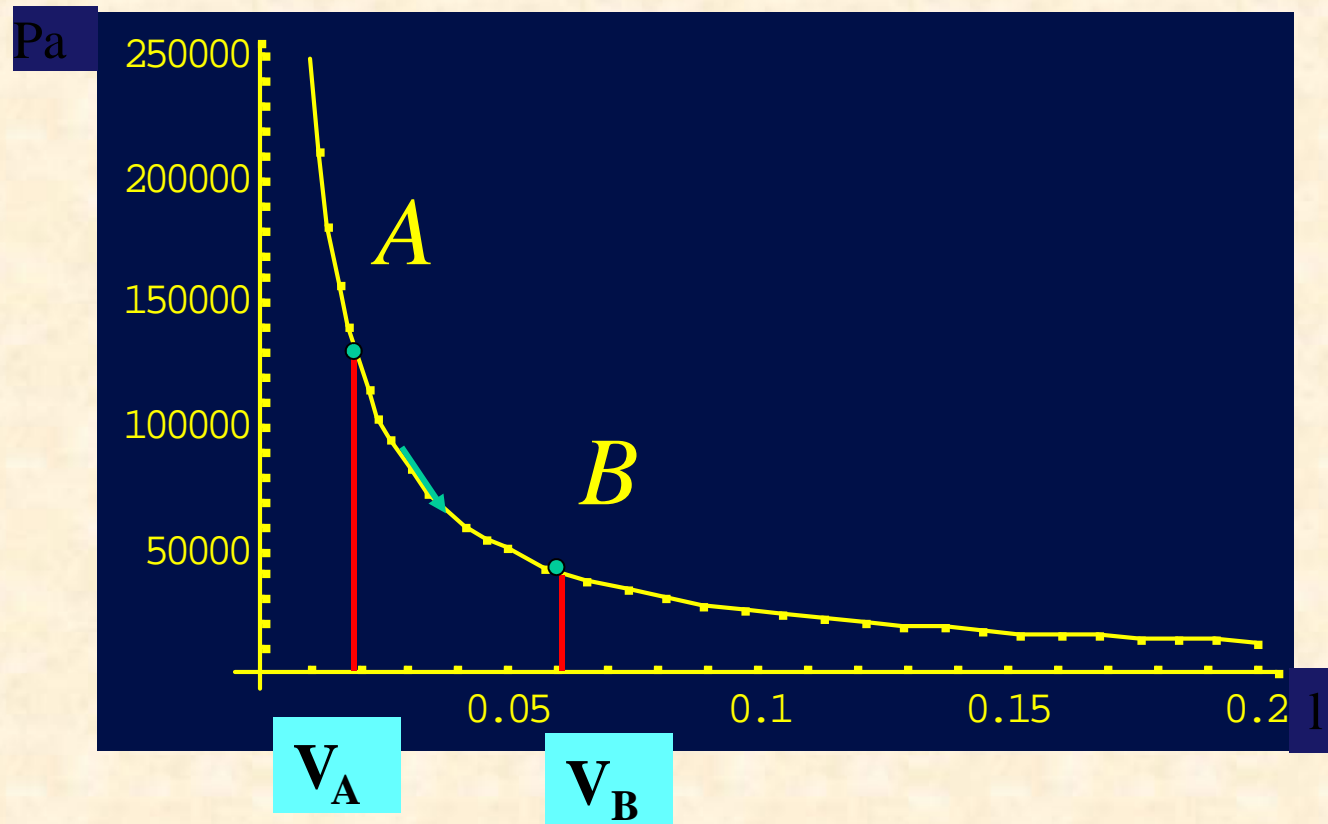
Infatti la presenza di queste forze trasforma energia cinetica in energia termica e quindi fa sparire energia meccanica macroscopica.

I risultati delle ultime tre diapositive ci autorizzano ad affermare che **Il primo principio della termodinamica è un principio di conservazione dell'energia, in cui, a differenza del teorema di conservazione dell'energia meccanica, si conserva la somma di energia meccanica e di energia termica**

In questo senso il primo principio della termodinamica è un'estensione del teorema di conservazione dell'energia meccanica ai fenomeni in cui sono coinvolte sia l'energia termica che quella meccanica.

I PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: TRASFORMAZIONE ISOTERMA DI UN GAS PERFETTO

Una trasformazione isoterma di un gas perfetto si ottiene comprimendo o espandendo il gas che sia in contatto con un termostato. In questo caso vale la legge di Boyle-Mariotte: $pV = nRT$



I PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: TRASFORMAZIONE ISOTERMA DI UN GAS PERFETTO

Il lavoro di volume per la isoterma si calcola usando l'espressione del lavoro per una variazione di volume infinitesima precedentemente dimostrata

La dimostrazione in questa diapositiva non è obbligatoria

$$dL = p dV$$

in cui p si ottiene dall'equazione di stato dei gas perfetti.

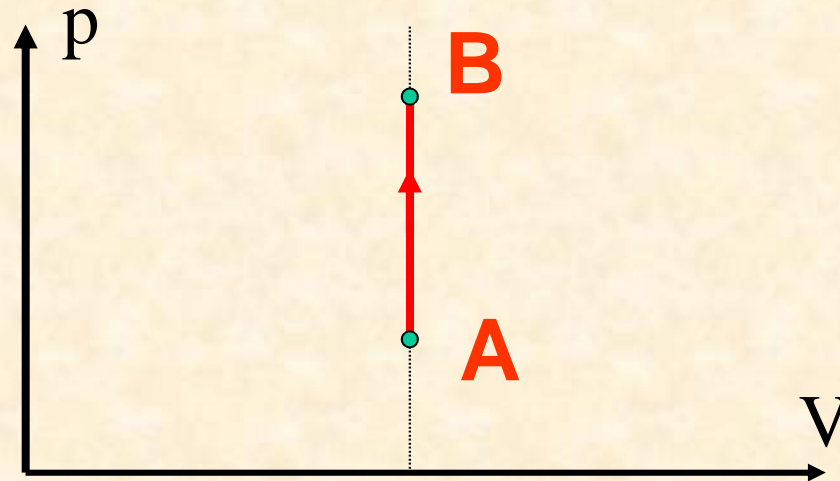
$$L_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{1}{V} dV = nRT \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

Dalla teoria cinetica dei gas si ottiene che in un gas ideale l'energia interna U dipende solamente dalla temperatura e che quindi in una isoterma $\Delta U = 0$.

In una isoterma il primo principio della termodinamica si traduce nella relazione:

$$0 = \cancel{\Delta U} = U(S_{\text{fin}}) - U(S_{\text{in}}) = Q - L \quad \longrightarrow \quad Q = L$$

I PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: TRASFORMAZIONE ISOCORA DI UN GAS PERFETTO



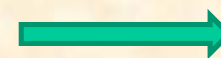
In una trasformazione isocora non c'è variazione di volume

$$dV=0 \quad \longrightarrow \quad dL = p dV = 0$$

Quindi

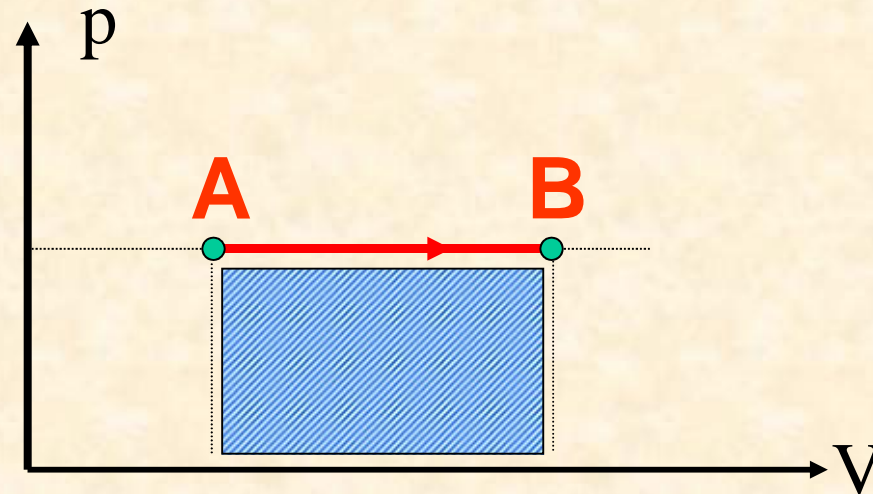
$$L = \int_{V_A}^{V_B} p(V) dV = 0$$

Primo Principio della Termodinamica



$$\Delta U = Q_{52}$$

I PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: TRASFORMAZIONE ISOBARA DI UN GAS PERFETTO



La trasformazione che avviene a pressione costante.

Il lavoro è dato da

$$L = \int_{V_i}^{V_f} p dV = p \int_{V_i}^{V_f} dV = p (V_f - V_i) = p \Delta V$$

Primo Principio della Termodinamica \longrightarrow $\Delta U = Q - p \Delta V$

CALORI SPECIFICI DEI GAS PERFETTI

Una qualunque coppia di stati (i ed f) sul piano di \mathbf{V}, \mathbf{p} (piano di Clapeyron) può essere unita da

1) una trasformazione isoterma

i i'

2) una trasformazione isocora

i' f

$$U_f - U_i = U_f - U_{i'} + U_{i'} - U_i$$

$$\Delta U_{fi} = \Delta U_{fi'} + \Delta U_{i'i} = \Delta U_{fi'}$$

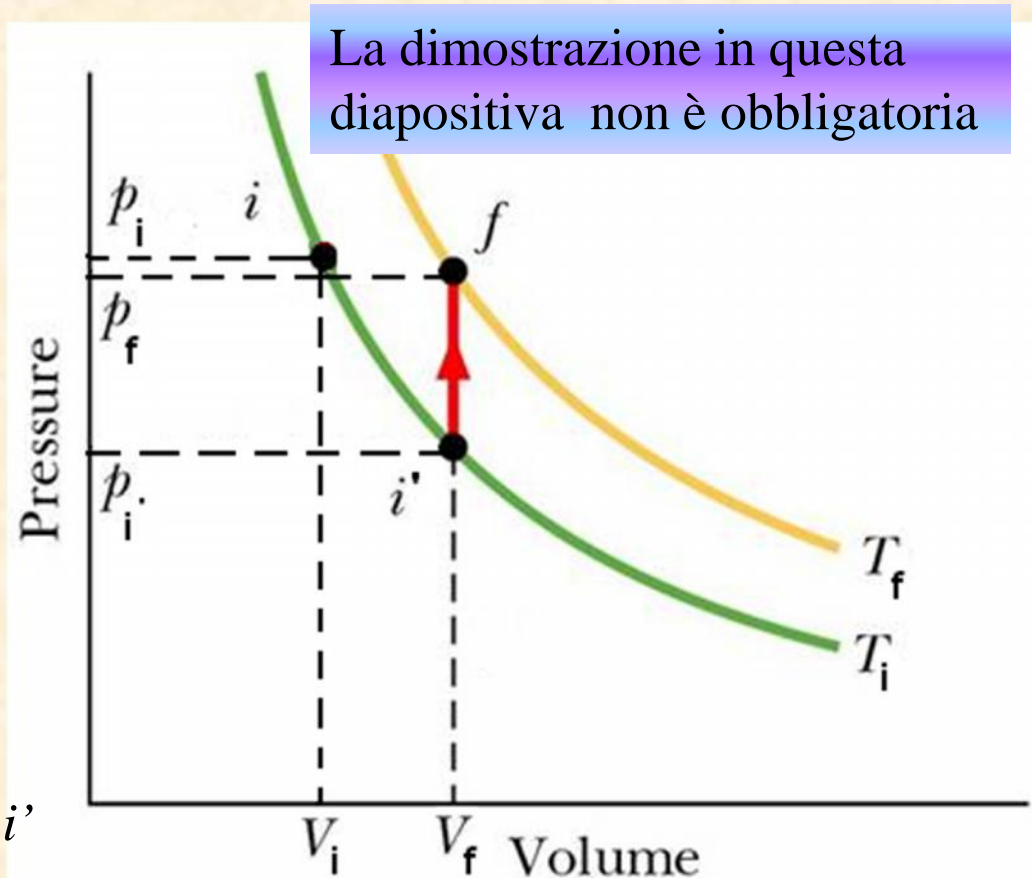
Nella trasformazione isoterma i i'

$$\Delta U_{i'i} = 0$$

Nella trasformazione isocora i' f

$$\Delta U_{fi'} = Q_{i'f}$$

$$\Delta U_{fi'} = c_v n (T_f - T_i)$$



$$c_v = \text{calore specifico molare a volume costante} = Q_v / n (T_f - T_i)$$

CALORI SPECIFICI DEI GAS PERFETTI

$$c_p = \text{calore specifico molare a volume costante} = Q_p / n (T_f - T_i)$$

Nella trasformazione isobara $i \rightarrow f$

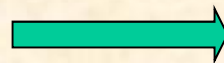
$$Q_{fi} = \Delta U_{fi} + p \Delta V = n c_v \Delta T + p \Delta V$$

$$n c_p \Delta T = n c_v \Delta T + p \Delta V$$

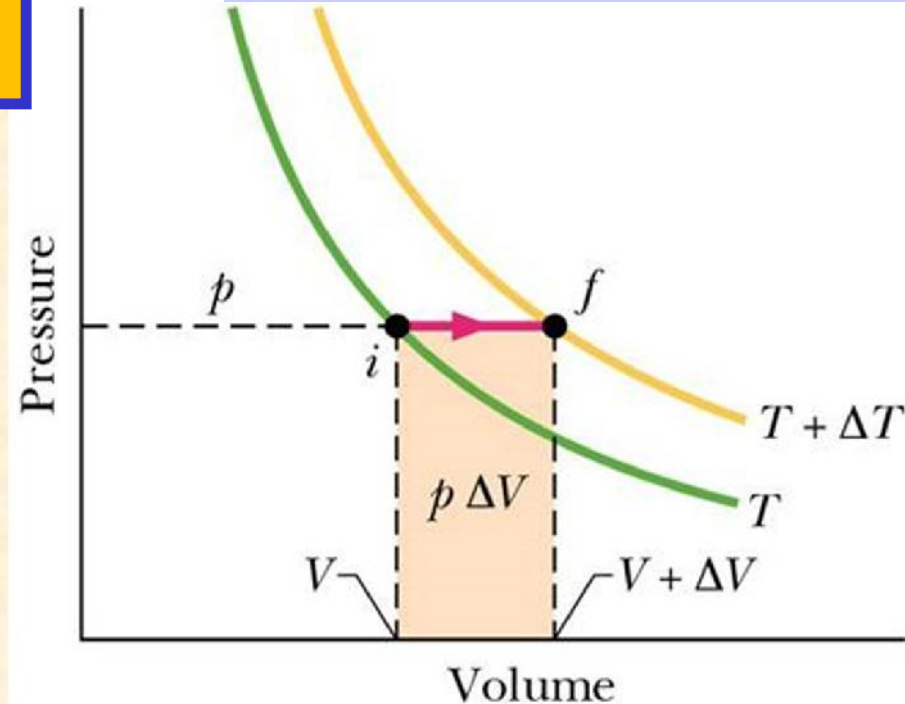
Dall'equazione di stato dei gas perfetti si ricava che, per una isobara,

$$p \Delta V = n R \Delta T$$

$$n c_p \Delta T = n c_v \Delta T + n R \Delta T$$



La dimostrazione in questa diapositiva non è obbligatoria



$$c_p - c_v = R$$

Relazione di Meyer 55

CALORI SPECIFICI DEI GAS PERFETTI

La comprensione dei valori assunti dai calori molari a volume costante e quindi a pressione costante dei vari gas sarà più chiara adoperando la teoria cinetica dei gas.

Ad ogni modo riportiamo di seguito la semplice regoletta che permette il loro calcolo

$$c_v = \frac{l}{2} R \qquad c_p = \frac{l+2}{2} R$$

$$\chi = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_v + R}{c_v} > 1$$

l rappresenta il numero di gradi di libertà:

3 per un gas monoatomico

5 per un gas biatomico.

TRASFORMAZIONE ADIABATICA

Per una trasformazione adiabatica, il primo principio diventa:

$$dU = -L$$

In termini di differenze infinitesime questo significa

$$dU + p dV = 0$$

e quindi

$$n c_v dT + p dV = 0 \quad (1)$$

Dall'equazione di stato dei gas perfetti $pV = nRT$ si ha

$$p dV + V dp = nR dT \quad (2)$$

ricavando dT dalla relazione (1)

$$dT = - (p / n c_v) dV$$

e sostituendolo nella (2) si ottiene

$$c_v p dV + c_v V dp = - p R dV$$

e quindi raggruppando i termini si ha

$$(c_v + R) p dV + c_v V dp = 0$$

$$c_p p dV + c_v V dp = 0$$

La dimostrazione in questa diapositiva non è obbligatoria

TRASFORMAZIONE ADIABATICA

Ricordando la definizione di $\kappa = c_p/c_v$ l'equazione diventa

$$\frac{c_p}{c_v} \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \Rightarrow \kappa \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

Integrando tale relazione si ottiene che

$$\kappa \log(V) + \log(p) = \text{cost.}$$

$$p V^\kappa = \text{cost.}$$

Poichè $\kappa > 1$ sul piano di Clapeyron l'adiabatica risulta più pendente dell'isoterma per cui $\kappa = 1$ (ramo di iperbole equilatera).

Infatti, se consideriamo che il gas si trovi uno stato A (p_0, V_0) e aumentiamo il suo volume di una quantità V in una trasformazione isoterma, la pressione assume il valore

$$p_{is} = p_0 V_0 / (V_0 + V)$$

Se aumentiamo il suo volume di una quantità V in una trasformazione adiabatica, la pressione assume il valore

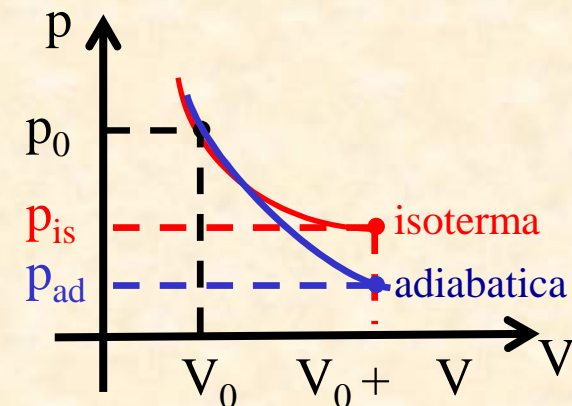
$$p_{ad} = p_0 V_0^\kappa / (V_0 + V)^\kappa = p_{is} V_0^{-1} / (V_0 + V)^{-1} < p_{is}$$

La disuguaglianza deriva dal fatto che

$$V_0 / (V_0 + V) < 1 \quad \text{e} \quad -1 > 0.$$

L'adiabatica è più pendente dell'isoterma (vedi grafico).

La dimostrazione in questa diapositiva non è obbligatoria



IL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Il primo principio della termodinamica ci dice che un aumento in una delle forme di energia deve essere accompagnato da una diminuzione di qualche altra forma di energia, ma non pone alcuna restrizione sui tipi di conversione di energia che possono avere luogo.

Inoltre, esso non fa alcuna distinzione fra calore e lavoro. Secondo il primo principio, l'energia interna di un corpo può essere aumentata fornendo calore e/o eseguendo del lavoro su di esso.

Ma c'è una differenza importante fra calore e lavoro che non è evidente dal primo principio. Per esempio, è possibile convertire lavoro completamente in calore, ma, in pratica, è impossibile convertire calore completamente in lavoro senza produrre delle modifiche nell'ambiente circostante.

IL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

- È impossibile realizzare un processo che abbia come unico risultato il trasferimento di calore da un corpo freddo ad uno caldo (**enunciato di Clausius**).
- È impossibile realizzare un processo che abbia come unico risultato la trasformazione in lavoro del calore fornito da un'unica sorgente (**enunciato di Kelvin-Planck**).

I due enunciati del secondo principio sono equivalenti.

Essi, in pratica, stabiliscono quali processi possano o non possano avvenire in natura. Di tutti i processi permessi dal primo principio, solo certi tipi di trasformazioni di energia possono avere luogo, e sono quelli permessi dal secondo principio.

MACCHINA TERMICA E SUO RENDIMENTO

Come affermato precedentemente una macchina termica è un sistema che, attraverso una trasformazione ciclica, assorbe calore da un certo numero di sorgenti (Q_A) e cede calore ad altre sorgenti (Q_C).

Il Primo principio della Termodinamica afferma che il lavoro compiuto è dato da

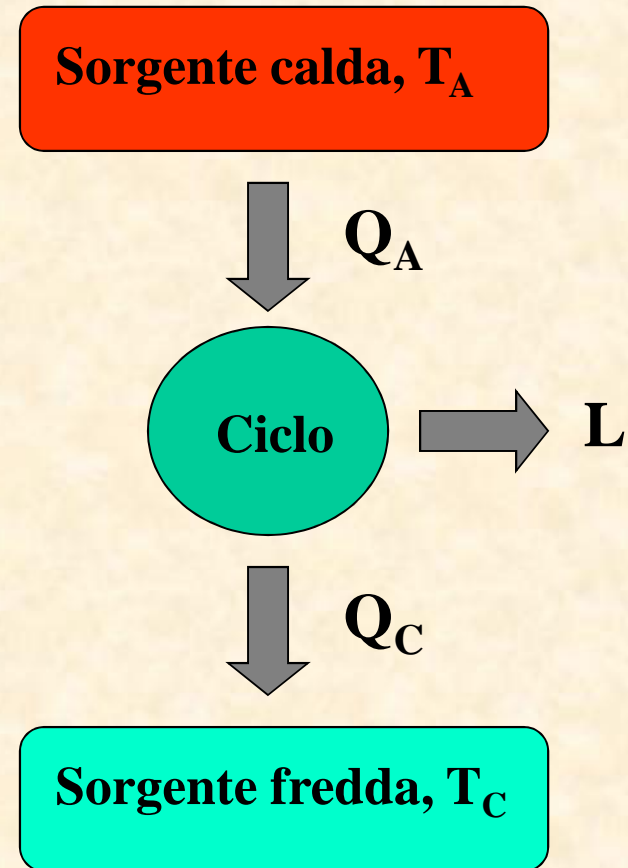
$$L = Q_A + Q_C = Q_A - |Q_C|$$

in cui

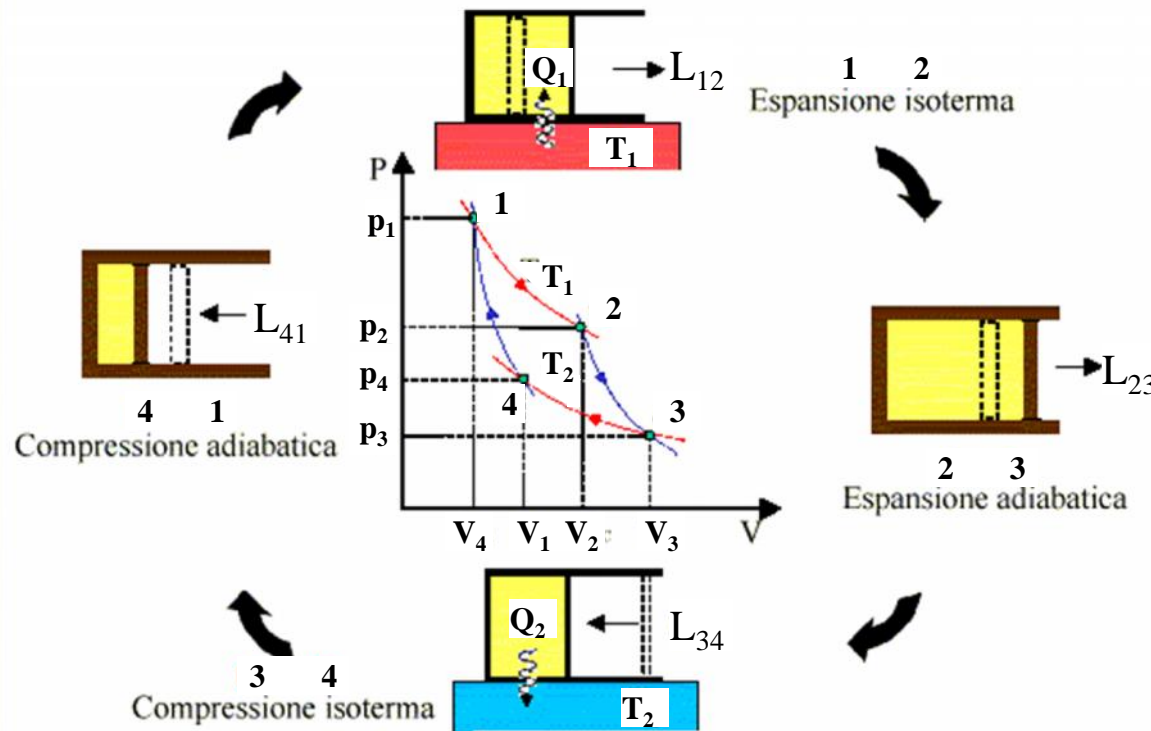
$Q_A >$ perché assorbito $Q_C <$ perché ceduto

Il rendimento η di una macchina termica è dato da

$$\eta = \frac{L}{Q_A} = \frac{Q_A - |Q_C|}{Q_A} = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_A}$$



IL CICLO DI CARNOT



Il ciclo di Carnot è un ciclo reversibile di un gas perfetto composto da

due isoterme (1-2) e (3-4) a temperature rispettivamente T_1 e $T_2 < T_1$

due adiabatiche (2-3) e (4-1):

Espansione isoterma (1-2): il gas preleva la quantità di calore Q_1 dalla sorgente più calda T_1 e compie il lavoro di espansione L_{12}

Espansione adiabatica (2-3): il gas continua ad espandersi a discapito della propria energia interna, compiendo il lavoro L_{23} .

Compressione isoterma (3-4): il gas a contatto con la sorgente a temperatura $T_2 < T_1$ cede una quantità di calore Q_2 e subisce il lavoro L_{34}

Compressione adiabatica (4-1): il gas comprimendosi è riportato alla temperatura T_1 e subisce il lavoro L_{41}

IL CICLO DI CARNOT

La dimostrazione in questa diapositiva non è obbligatoria

Trasf. Isoterma (1-2)

$$Q_1 = L_{12} = n R T_1 \log(V_2/V_1)$$

Trasf. Adiabatica (2-3)

$$p_2 V_2^x = p_3 V_3^x \quad \text{e} \quad T_1 V_2^{x-1} = T_2 V_3^{x-1}$$

Trasf. Isoterma (3-4)

$$Q_2 = L_{34} = - n R T_2 \log(V_3/V_4)$$

Trasf. Adiabatica (4-1)

$$p_1 V_1^x = p_4 V_4^x \quad \text{e} \quad T_1 V_1^{x-1} = T_2 V_4^{x-1}$$

Quindi che il rendimento η è dato da
$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2 \log(V_3/V_4)}{T_1 \log(V_2/V_1)}$$

Dividendo le relazioni per le trasformazioni adiabatiche membro a membro otteniamo

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{x-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{x-1} \Rightarrow \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \log\left(\frac{V_3}{V_4}\right)$$

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

Il fatto che $\eta < 1$ implica che T_2 non può mai essere nulla