



La chaleur est la force vive qui résulte des mouvements insensibles des molécules d'un corps. "Mémoire sur la chaleur« (1780) A.L. de [Lavoisier](#) & P. de [Laplace](#)



Termodinamica

Corso di Fisica per CTF
AA 2016/17



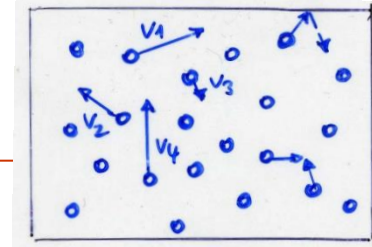
In pochissime parole

The British scientist and author C.P. Snow had an excellent way of remembering the three laws:

- 1. You cannot win (that is, you cannot get something for nothing, because matter and energy are conserved).
- 2. You cannot break even (you cannot return to the same energy state, because there is always an increase in disorder; entropy always increases).
- 3. You cannot get out of the game (because absolute zero is unattainable).



Meccanica vs termodinamica



- meccanica del punto e dei sistemi:
 - pochi oggetti macroscopici
 - proprietà individuali e trattamento deterministico
 - moti coerenti
- termodinamica:
 - sistemi con molti oggetti microscopici, ad es. gas (1 mole, $N_{Av} = 6.022 \cdot 10^{23}$, $n = N/N_{Av} = mN/mN_{Av} = M/M_M$ numero di moli)
 - proprietà collettive e trattamento statistico, valori medi, ad es. dell'en. cinetica delle molecole (teoria cinetica)
 - moti incoerenti, casuali delle molecole
- descrizione termodinamica possibile anche in termini di pochi parametri macroscopici, ad es. per un gas in equilibrio pressione p , volume occupato V e temperatura T (p e T sono collegabili ai parametri microscopici)



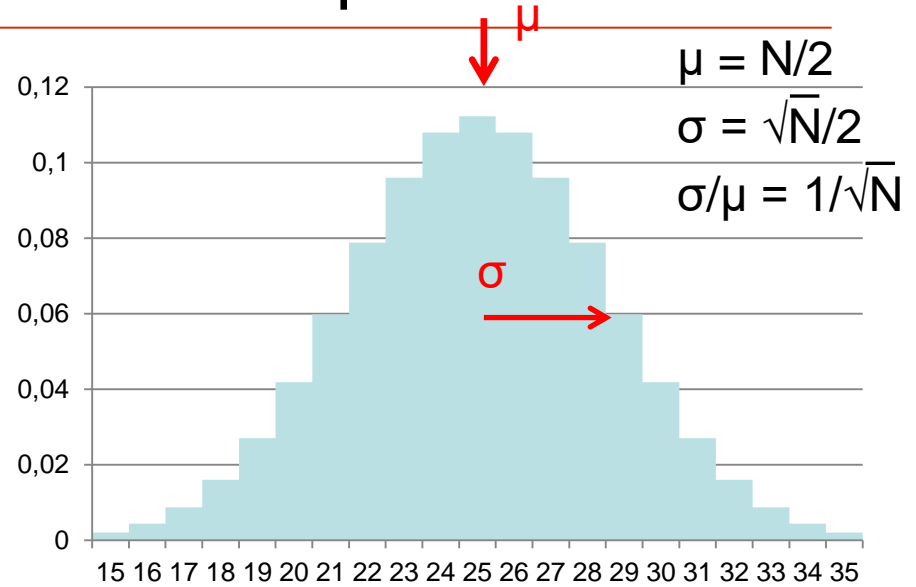
L'aspetto microscopico

- es. N monete in una scatola, si scuote la scatola e si osserva il macrostato, ad es. n T, N-n C, il numero di microstati è (*)

$$N!/[n!(N-n)!]$$

es. N = 50

n	n.o microst.	probabilità
25	$1.264 \cdot 10^{14}$	11.2%
24	$1.215 \cdot 10^{14}$	10.8%
...		
1	50	$4.44 \cdot 10^{-14}$
0	1	$8.88 \cdot 10^{-16}$
$\Sigma=2^N$	$1.126 \cdot 10^{15}$	1



- stesso ragionamento per particelle che si muovono con velocità v_x diverse in un volume (allungato) diviso in due parti, sx e dx : la p. di trovarne metà nel volume sx e metà nel volume dx è massima
- tipicamente qui $N \sim 10^{24}$

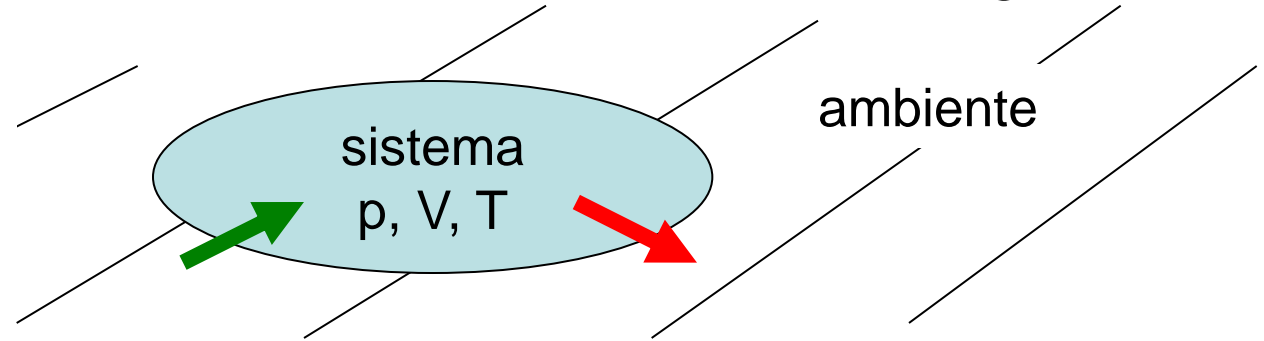
(*) $k! = k(k-1)(k-2)\dots 3 \cdot 2 \cdot 1$



Principio zero(*)

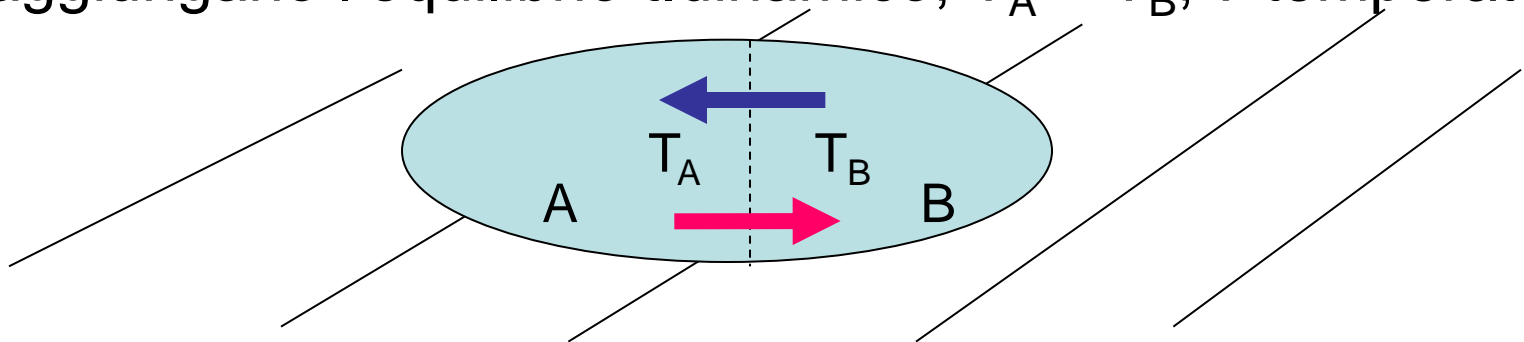
- sistema termodinamico, pochi parametri, ad es. gas

(sistema chiuso:
senza scambi
con l'ambiente)



(universo termodinamico = sistema + ambiente)

- principio zero (si postula che due sistemi in contatto fra loro raggiungano l'equilibrio t.dinamico, $T_A = T_B$, T temperatura)

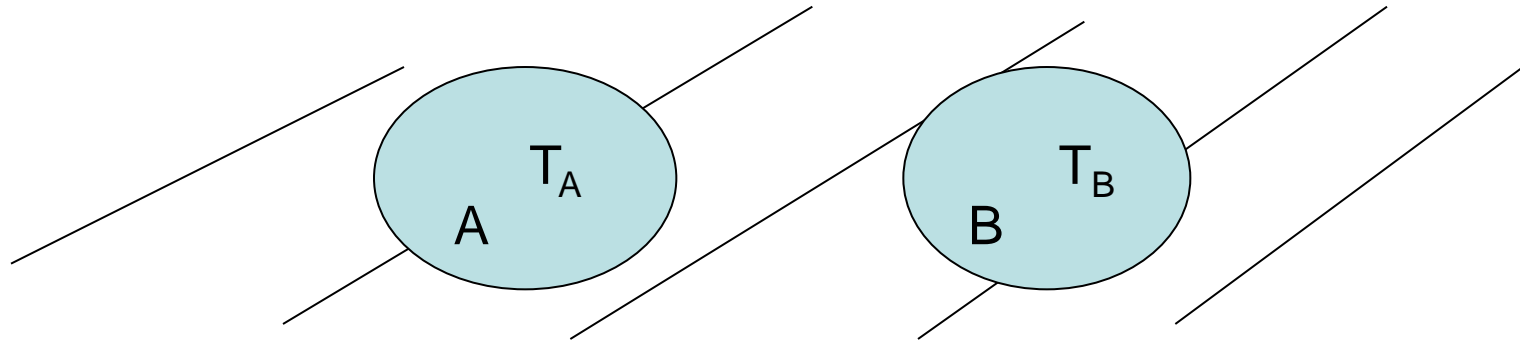


(*) cominciamo dall'aspetto macroscopico, ma p e T sono collegati a quello microsc.



Principio zero

- divido il sistema in equilibrio in due parti



si avrà ancora la stessa temperatura per i due sistemi → **due sistemi, in equilibrio termod. con un terzo, sono in equilibrio fra loro**, formulazione alternativa del principio zero (basta dividere in tre parti A,B,C dove $T_A = T_B = T_C$ e considerare separatamente le coppie AB,BC e CA)

- due sistemi isolati sono in equilibrio t.dinamico se $T_A = T_B$
- **T è la stessa ovunque in uno o più sistemi in eq. termico**, dopo un certo tempo t (eq. dinamico)
- il principio zero permette di definire l'equilibrio termodinamico



Temperatura



- uno dei parametri che indicano lo stato di un sistema all'equilibrio (T è sempre presente)
- def. rozza: sensazione soggettiva di caldo e freddo
- def. operativa: proprietà indicata da un particolare termometro
 - def. della scala Celsius di temperatura, θ (T è usata per la temperatura assoluta, vedi oltre)
 - si scelgono temperature riproducibili con cui il termometro può essere messo in equilibrio (*punti fissi*, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ghiaccio fondente a p_0 , $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ acqua bollente a p_0)
 - si registra la variabile termometrica e si divide l'intervallo in 100 parti



Termometri[+]

- es. dilatazione termica di volume (si può usare con solidi, liquidi [Hg, ...] e gas) – α , coeff. di dilataz. termica di volume

$$V(\theta) = V_0(1 + \alpha\theta + \dots)$$

trascurando termini non lineari e invertendo

$$\theta = (V(\theta) - V_0)/\alpha V_0$$

con $\alpha_\ell \sim 10\alpha_s \sim \alpha_g/10$ ($\alpha_\ell \sim 1-7 \cdot 10^{-4}$ gradi $^{-1}$)

- la scala termometrica è completata dalla scelta di dividere in 100 parti (gradi) l'intervallo fra acqua-ghiaccio e acqua in ebollizione a p_0 ; le temperature Celsius si indicano ad es. come 36.9 °C, -15.3 °C, se il termometro permette di estrapolare, etc.

$$\alpha_g \sim 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ gradi}^{-1} (= 1/273.15 \text{ gradi}^{-1})$$



[+] il termometro a Hg è stato messo al bando dalla CE, sostituito da una lega eutettica ternaria di Ga-In-Sn, *Galinstan*[®] (termometro a lettura analogica)



Termometri bizzarri (animali)

- (*) Listening to a chirping (chirp = frinio, trillo) cricket can tell you the outside temperature. Male crickets make noises by rubbing their wings together. When it's cold outside, the cold-blooded cricket cannot move quickly, resulting in fewer chirps. The hotter the weather, the more crickets chirp.
- (*) Approximate law (Amos Dolbear, 1897)
$$T(^{\circ}\text{F}) = n_c(15\text{s}) + 40$$

(according to Stephen Fry, QI, BBC, Dec2012, the interval is rather 14s)
- **Esercizio: termometro a formiche rosse**





Punti fissi (*)

- corrispondono a situazioni in cui T non varia finché non si è passati da uno stato all'altro (vedi oltre)
- a $p_0 = 1 \text{ atm}$

		°C	K	°F
– punto dell'O ₂	ebollizione	-182.96	90.19	-297.3
– “ dell'H ₂ O	fusion	0.0	273.15	32.0
– “ dell'H ₂ O	ebollizione	100.0	373.15	212.0
– “ dello S	fusion	444.60	717.75	
– “ dell'Ag	“	961.78	1234.93	
– “ dell'Au	“	1064.18	1337.33	1947.5
- a $p = 0.006 \text{ atm}$
 - punto triplo dell'H₂O 0.010 273.160



Termometri e scale di temperatura

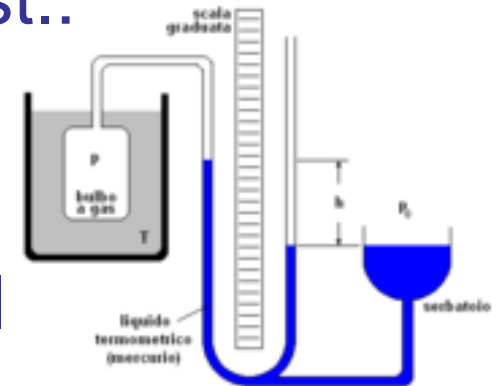
- altri term.: resistenza elettrica Pt, termistori, f.e.m. termoelettrica fra materiali diversi



- term. a gas (lab. specializzato) a V cost.: permette di definire la scala assoluta

$$T(K) \equiv 273.160(p/p_{pt})$$

dove $p_{pt} = 0.006 \text{ atm}$ è la pressione del punto triplo dell' H_2O (equil. fra liquido, vapore e solido) e T è espressa in kelvin (K)



- relazione con la scala Celsius

$$\theta(^{\circ}\text{C}) \equiv T(\text{K}) - 273.15;$$

$$T(\text{K}) \equiv \theta(^{\circ}\text{C}) + 273.15$$



Scale di temperatura (2)

- **NB:** siccome le due scale differiscono per una costante, *un grado Celsius* inteso come differenza di temperature ed *un kelvin* hanno la stessa ampiezza

$$\boxed{\Delta T} = T_2 - T_1 = \theta_2 + \cancel{273.15} - (\theta_1 + \cancel{273.15}) = \\ = \theta_2 - \theta_1 = \boxed{\Delta \theta}$$

- scala Fahrenheit (US): acqua-ghiaccio a $p_0 \Rightarrow 32$ °F, acqua bollente a $p_0 \Rightarrow 212$ °F $\Rightarrow \Delta_{ab-ag} = 180$ °F

$$\theta = \frac{5}{9} \cdot (T_F - 32);$$

$$T_F = \frac{9}{5} \cdot \theta + 32$$

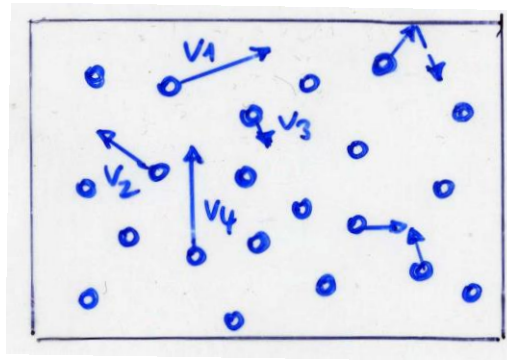
$$\Delta T_F = \frac{9}{5} \Delta \theta = \frac{9}{5} \Delta T;$$

$$\Delta T = \Delta \theta = \frac{5}{9} \Delta T_F \quad \text{etc.}$$

(significa che l'ampiezza di un grado F è $\frac{5}{9}$ di un grado C)

I gas

- microscopicamente un gas è un insieme di tante molecole (1 mole contiene N_{Av} molecole) che si muovono di moto casuale suscettibile di descrizione statistica



- come già detto, macroscopicamente il gas in equilibrio è descrivibile mediante pochi parametri: il volume occupato dal gas, V , la pressione, p , la temperatura T (o θ) – descrizione termodinamica
- vediamo prima la relazione fra i parametri macroscopici e poi l'interpretazione microscopica



Il gas perfetto

- è un semplice sistema termodinamico, con cui è facile lavorare
- è una buona approssimazione per gas reali rarefatti (a bassa p) e ad alta temperatura
- caratteristiche microscopiche:
 - numero molecole molto grande ($\sim N_{Av}$),
 - volume (gas) \gg volume (proprio delle molecole),
 - urti elastici tra molecole e con le pareti,
 - uniche forze presenti: contatto durante le collisioni tra molecole + pareti (molecole);
- in pratica, macroscopicamente: p piccola, $\rho = m/V$ piccola, T grande.



Le leggi dei gas



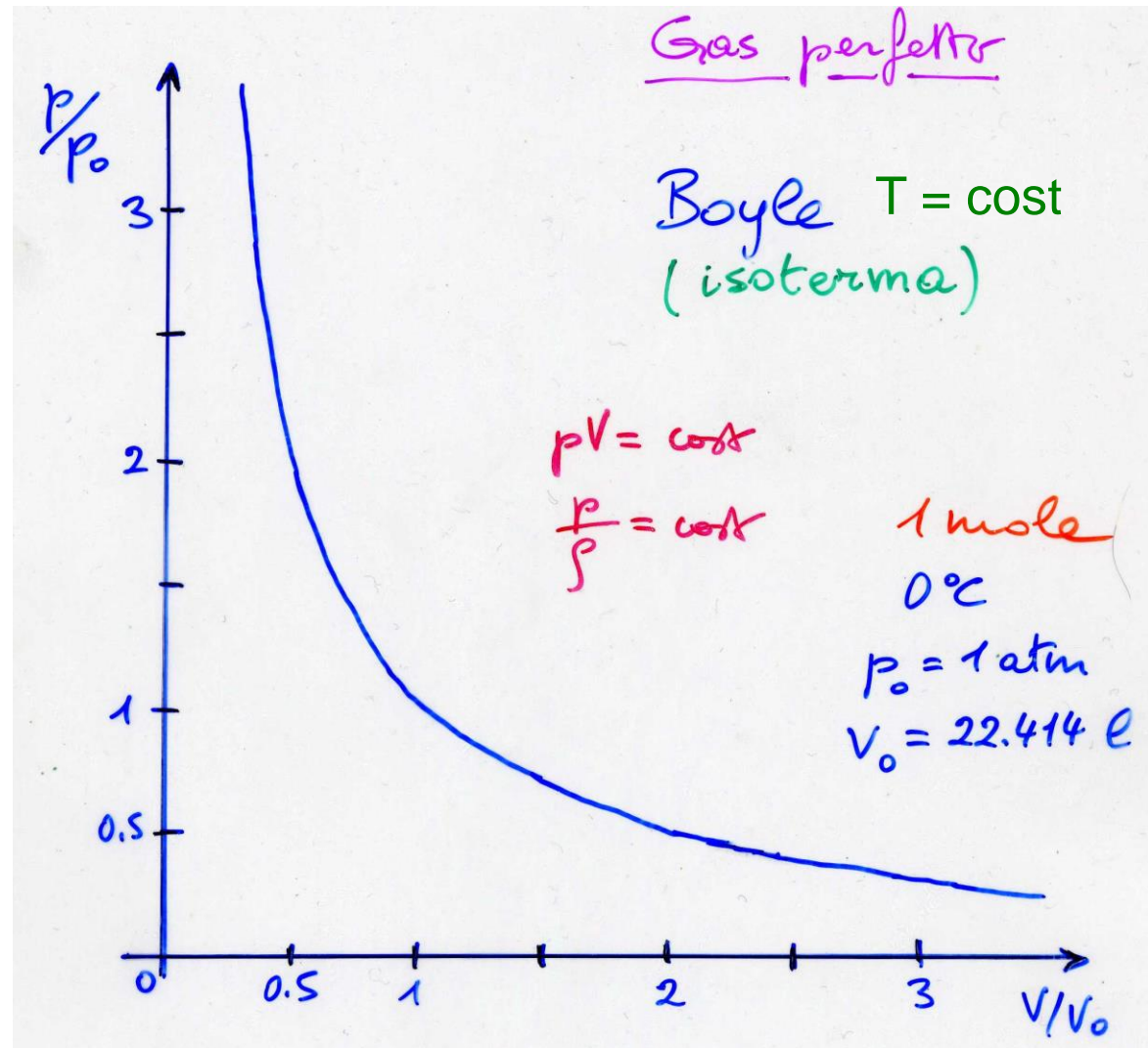
i g.p., o meglio i gas reali al limite di basse p , seguono le seguenti leggi sperimentali:

1. a T e p costanti, il volume occupato da un g.p. è \propto al numero N di molecole, quindi a parità di N , g.p. differenti occupano lo stesso volume (Avogadro, 1811) ;
2. a T costante, la pressione di un g.p. è inversamente \propto al volume, $pV = \text{costante}$ (Boyle-Mariotte, 1662) - isoterma;
3. a p costante, il volume di un g.p. è \propto alla sua temperatura assoluta, $V = V_0 T / T_0$; $V_0 =$ volume alla temperatura T_0 (Charles o 1a di Gay-Lussac, ~1780-1800) - isobara;
4. a V costante, la pressione di un g.p. è \propto alla sua temperatura assoluta, $p = p_0 T / T_0$; $p_0 =$ pressione alla temperatura T_0 (Amontons o 2a di Gay-Lussac, 1699) - isocora.



Le leggi dei gas (2)

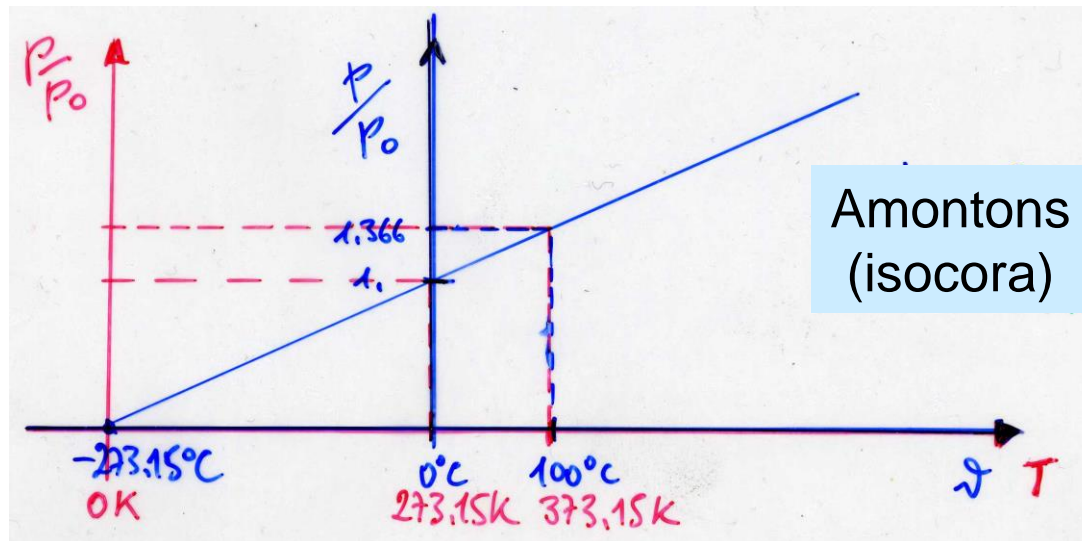
- in realtà queste leggi sono rappresentabili su un piano pV , pT etc. solo se intese come sequenze di stati di equilibrio (trasformazioni quasi statiche)
- un'isoterma è rappresentata da un'iperbole equilatera
 $p = \text{cost}/V = p_0 V_0 / V$





Le leggi dei gas (3)

- si può esprimere la p nella legge di Amontons (o V in quella di Charles) anche in funzione della temperatura Celsius, $p = p_0(1+\alpha\theta)$ (al posto di $p/p_0 = T/T_0$)

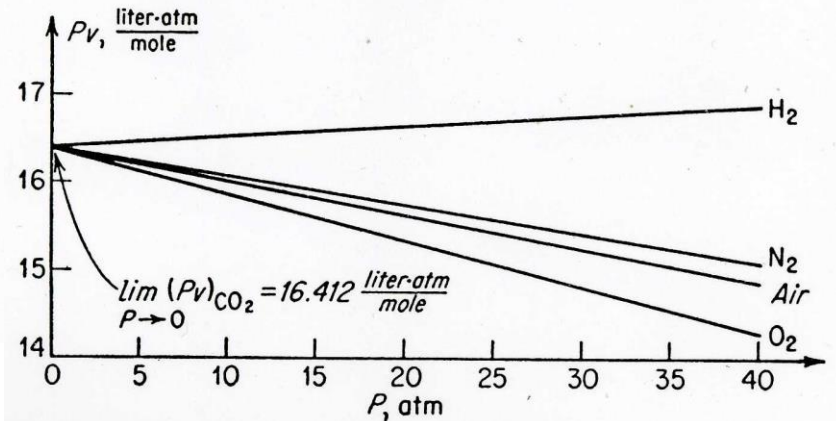
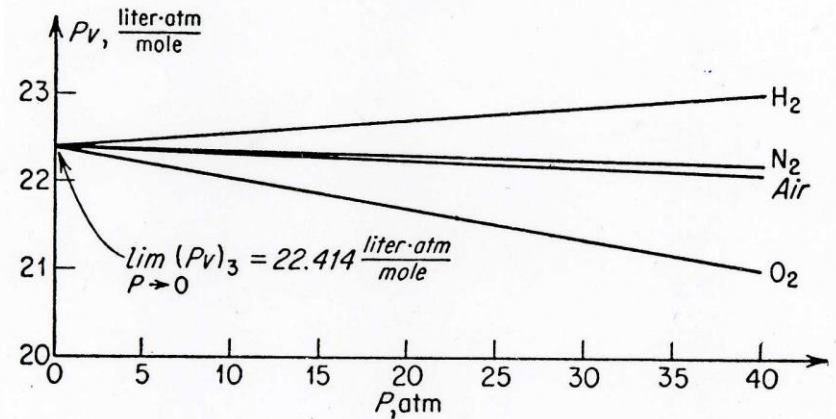
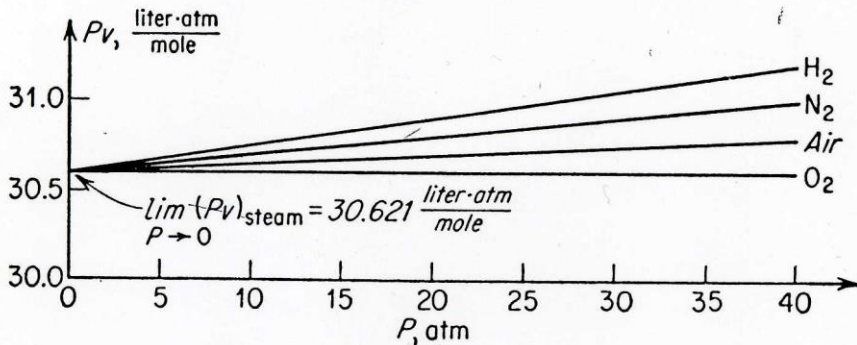
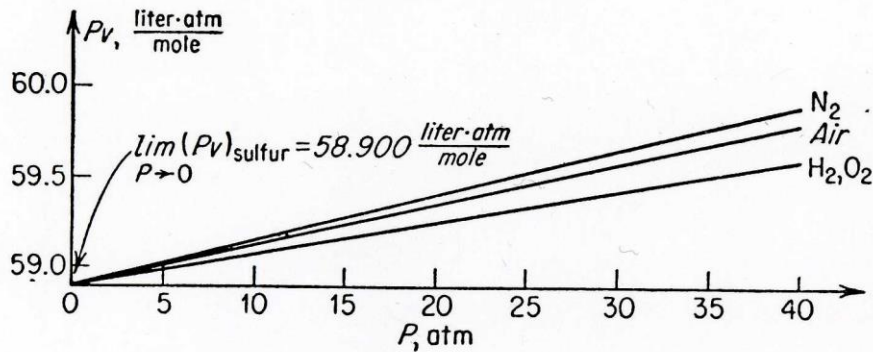


- quindi $T/273.15 = 1 + \alpha(T-273.15) \rightarrow \alpha = 1/273.15 \text{ K}^{-1} = 0.003661 \text{ K}^{-1}$ (= $1/T_0$ e uguale al coefficiente di dilatazione termica di volume del gas, come si vede ripetendo il ragionamento per la legge di Charles)



Le leggi dei gas (4)

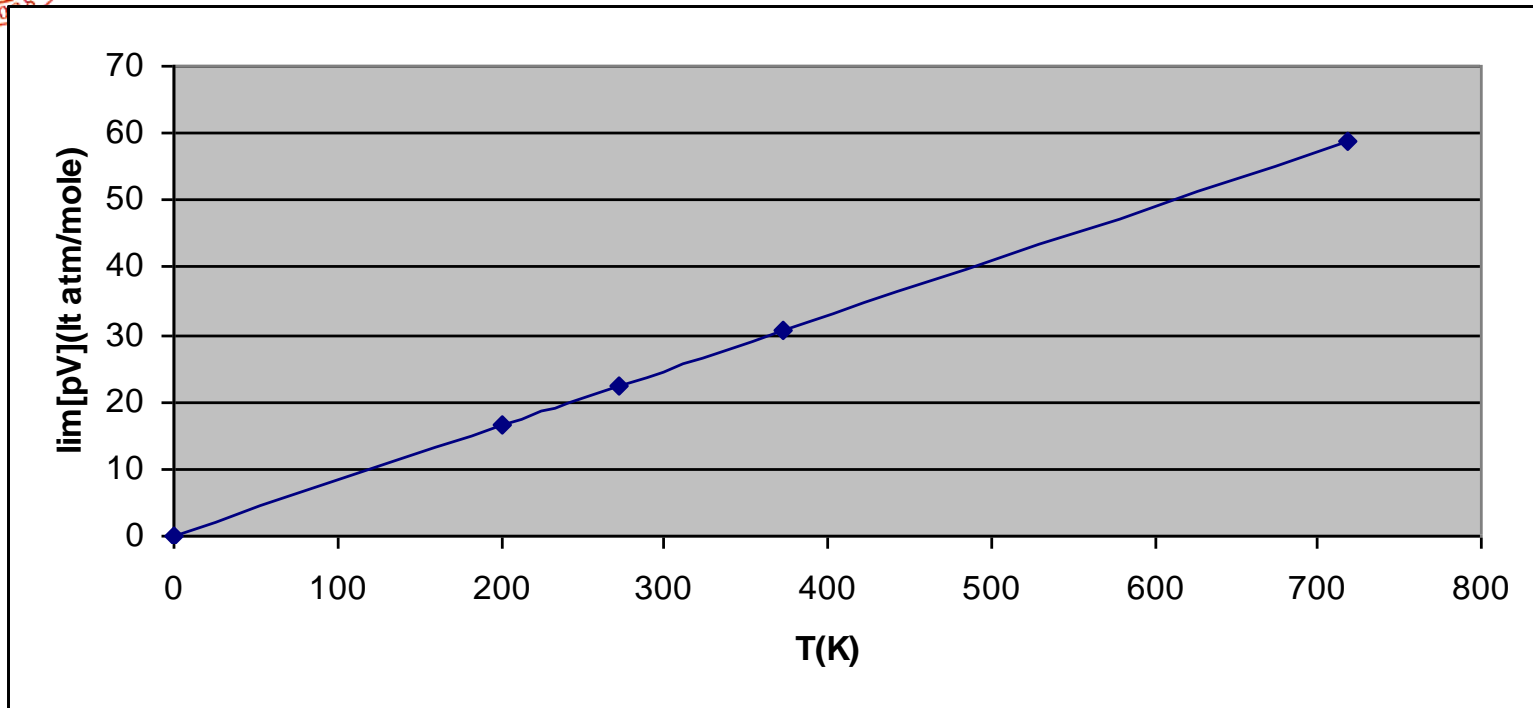
- si può far vedere **sperimentalmente** che il prodotto pV/n (n -numero di moli) a bassa p non dipende dal gas, ma solo da T



- cioè $pV \propto nT$



Leggi dei gas (4')



- dai dati sperimentali, riportando in grafico i dati della pag. precedente a $p = 0$, si ha che, per una mole, $pV \propto T$, da cui, per la 1a legge, segue $pV \propto nT$
- la pendenza della retta è $0.08206 \text{ (l·atm/mole)/K}$
- $pV/T = \text{cost} = p_0V_0/T_0 = p_0nV_M \alpha$ ($V_0 = nV_M$, V_M vol. molare a 0°C , 1 atm)



Le leggi dei gas (5)(*)

$$R = 22.414/273.15 \frac{\text{l}\cdot\text{atm}}{\text{mole}\cdot\text{K}}$$

con una isocora ad es, $p_0 \rightarrow p_T$, ho

$$p_T = p_0 T/T_0 = p_0 \alpha T$$

ossia

$$p_T V_0 = p_0 V_0 \alpha T$$

faccio seguire una isoterma e mi porto per es da p_T a p_0

$$p_0 V_T = p_T V_0$$

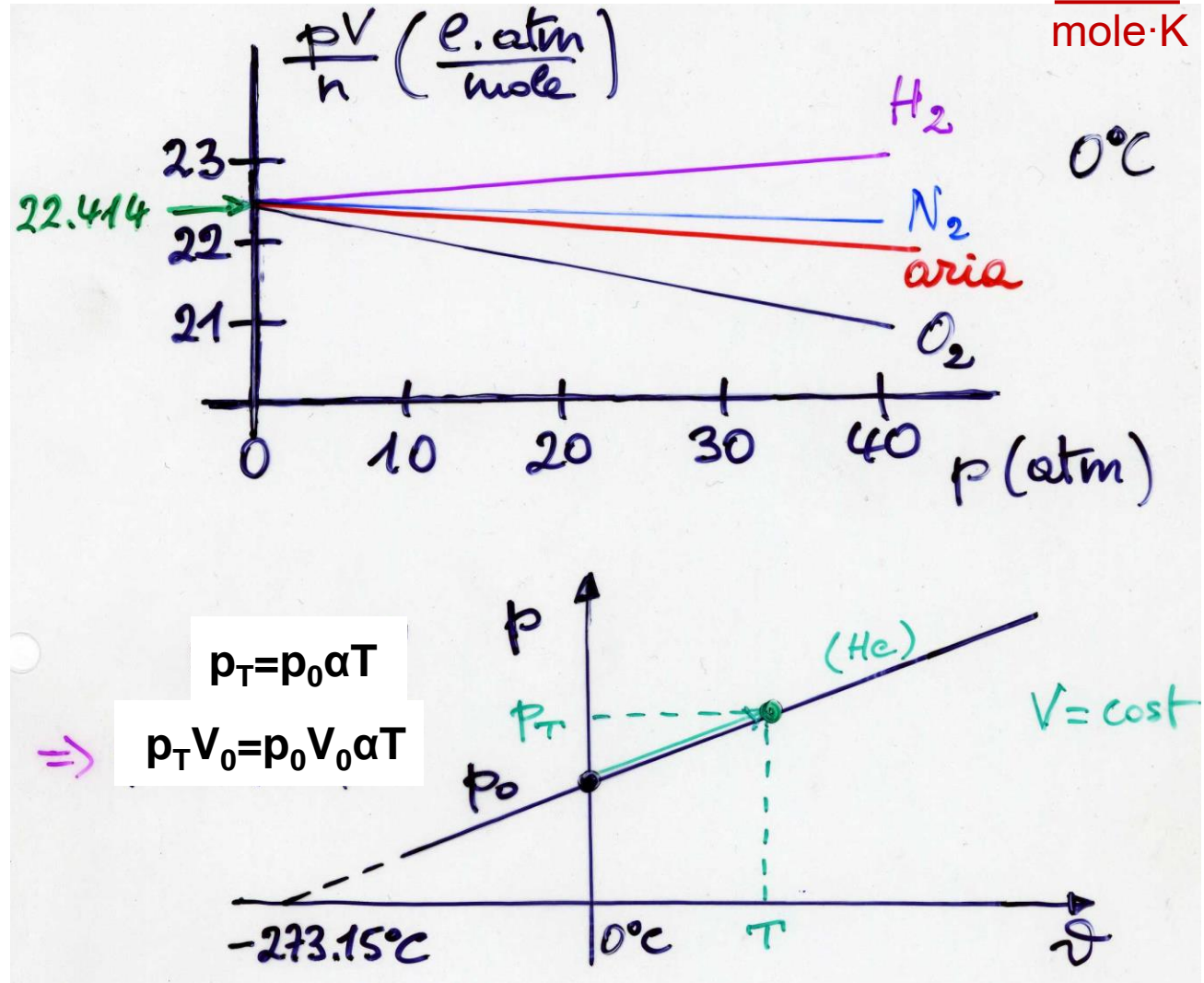
(o a qualsiasi altro valore $pV^{(+)}$, Boyle)

$$pV = p_0 V_0 \alpha T$$

che posso scrivere come (Avogadro)

$$pV = n RT$$

dove R è una cost. e n il n.o di moli



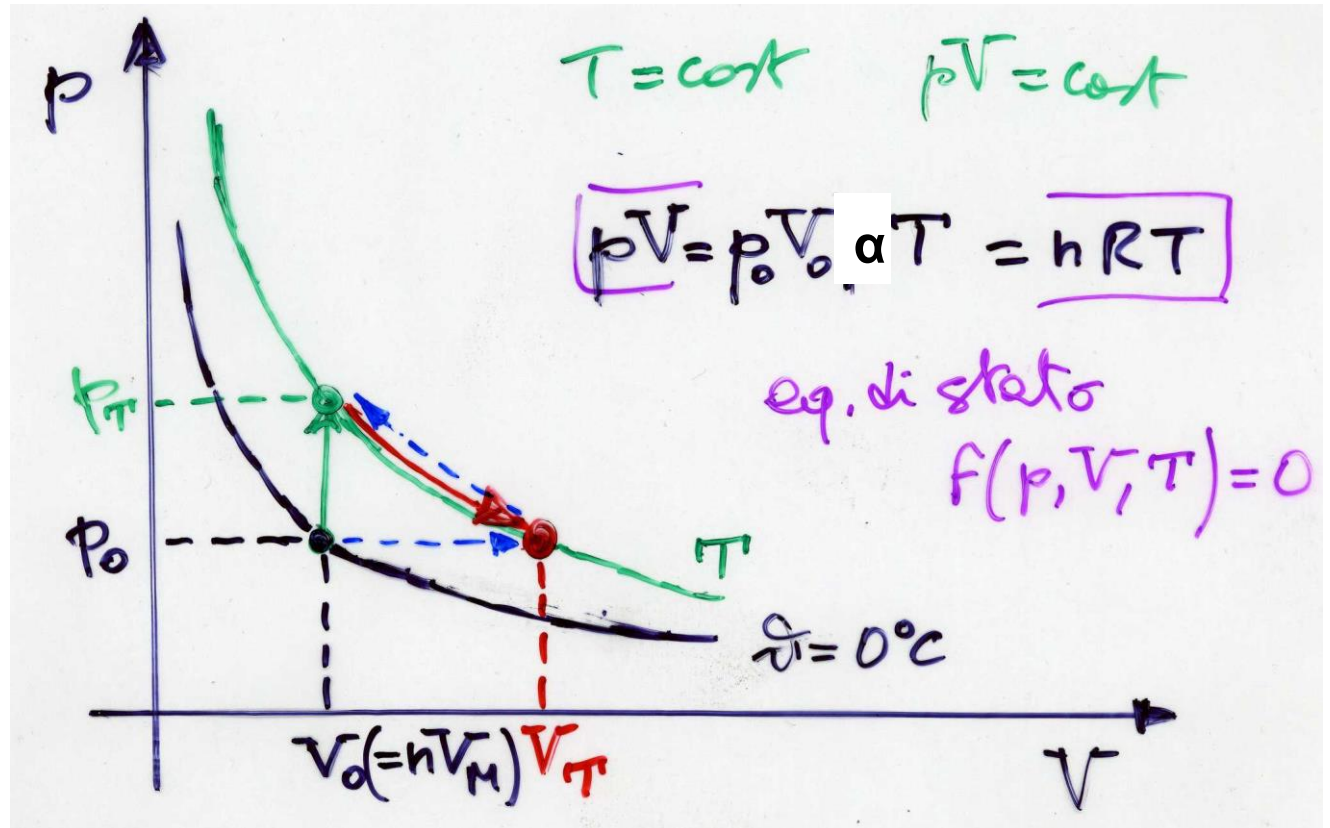
(*) dimostrazione alternativa facoltativa, nmal

(+) sulla stessa isoterma



Le leggi dei gas (6)(*)

esplicitamente
(una mole): posso
considerare una
mole di g.p. e
ripetere il ragiona-
mento, ottenendo
 $pV_M = RT$
 V_M - vol. molare,
a questo punto
uso la legge di
Avogadro e se ho
 n moli di gas
 $V = nV_M$
ossia di nuovo
 $pV = nRT$



(*) dimostrazione alternativa facoltativa, nmal



Eq. di stato

- le leggi dei gas possono essere quindi riunite in un'unica legge, l'eq. di stato del g.p., nella forma $f(p, V, T) = 0$, o

$$pV = nRT$$

dove $R = p_0 V_M \alpha = 1 \text{ atm} \cdot 22.414 \text{ litri} / 273.15 \text{ K}$
 $= 0.08206 \text{ litri atm}/(\text{mole K})$
 $= 8.314 \text{ J}/(\text{mole K})$

è la costante dei gas

- si introduce un'altra costante, k di Boltzmann

$$R = k_B N_{Av} \quad k_B = 1.3806 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

- l'eq. del g.p. può essere anche scritta in termini del numero N di molecole

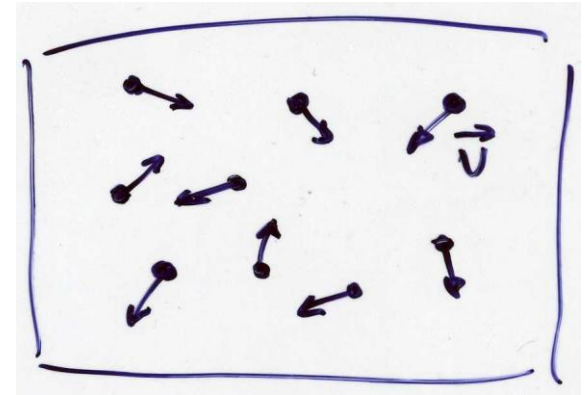
$$pV = Nk_B T$$





Teoria cinetica dei gas

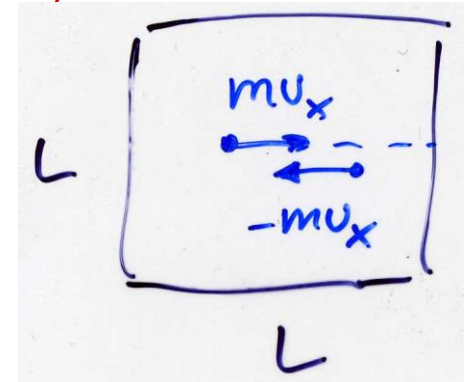
- gas perfetto
- Hp.
 1. $V_m \ll V$ (molecole puntiformi)
 2. urti elastici (solo energia cinetica)



consideriamo un g.p. confinato in una scatola cubica di lato L e, per semplicità, all'inizio una sola direzione (x) ed una sola molecola: ad ogni urto varia la q.d.m. (es. sulla parete destra! il segno è irrilevante, la press. di un gas implica una $F \perp$ superf.)

$$\Delta q_x = \Delta(mv_x) = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$$

NB la vel. media $\underline{v}_x = (v_x + (-v_x))/2 = 0$!
(la molecola **non** esce dalla scatola^(*),
in generale anche $\underline{v}_y = \underline{v}_z = 0$)



(*) moto confinato entro L , moto periodico di periodo $2L/v_x$



Calcolo della pressione

$$\frac{F_x}{A} = \frac{\Delta(mv_x)/\Delta t}{L^2} = \frac{2mv_x/(2L/v_x)}{L^2} = \frac{mv_x^2}{L^3} = \frac{mv_x^2}{V} (\neq 0)$$

che dà la pressione dovuta ad una molecola (si è usato: **la II legge della dinamica**; **il moto è uniforme fra un urto e l'altro**; **prima di ribattere sulla stessa parete il percorso è 2L**)

se ci sono N molecole che si muovono con v_x^2 diverse, avrò (*)

$$p = \sum_i \frac{F_{x,i}}{A} = N \overline{\frac{F_x}{A}} = \sum_i \frac{mv_{x,i}^2}{V} = N \overline{\frac{mv_x^2}{V}} = N \frac{\overline{mv^2}/3}{V}$$

dove la \sum è estesa alle N molecole e si è usata la **definiz. di media**, $\overline{F_x} = \sum_i F_{x,i}/N$ (compon. x media della f.) e $\overline{mv_x^2} = \sum_i mv_{x,i}^2/N$, il fattore 3 viene dal teorema di Pitagora $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \overline{v^2}/3$ e tiene conto delle 3 direzioni

(*) sostituisco la media sul tempo con quella sulle N molecole



Calcolo della temperatura

- la pressione risulta proporzionale all'*en. cinetica media* delle mol. e portando V a sinistra(*)

$$pV = N(2\underline{E}_c/3) \quad \text{con } \underline{E}_c = \underline{\frac{1}{2}mv^2}$$



$$T = \frac{2}{3} \underline{E}_c / k_B$$

la temperatura non è altro che l'en. cinetica media delle molecole, a parte una costante

confrontando con $pV = Nk_B T$

- equipartizione dell'energia** (gas monoatomico, 3 gradi di libertà di traslazione)

$$\underline{\frac{1}{2}mv^2} = \frac{3}{2} k_B T$$

una molecola

$$U = \frac{3}{2} N_{AV} k_B T = \frac{3}{2} RT$$

una mole

l'energia (interna) del g.p. dipende solo dalla temp.

(*) qui cambio notazione rispetto alla Meccanica dove l'en. cin. era indicata con K per evitare la confusione con k_B



Velocità molecolari

- la v. delle molecole è una funzione di T: se considero una sola specie molecolare m

$$\overline{\frac{1}{2}mv^2} = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}k_B T$$



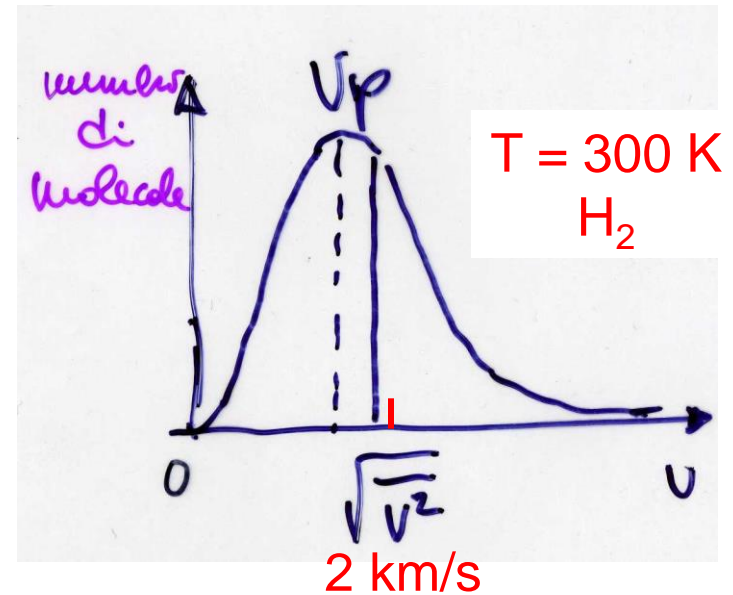
$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

- le v. non sono costanti, ma seguono la distribuzione di Maxwell
- es. T = 300 K, pura traslazione

- $v_{H_2} = [3 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 / (2 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27})]^{1/2} = 1930 \text{ m/s}$

- $v_{N_2} = v_{H_2} / \sqrt{14} = 515 \text{ m/s}$

- cfr $v_{fuga} = \sqrt{2Gm_T/r_T} = 11.2 \text{ km/s}$
dal campo di attrazione terrestre:
i gas leggeri sfuggono

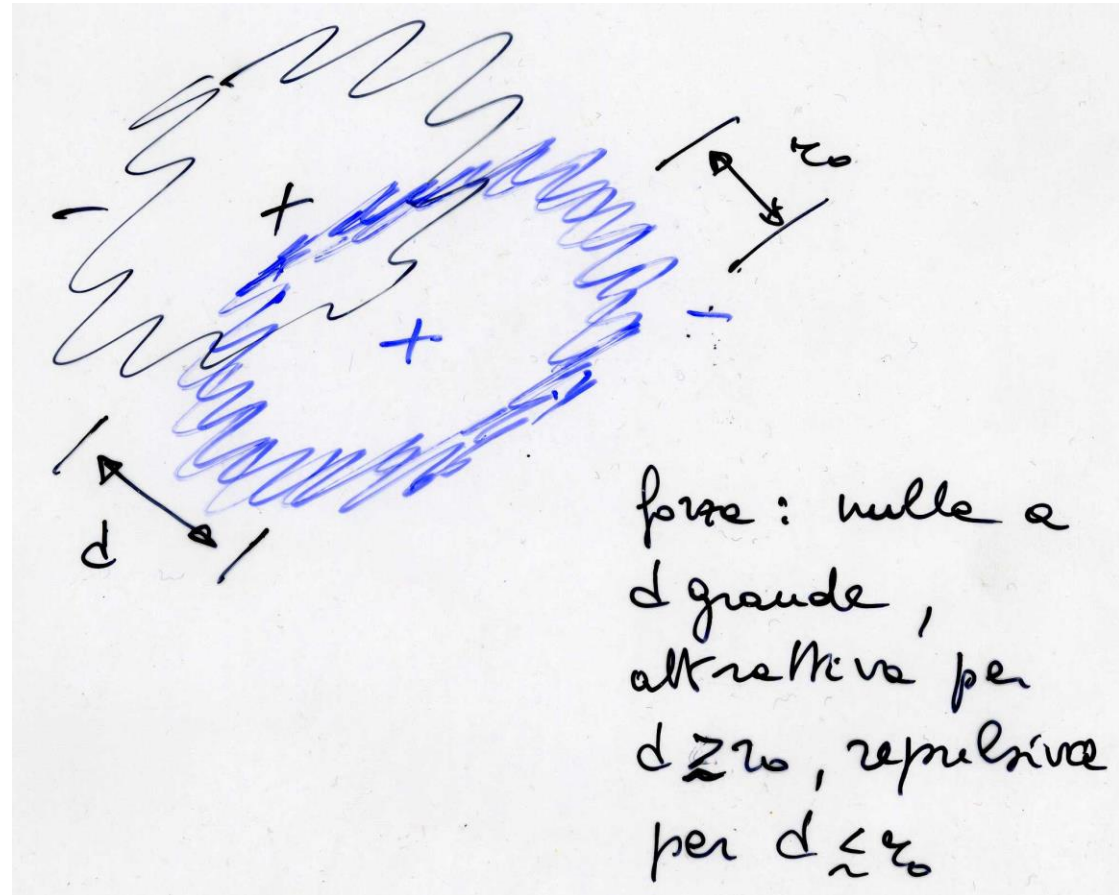




Gas reali, forze intermolecolari

- le molecole in realtà non sono puntiformi, ma sono distribuzioni di cariche elettriche (vedi oltre), globalmente neutre
- le f. intermolecolari sono di natura elettrica e dipendono fortemente dalla distanza (f. di Van der Waals): nulle a grande d , diventano attrattive quando il nucleo di un atomo attrae gli e^- dell'altro, repulsive quando i due nuclei si respingono a d molto piccola

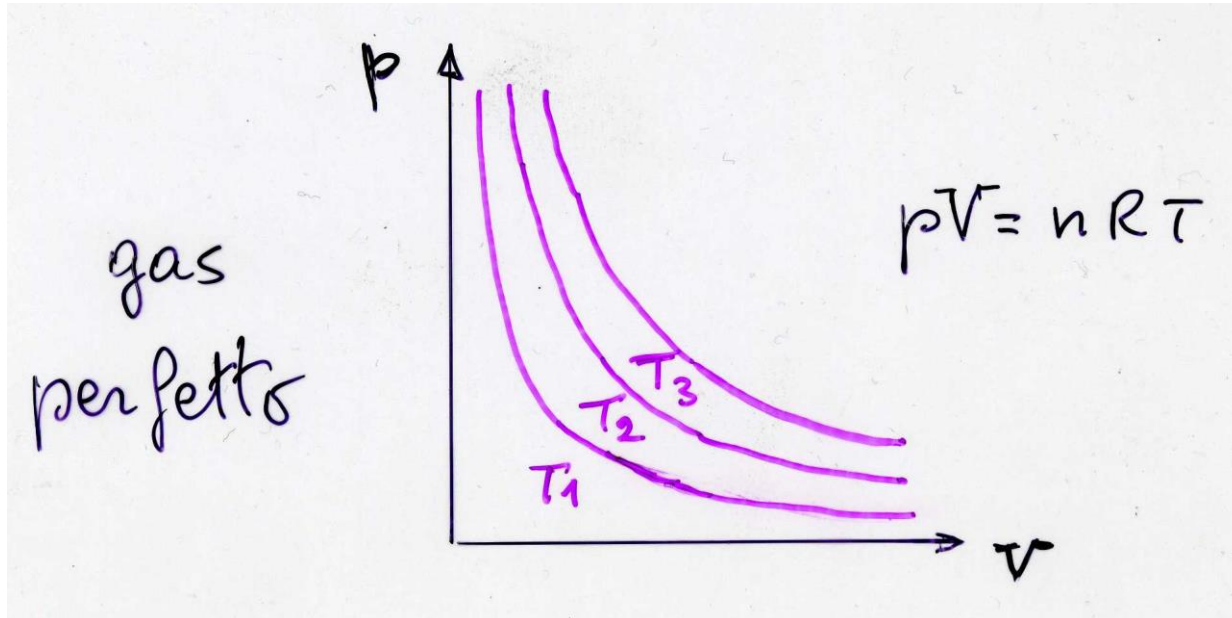
schematicamente





Gas reali vs gas perfetto

- a T cost., gas reale, $(p+a/V^2)(V-b) = \text{cost}$, cfr con le isoterme del g.p. che non ha struttura, $pV = \text{cost}$

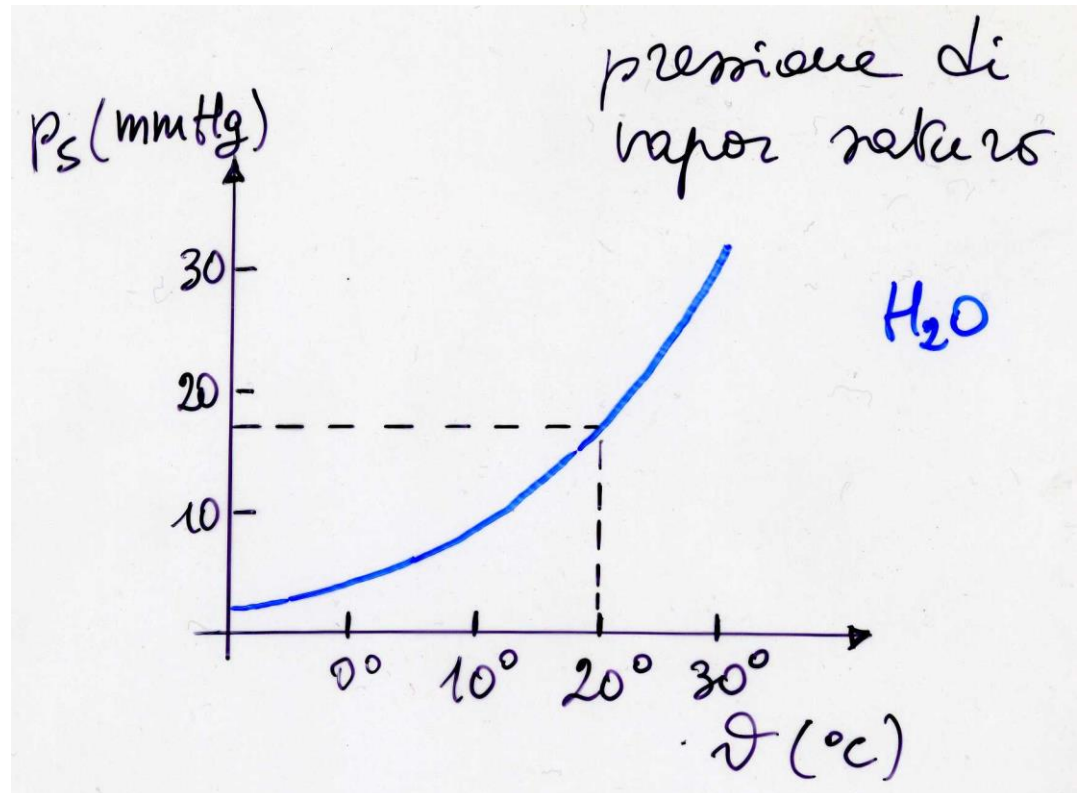


- il gas reale si avvicina al comportamento del g.p. sopra l'isoterma critica T_c (la T al di sopra della quale il g.r. non può essere liquefatto, $\forall p$)



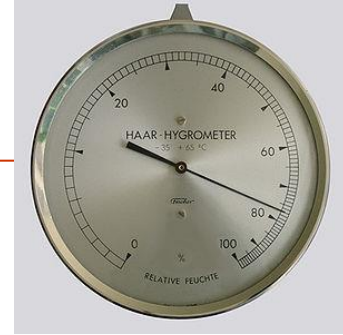
Pressione di vapor saturo

- la pressione di vapor saturo, la p a cui il vapore è in equilibrio col liquido, è funzione di T – cfr il tratto rettilineo orizzontale delle isoterme del gas reale
- es.1 la p di vapor saturo dell' H_2O a $100\text{ }^\circ\text{C}$ è proprio 1 atm (acqua liq. e vap. d'acqua sono in equilibrio)
- es.2 a $p \ll p_0$, l' H_2O “bolle” a $T \ll 100\text{ }^\circ\text{C}$: $20\text{ }^\circ\text{C}$ a 18 mmHg





Umidità relativa



- Umidità relativa (%) =
= $100 \cdot (\text{press. parziale di vapore}) / (p_s \text{ alla stessa } T)$
- punto di rugiada: T alla quale l'aria umida diviene satura, si può ottenere facilmente raffreddando una lastra metallica o uno specchio fino a quando non appaiono le goccioline della condensazione sulla sua superficie
- quindi l'umidità relativa è esprimibile anche in funzione del punto di rugiada

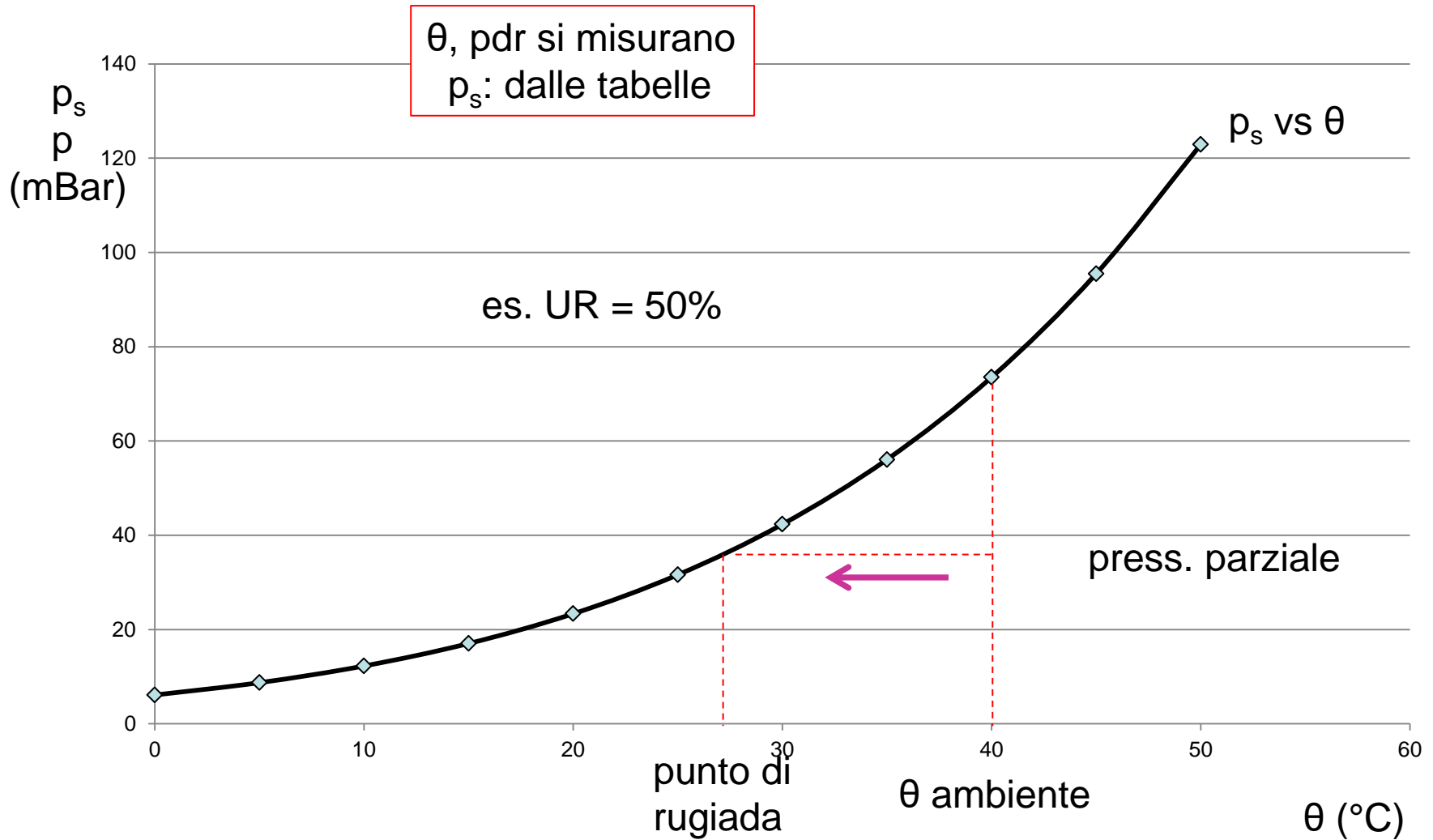
Umidità relativa (%) =

$$= 100 \cdot (p_s \text{ al punto di rugiada}) / (p_s \text{ a } T \text{ effettiva})$$

- l'umidità relativa è importante per la termoregolazione degli animali a sangue caldo (vedi oltre)



Umidità relativa, es. (2)



diminuisco θ della lastra metallica per arrivare al pdr, la pressione parziale rimane la stessa



Calore ed energia

- **calore** = energia (in transito), **energia trasferibile con mezzi termici (conduzione, convezione, irraggiamento)**, oppure **scambiata durante le transizioni di fase**
- altre forme di energia si possono trasformare in calore
 - attrito: en. mecc. → calore; fiamma: en. chim. → calore
- un corpo **non** possiede calore, può solo cederlo o acquistarlo (*)
- un corpo **non** possiede lavoro, può solo farlo o subirlo (*)
- unità della quantità di calore Q (= Energia)
 - J, erg (meccaniche, def. op.: mulinello di Joule)
 - cal (caloria, unità termica, defin. oper. vedi oltre)
 - (le varie unità sono collegate)

(*) matem. dQ e $d\mathcal{L}$ non sono differenziali esatti (dipendono dalla particolare trasformazione)



Capacità termica, calore specifico e molare

- se non c'è transiz. di fase, **fornendo Q ad un corpo: $T \uparrow$ (*)**; **togliendo Q: $T \downarrow$**
- si definisce **capacità termica** il rapporto fra Q e il ΔT risultante (in K o °C indifferent., si ricordi che $\Delta T = \Delta \theta$!)

$$C_{p,V} = Q_{p,V} / \Delta T \quad \text{unità SI: J/K}$$

$$\left. \begin{array}{l} - V = \text{cost} \implies \mathcal{L} = 0 \\ - p = \text{cost} \implies \mathcal{L} \neq 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{la distinzione è} \\ \text{rilevante per i gas} \end{array}$$

- **calore specifico** (C per unità di massa)

$$c_{p,V} = C_{p,V} / m \quad \text{J/(kg·K)}$$

attenzione: molto spesso è usata l'unità non SI: J/(g·K)

- **calore molare** (C per una mole)

$$C_{m p,V} = C_{p,V} / n \quad \text{J/(moleK)}$$

(*) l'en. fornita va ad aumentare l'agitazione termica (per un gas l'en. cin. media)



Calore specifico dell'acqua, caloria

- invertendo le definizioni (sottointendendo gli indici p,V che sono irrilevanti nel caso di solidi, liquidi (si usa c_p))

$$Q = C\Delta T = mc\Delta T = nC_m\Delta T$$

- es. $m = 180 \text{ g H}_2\text{O}$ a 15°C , $n = 9.99 \text{ moli}$, $c = 4.186 \text{ J}/(\text{gK})$
 - $C = mc = 753 \text{ J/K}$
 - $C_m = C/n = 75.4 \text{ J}/(\text{moleK})$

- def. operativa: **1 caloria (cal) = quantità di calore necessaria per far passare a p_0 1 g di H_2O da 14.5 a 15.5°C [ossia $c_{\text{H}_2\text{O}} = 4.186 \text{ J}/(\text{gK}) = 1 \text{ cal}/(\text{gK})$]**

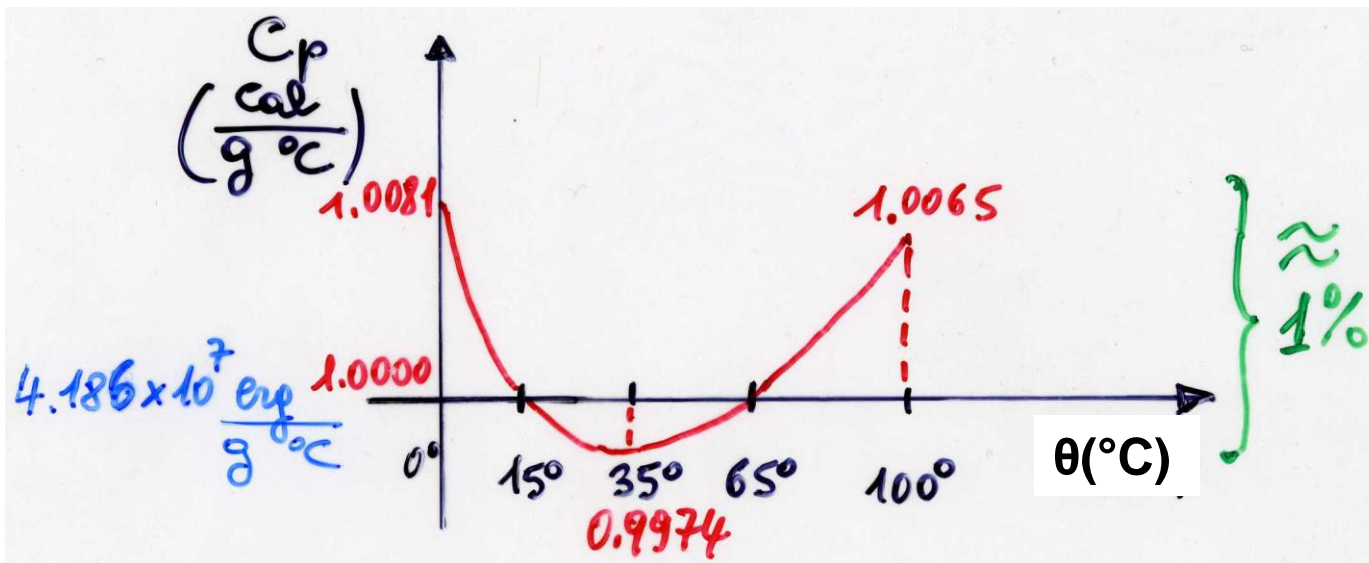
$$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J} \quad (1 \text{ J} = 0.2389 \text{ cal}) \quad \text{vedi più avanti}$$

$$1 \text{ kcal} = 4186 \text{ J}$$



Calore specifico dell'acqua vs T(*)

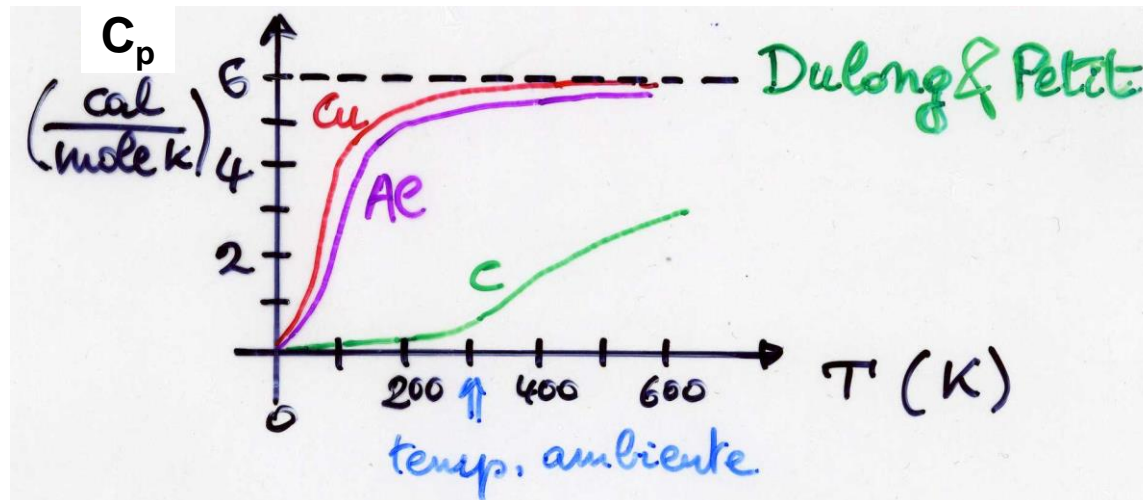
- i c.s. dipendono da T e quello dell'acqua non fa eccezione: dipende debolmente da T; la variazione totale è $\approx 1\%$ nell'intervallo 0-100 °C a p_0
- intorno a 15 (e a 65) °C
 $c = 4.186 \text{ J}/(\text{gK}) = 4.186 \cdot 10^7 \text{ erg}/(\text{gK}) = 1.0000 \text{ cal}/(\text{gK})$





Calori specifici dei solidi

- il c. molare dei solidi (cristallini) è $3R \sim 6 \text{ cal}/(\text{moleK})$ - **legge di Dulong e Petit**: ben verificata a parte eccezioni; spiegazione: un atomo in un solido regolare ha 6 gradi di libertà(*), $3RT$ per mole dall'equipartizione dell'energia (v. pag. 26)



- NB** a bassa T , il c.m. va come T^3 (**legge di Debye, quanto meccanica**), da cui l'impossibilità di raggiungere lo 0 assoluto – **III principio della termodinamica**

(*) vibrazioni intorno alla posizione di equilibrio degli ioni, 2 gdl per direzione di vibrazione



Energia interna di un sistema termodinamico

- in generale ogni atomo/molecola di solidi, liquidi e gas è in agitazione termica (en. cinetica, K), oltre ad avere interazioni con altri a/m (en. potenziale, W)
- la grandezza $U = W + K$ è l'energia interna del sistema (microscopica)
- solido: $W \gg K$; liquido: $W \approx K$; gas: $W \ll K$
(per un gas bi/poliatomico ci sono anche rotazioni e vibrazioni)
- 1 mole di g.p. monoatomico ($W=0$, 3 gradi di libertà)

$$U = \frac{3}{2} RT \quad (\text{vedi teoria cinetica}) \quad U \text{ dipende solo da } T$$

- 1 mole di solido cristallino (vibrazioni in 3 direz., 6 g.d.l.)

$$U = 3RT \quad (\Delta U = 3R\Delta T, \text{ se si fornisce } Q: C_m = Q/\Delta T \approx 3R)$$

(legge di Dulong e Petit)



I principio della termodinamica



J.P. Joule

- è la generalizzazione della conservazione dell'energia meccanica
- **in una trasformazione di un sistema** (es. gas contenuto in un cilindro con pistone a tenuta) **la variazione di en. interna del sistema uguaglia Q assorbita meno \mathcal{L} fatto dal sistema**

$$U_2 - U_1 = Q - \mathcal{L}$$

Q - energia trasferita in processi termici (+va se ceduta al sistema)

\mathcal{L} - energia trasferita in processi meccanici (+vo se fatto dal sistema)

NB *esistono altre convenzioni per i segni* (controllate il vs. **testo**)



I principio (2)

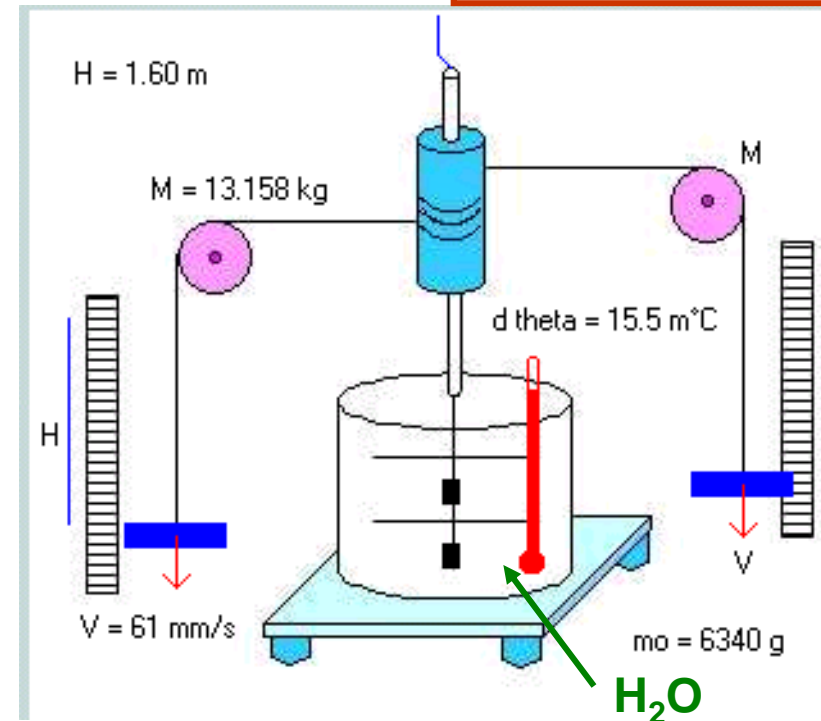
- un sistema termodinamico **non** contiene/possiede **nè** calore (Q) **nè** lavoro (\mathcal{L}), ma ha un'energia interna (U) che è una funzione di stato (quindi **possiede** un'energia interna)
- Q e \mathcal{L} dipendono dalla particolare trasformazione
- ΔU può essere ottenuto con mezzi termici, ad es. contatto con un corpo a $T_2 > T_1$, passaggio di calore
 $\Delta U = Q$ (a livello microscopico)
- oppure trasformando energia meccanica, ad es. un blocco che scivola su un piano con attrito inizialmente con $\frac{1}{2}mv^2$, alla fine con $v = 0$ (dopo s): $\mathcal{L} = -F_a s = -\frac{1}{2}mv^2$,
 $\Delta U = -\mathcal{L} = +\frac{1}{2}mv^2$ (da macroscopico a microscopico)
[sia blocco che piano si scaldano]
- le trasformazioni devono essere quasi statiche (~equilibrio)



Equivalente meccanico del calore

- esperimento di Joule (mulinello)
 - in una prima fase si fornisce una Q nota (ad es. fiamma) con $\mathcal{L} = 0$
 - nella seconda il sistema è termicamente isolato e si fornisce $\mathcal{L} = mgh$ ($-\frac{1}{2}mv^2$) che va in attrito nell' H_2O
 - si fa in modo da avere lo stesso ΔT (ΔU uguale)
- **1 cal = 4.186 J** (equiv. meccanico della caloria)

(applicazione o anche) base del I principio

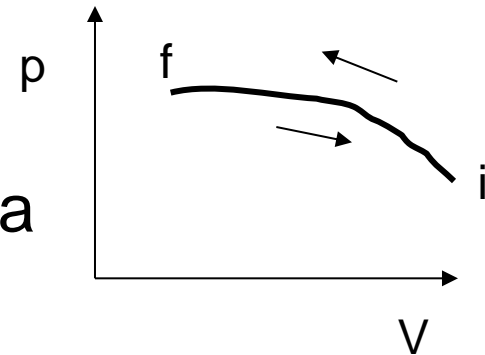


NB i ΔT sono piuttosto piccoli, l'esperimento è molto difficile, oggi si usa invece una resistenza elettrica



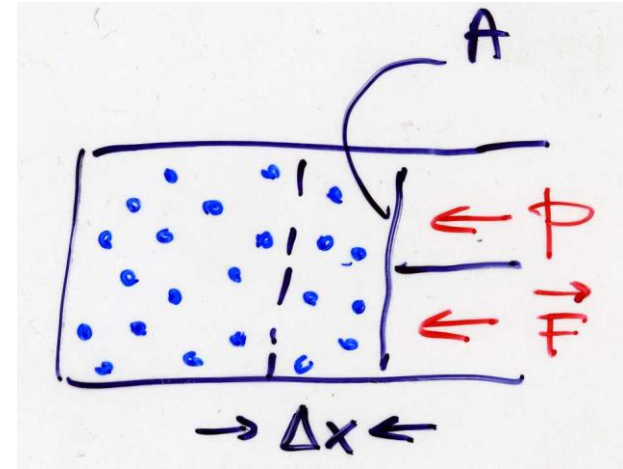
Trasformazioni reversibili e irreversibili

- per poter utilizzare il I principio si deve poter passare dall'equilibrio iniziale a quello finale attraverso una **successione di stati di equilibrio (quasi-statiche)**: ad es. per un gas solo gli stati di equilibrio sono rappresentabili su un diagramma (p, V) .
- **le trasformazioni quasi-statiche sono reversibili o invertibili**, le trasformazioni durante le quali ci si **allontana dall'equilibrio sono irreversibili** – in pratica le trasformazioni reali sono irrev. e le trasformazioni rever. sono avvicinabili solo al limite
- espansioni e compressioni del gas devono essere effettuate con estrema lentezza



Lavoro termodinamico (di un gas)

- ad es. gas racchiuso in un cilindro con pistone mobile a tenuta, all'equilibrio le forze di p sono uguali e opposte sui due lati del pistone
- se si sposta il pistone (quasi senza alterare l'equilibrio), **il lavoro fatto dal gas** sarà +vo (-vo) per una espansione (compressione)

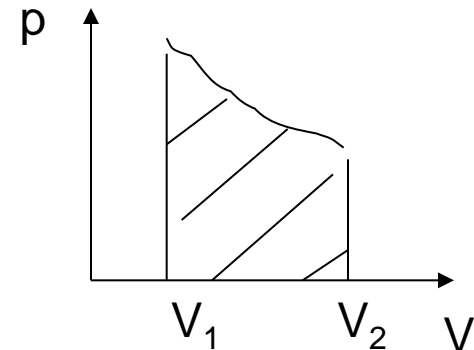


$$\Delta \mathcal{L} = F \Delta x = p A \Delta x = p \Delta V$$

e per una trasformazione finita

$$\mathcal{L} = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

(è l'area tratteggiata in figura)





Calori molari dei gas e dei solidi

- applichiamo il I principio: $Q = U_2 - U_1 + p\Delta V$

- gas, $V = \text{cost}$

$$Q_V = nC_V(T_2 - T_1) = U_2 - U_1 + \underline{0} = \frac{3}{2} nR(T_2 - T_1) \quad \text{gas monoat.}$$

→ $C_V = \frac{3}{2} R$ (uso C senza _m per non appesantire)

- gas, $p = \text{cost}$

$$\begin{aligned} Q_p &= nC_p(T_2 - T_1) = U_2 - U_1 + p\Delta V \\ &= \frac{3}{2} nR(T_2 - T_1) + nR(T_2 - T_1) \end{aligned} \quad \text{gas monoat.}$$

[per un g.p. a $p=\text{cost}$ $p\Delta V = nR\Delta T$]

→ $C_p = \frac{5}{2} R$

- solidi (6 g.d.l.), $p = \text{cost}$, $\Delta V \approx 0$ [finalmente si giustifica Dulong & Petit]

$$Q = nC(T_2 - T_1) = U_2 - U_1 + \underline{0} = 3nR(T_2 - T_1) \quad \rightarrow \quad C = 3R$$



Calori molari dei gas (2)

- il rapporto C_p/C_V si indica con γ ; per un gas *monoatomico*

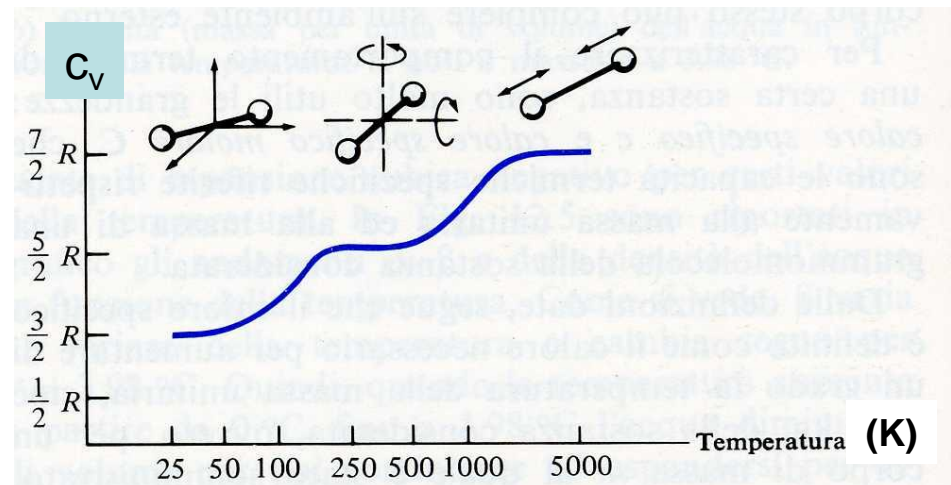
$$\gamma = C_p/C_V = 5/2R / (3/2)R = 5/3 = 1.67$$

- molecole *biatomiche* (H_2 , N_2 , O_2): bisogna aggiungere 2 g.d.l. per la rotazione \perp all'asse della molecola

➡ $C_V = 5/2 R$; $C_p = 7/2 R$

$$\gamma = 7/5 = 1.4$$

in accordo con i dati a T non troppo grande, altrimenti ci sono le vibrazioni (altri 2 g.d.l.)





Trasformazioni adiabatiche, (isocore, isobare,) isoterme, cicliche, libere

- **adiabatiche** : senza scambi di calore con l'esterno
($Q = 0 \longrightarrow \Delta U = - \mathcal{L}$);
- **isocore** : senza cambiamenti di volume della sostanza
($\Delta V = 0 \longrightarrow \mathcal{L} = 0 \longrightarrow \Delta U = Q$); (già viste)
- **isobare** : senza cambiamenti di pressione sulla sostanza
($\mathcal{L} = p \Delta V \longrightarrow \Delta U = Q - p \Delta V$); (già viste)
- **isoterme** : a temperatura costante (dipende dalla sostanza, es. gas perfetto $\longrightarrow \Delta U = 0 \longrightarrow Q = \mathcal{L}$);
- **cicliche** : stato finale = stato iniziale: $\Delta U = 0 \longrightarrow Q = \mathcal{L}$;
- **libere (espansione libera)**: $p = 0$; $Q = \mathcal{L} = 0 \longrightarrow \Delta U = 0$.



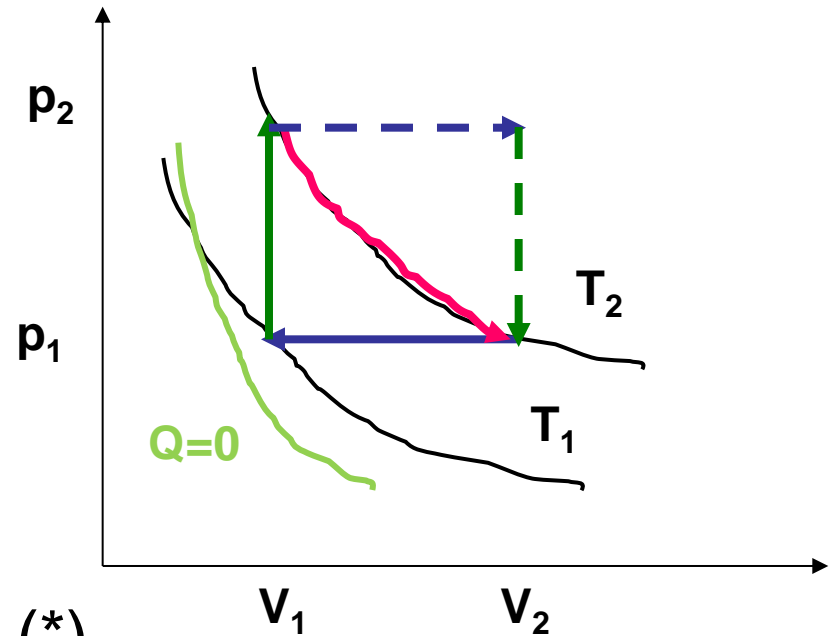
Rappresentazione grafica delle trasformazioni

- **lavoro isoterma** del g.p.

$$\begin{aligned}\mathcal{L} &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \\ &= nRT \int_{V_1}^{V_2} dV/V = \\ &= nRT \ln(V_2/V_1) \\ &\text{(si usa } p = nRT/V, \\ &T = \text{cost)}\end{aligned}$$

- le **tr. adiabatiche** hanno una pendenza maggiore delle isoterme: $pV^\gamma = \text{cost}$ (*)

- un es. di **tr. ciclica**: $p_1 V_1 \rightarrow p_2 V_1 \rightarrow p_1 V_2 \rightarrow p_1 V_1$ (isocora-isoterma-isobara); oppure $p_1 V_1 \rightarrow p_2 V_1 \rightarrow p_2 V_2 \rightarrow p_1 V_2 \rightarrow p_1 V_1$ $\mathcal{L} = (p_1 - p_2)(V_2 - V_1)$ **area del ciclo, vero in generale**



(*) si dimostra partendo da $dU = nC_V dT = -pdV$, usando $p = nRT/V$, $R/C_V = \gamma - 1$ etc.



Transizione di fase e calori latenti

- fasi
 - gas (v)
 - liquido (l)
 - solido (s)
- transizioni di fase
 - vaporizzazione $l \rightarrow v$ (\leftarrow)
 - fusione $s \rightarrow l$ (\leftarrow)
 - sublimazione $s \rightarrow v$ (\leftarrow)
- calore latente, energia necessaria a passare da uno stato più ordinato ad uno meno ordinato (\rightarrow), si riottiene nel processo inverso (\leftarrow)
 - $l_{v,f,s}$ (J/kg)
 - $L_{v,f,s}$ (J/mole)



Transizioni di fase e calori latenti (2)

- es. $l \rightarrow v$: 1 g H_2O liq. \rightarrow 1 g H_2O vapore

- $p_0 = 1 \text{ atm}$, $\theta = 100 \text{ }^\circ\text{C}$

- $V_l = 1 \text{ cm}^3$ mentre $V_v = 1673 \text{ cm}^3$

- $\rightarrow \Delta V = 1672 \text{ cm}^3$

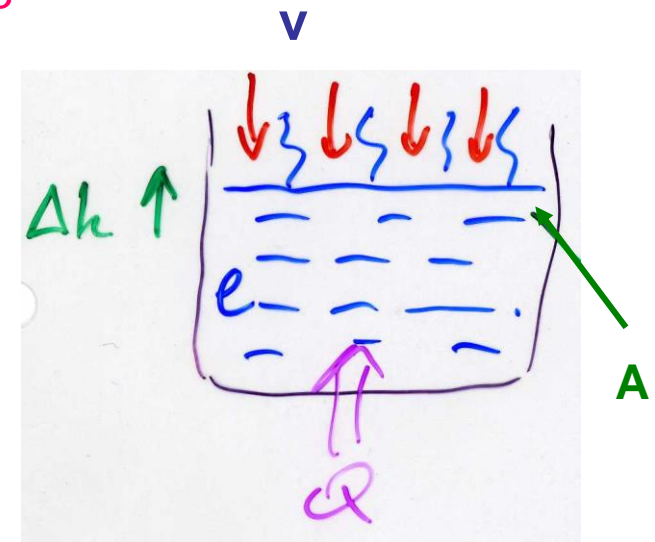
- valutiamo il lavoro fatto dal gas per espandersi contro le forze di pressione

$$\mathcal{L} = F\Delta h = p_0 A \Delta h = p_0 \Delta V =$$
$$\sim 1.013 \cdot 10^5 \cdot 1.67 \cdot 10^{-3} = 169 \text{ J}$$

- invece occorrono $l_v = 2256 \text{ J}$, riferendosi a 1 g, in generale

$$(m)l_v = \mathcal{L} + U_2 - U_1$$

- l_v va parte in lavoro, parte in en. interna (nuova fase)



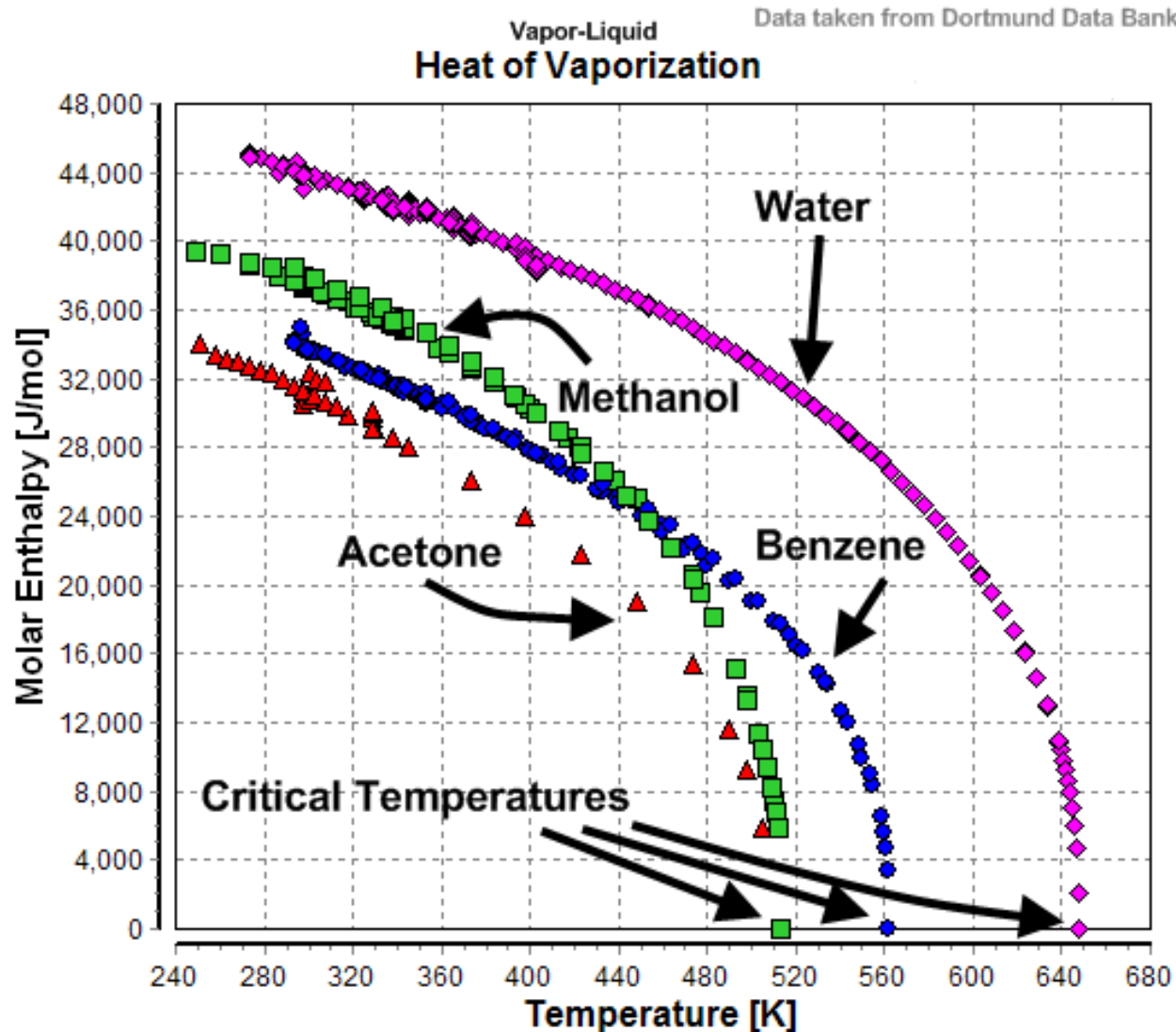


Calori latenti, esempi

- es. termoregolazione di animali a sangue caldo
 - l_v dipende da θ
 - in generale fra 0 e 100 °C per l'acqua si ha appross.
 $l_v \sim 2539 - 2.909 \theta$ (J/g)
 $l_v(37^\circ\text{C}) = 2430$ J/g
 - sudando si disperde calore, il sudore evapora \rightarrow il corpo diminuisce la sua temp.
- es. $s \rightarrow l$: fusione del ghiaccio a 0 °C
 - $l_f = 335$ J/g
 - $\rho_s < \rho_l$ ($\rho_s = 0.92 \rho_l$)
 - \rightarrow se p cresce, siccome questa volta \mathcal{L} è negativo la fusione è favorita



Calore molare di vapor. dell'acqua vs $T(^*)$



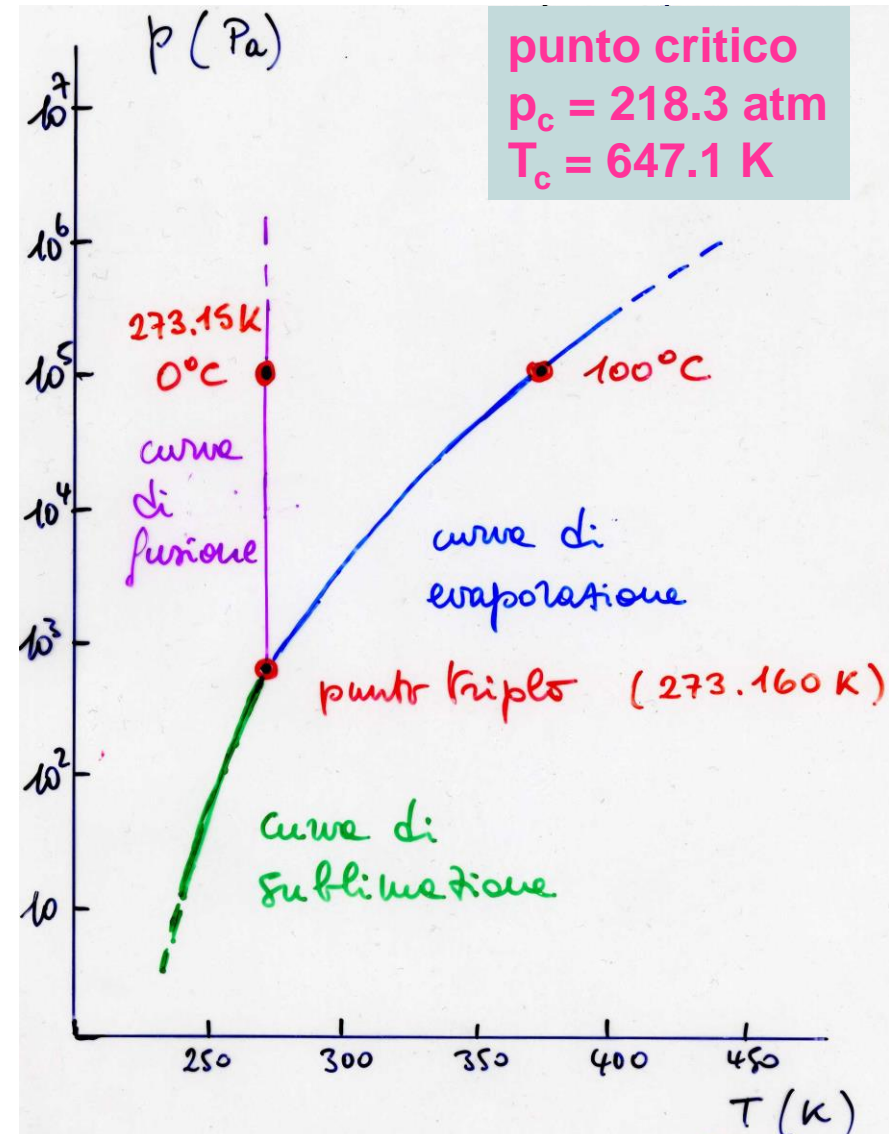
(*) facoltativo, nmal

fln mar-apr 17



Diagramma di fase e proprietà dell'acqua

- $p_0 = 1 \text{ atm}$: acqua liquida per $(0-100)^\circ\text{C}$; punto triplo: $\theta_T = 0.010^\circ\text{C}$, $p_T = 0.00603 \text{ atm}$
- nell'acqua liq. è importante il legame idrogeno \rightarrow formazione di catene polimeriche, ordine relativo, densità $< \rho_{\text{monomero}}$
- se $T \uparrow$: 1) si spaccano le catene, $\rho \uparrow$ 2) aumenta l'agitazione termica e la d fra monomeri, $\rho \downarrow \rightarrow \rho \text{ max @ } 4^\circ\text{C}$
- la presenza di aggregati (da rompere) giustifica l'alto cal. spec. e l'alto l_v





Trasmissione del calore, conduzione



- nei solidi il calore si trasmette per conduzione: se abbiamo due termostati, $T_1 < T_2$, separati da un corpo conduttore isolato lateralmente di spessore Δx e di area trasversa A , si ha la legge di Fourier*

$$H = Q/t = -KA\Delta T/\Delta x$$

dove il segno $-$ indica che Q fluisce nel verso opposto al gradiente di temperatura $\Delta T/\Delta x$

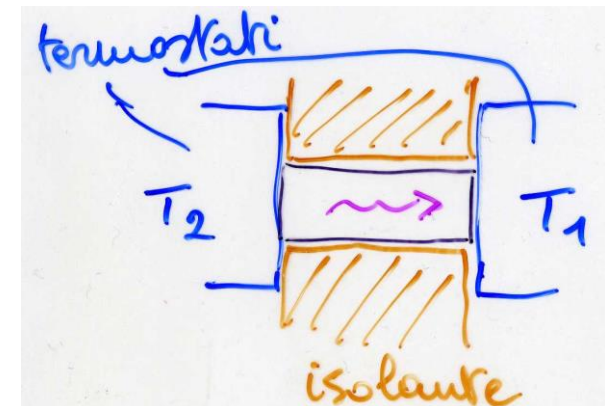
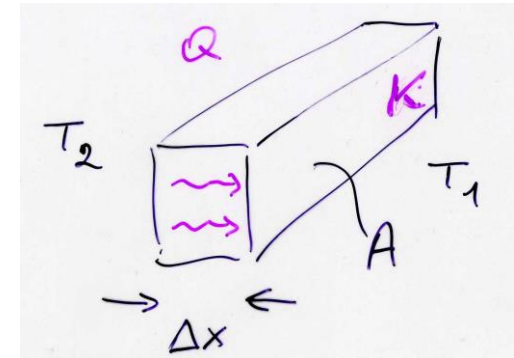
- K ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) conducibilità termica dipende dal materiale ad es.

Ag 418 $\text{W}/(\text{mK})$

vetro 1.0 “

aria a 0 °C 0.024 “

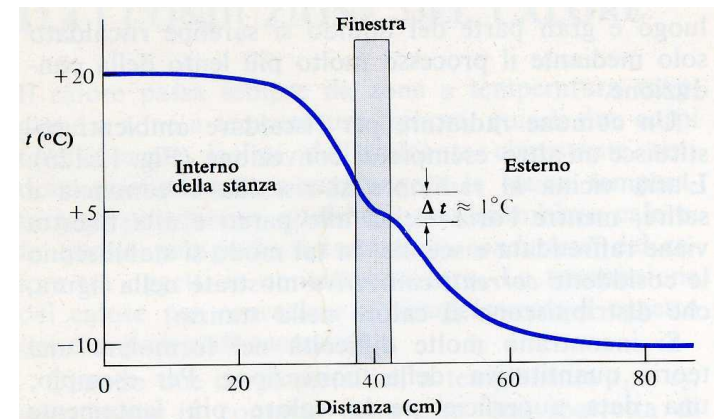
* cfr legge di Fick, di Poiseuille





Convezione, cenno; isolamento

- nei fluidi, se si hanno differenze di densità, si creano moti convettivi, il flusso di calore dipende ancora dalla diff. di temp. e dall'area A interessata
- finestra: se si calcola il flusso di calore tenendo conto solo del vetro si ottengono stime sbagliate, bisogna tener conto degli strati di aria da una parte e dall'altra (l'aria è un buon isolante)
- altri metodi di isolamento
 - polistirolo $K = 0.04 \text{ W}/(\text{mK})$
 - doppi vetri
 - piumino
 - (il vuoto è ancora meglio, $K = 0$!)





Irraggiamento

- l'irraggiamento agisce **anche** attraverso il vuoto
- \forall corpo emette onde e.m. (alla sua temp. ass. T)
- a temp. ambiente l'emissione avviene nell'IR fra 1 e 100 μm di lunghezza d'onda **(visori a IR)**
- il sole, temp. superficiale ~ 6000 K, emette nel visibile (fra 0.4 e 0.8 μm) con un massimo a ~ 0.5 μm
- la legge di Wien dà la lunghezza d'onda di picco

$$\lambda_{\text{max}}(\text{mm}) = 2.897/T(\text{K})$$

- la potenza emessa è (legge di Stefan-Boltzmann)

$$\mathcal{P} = eA\sigma T^4$$

dove $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2\text{K}^4)$ e A è l'area emittente

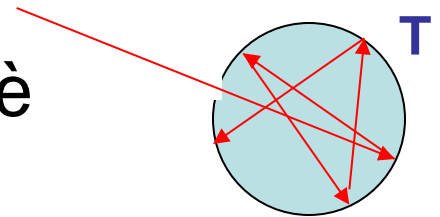
NB T assoluta in K



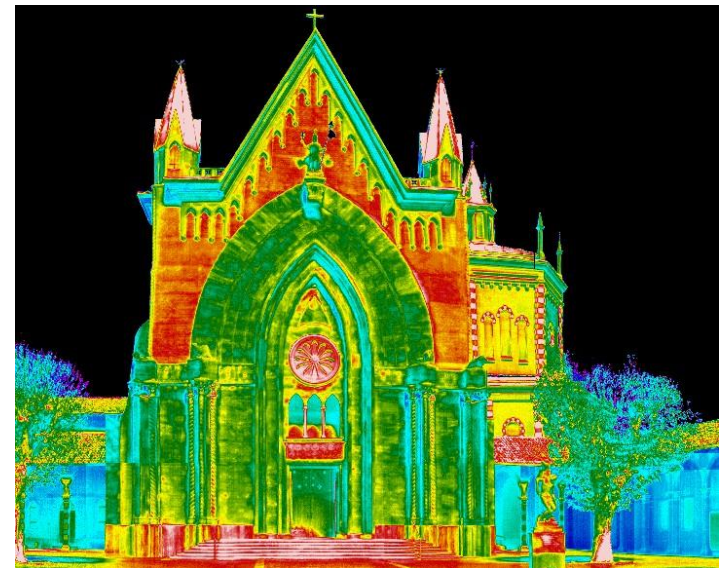
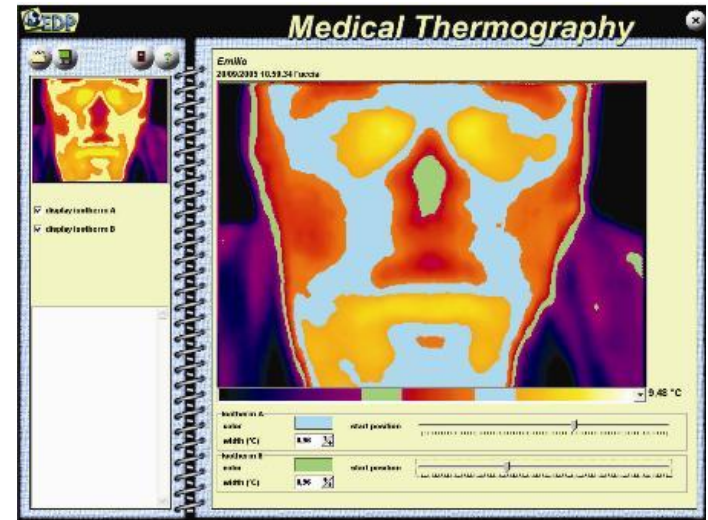
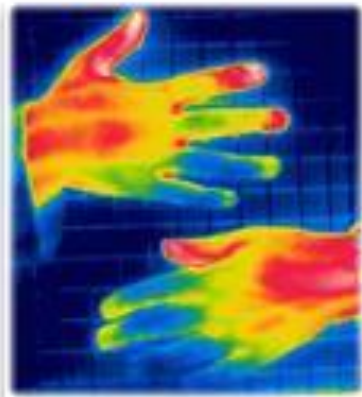
Irraggiamento (2)

- $0 < e < 1$ emissività, uguale ad 1 per un corpo nero, ad es una cavità (che assorbe tutte le radiazioni, alla temp. T)
- il flusso di calore fra due corpi a T_1 e T_2 è
$$H = Q/t = A\sigma e(T_2^4 - T_1^4)$$
- sensibilità dell'irraggiamento
$$\Delta H/H = 4\Delta T/T$$

a 300 K un $\Delta T = 1$ K $\rightarrow \Delta H/H \sim 1.3\%$
- applicazioni: teletermografia non invasiva nell'IR



- applicazioni (non invasive)
 - processi infiammatori
 - effetti dei farmaci
 - tumori
 - medicina sportiva
 - processi artritici
 - conservazione beni culturali
 - ...





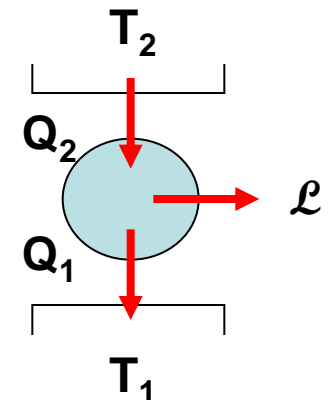
Il principio della termodinamica

- ci sono processi **spontanei** (che avvengono in un solo senso, quello che va verso l'equilibrio, microscopicam. verso la massima probabilità)
 - Q passa naturalmente da $T_2 > T_1$ a T_1
 - un gas che si espande nel vuoto tende ad occupare tutto il volume disponibile
 - in presenza di attrito l'en. meccanica si trasforma in en. interna microscopica
 - una goccia d'inchiostro diffonde in un bicchiere di H₂Oil loro contrario non avviene mai (pur non violando il I principio)
- altri processi sono **impossibili** (pur non violando il I principio): ad es. **la trasformazione integrale in ciclo di calore in lavoro**



Il principio termodinamica, macchine termiche

- enunciato del **II principio** di **Kelvin-Planck**: non si può realizzare una macchina che, **lavorando in ciclo**, trasformi in en. meccanica il calore scambiato con un'unico ambiente (ci vuole anche il serbatoio freddo in cui scaricare la parte di calore non utilizzata)
- una macchina termica è ciclica ($\Delta U=0$) ed usa ad es. un gas con due sorgenti, $T_2 > T_1$ (diesel, ciclo di Otto ...)
- $\mathcal{L} = Q_2 - Q_1$ (dal I princ.)
- si definisce rendimento (o efficienza)
 $e = \mathcal{L}/Q_2 = (Q_2 - Q_1)/Q_2 = 1 - Q_1/Q_2$
(la def. è generale, valida per altri tipi di motore ad es. elettrico, o per altri tipi di processi)





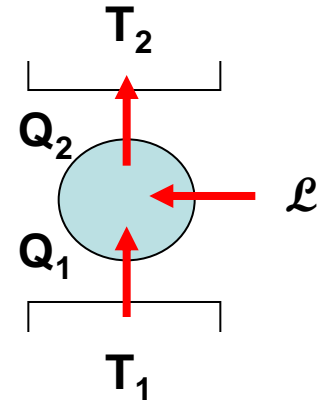
Macchine termiche, rendimento massimo

- **NB** una macchina termica implica un processo ciclico: per es. con l'isoterma di un g.p., $\Delta U = 0$, $\mathcal{L} = Q$ integralmente, $e = 1$, ma $(p_2, V_2) \neq (p_1, V_1)$
 - per definizione $0 \leq e \leq 1$, in pratica ed in teoria, $e < 1$, ad es. $0.30 = 30\%$
 - rendimento max teorico: \forall macchina termica rev. che operi alle stesse T (teorema di Carnot) – dipende solo dalle T dei termostati
 - per dimostrarlo si usa il ciclo di Carnot di un g.p. (espans. isot., expans. diab., compress. isot., compress. diab.)
 - $e_c = 1 - Q_1/Q_2 = 1 - T_1/T_2$ (si può dimostrare)
- ➔ $e_{\max} = e_c = 1 - T_1/T_2$ $e_{\text{reale}} < 1 - T_1/T_2$



Ancora sul II principio della termodinamica

- enunciato di **Clausius**: non è possibile costruire una *macchina refrigerante* che, *in ciclo*, trasferisca calore da un corpo freddo ad un c. caldo come unico risultato
- $\mathcal{L} = Q_2 - Q_1$ (dal I princ.)
- si defin. coefficiente di effetto frigorifero
 $\varepsilon = Q_1 / \mathcal{L}$
- si può dimostrare che i due enunciati sono equivalenti: ad es. **se è violato quello di Clausius**, Q_1 può ripassare senza spesa da T_1 a T_2 ed una macchina di Kelvin-P. può trasformare $Q_2 - Q_1$ integralmente in lavoro meccanico(*); viceversa se è violato Kelvin-P. si può costruire un frigo che trasferisce integralmente Q_1 da T_1 a T_2 violando Clausius



(*) in ultima analisi senza cedere Q_1 a T_1



L'entropia

- I principio: **U en. interna**, funz. di stato (proprietà microscopica)
- Il principio: **S entropia** (Clausius: dal greco $\epsilon\nu$, "dentro", e da $\tau\rho\omicron\pi\eta$, "cambiamento"), altra funz. di stato (legata allo stato microscopico del sistema, ad es. si può dimostrare che $S = k_B \ln W$, W n.o configurazioni microscopiche dello stato macroscopico, , vedi p. 4, \sim inverso della probabilità termodinamica)

- def. macroscopica di S

$$e_{\text{rev}} = 1 - Q_1/Q_2 = 1 - T_1/T_2 \quad \Longrightarrow \quad Q_1/Q_2 = T_1/T_2$$

$$\Longrightarrow \quad Q_1/T_1 - Q_2/T_2 = 0$$

la somma delle Q scambiate divise per le T dello scambio è = 0
per una macch.term. rev. $\Longrightarrow \Delta S = 0$

- generica trasf. reversibile: $dS = dQ/T$ $\Delta S = \int_1^2 dQ/T$
(unità SI di S: J/K)



Entropia (2)

- es. di calcolo (facile) di variaz. di entropia di un sist.
 - vaporizzazione: 9 g di H₂O a 100 °C
 $\Delta S = \Delta Q/T = 2256 \text{ J/g} \times 9 \text{ g}/373.15 \text{ K} = 54.4 \text{ J/K}$
positiva
 - liquefazione: 9 g di H₂O a 0 °C
 $\Delta S = \Delta Q/T = 334 \text{ J/g} \times 9 \text{ g}/273.15 \text{ K} = 11.0 \text{ J/K}$
positiva
 - ovviamente, nei processi inversi, il ΔS è negativo
- In generale si usa I principio (e per i g.p. $pV=nRT$) (*)
 - $\Delta S = \Delta Q/T = \Delta U/T + \Delta \mathcal{L}/T$
es. trasfor. a V cost. $\Delta S = nC_V \Delta T/T$; $S_2 - S_1 = nC_V \ln(T_2/T_1)$



L'entropia (3) (*)

- processo ciclico rev. $\Delta S = 0$ $\oint dQ/T = 0$
- processo invertibile non ciclico: $\Delta S = +va, -va, 0$
 - expans. isoterma $S \uparrow$ $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) > 0$
 - compress. isoterma $S \downarrow$ $\Delta S = nR \ln(V_1/V_2) < 0$
 - adiab. rev. $Q = 0$, $\Delta S = 0$, isoentropica
- processo irrevers. non ciclico (NB: **S grandez. di stato**)
 - **expans. libera isolata del g.p** $p_1, V_1 \rightarrow p_2, V_2$, $\mathcal{L} = 0$, $Q = 0$
→ $\Delta U = 0$, $T = \text{cost}$, si usa isot. invert. equivalente
 $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) > 0$
- **processi spontanei**, ad es. espansione libera isolata del g.p. (v. pag. 60), **altro enunciato del II principio**:
 $S(\text{universo} = \text{sistema} + \text{ambiente})$ cresce sempre



Fine della termodinamica