



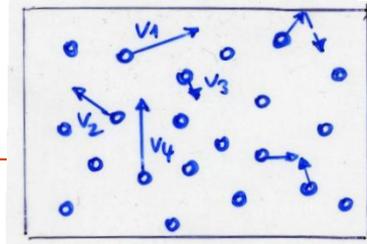
Termodinamica

Corso di Fisica per Farmacia Rimini

AA 2011/12



Meccanica vs termodinamica



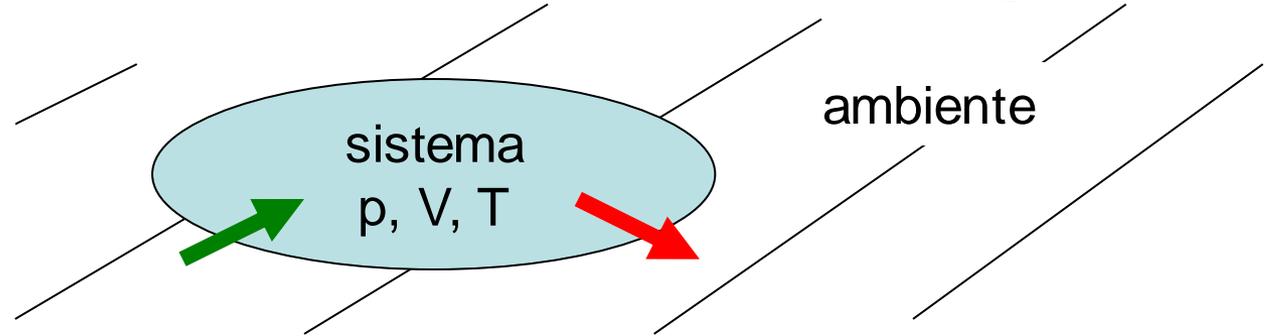
- meccanica del punto e dei sistemi:
 - pochi oggetti macroscopici
 - proprietà individuali e trattamento deterministico
 - moti coerenti
- termodinamica:
 - sistemi con molti oggetti microscopici, ad es. gas (1 mole, $N_{Av} = 6.022 \cdot 10^{23}$, $n = N/N_{Av} = mN/mN_{Av} = M/M_M$ numero di moli)
 - 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 collegabili ai parametri microscopici)



Principio zero

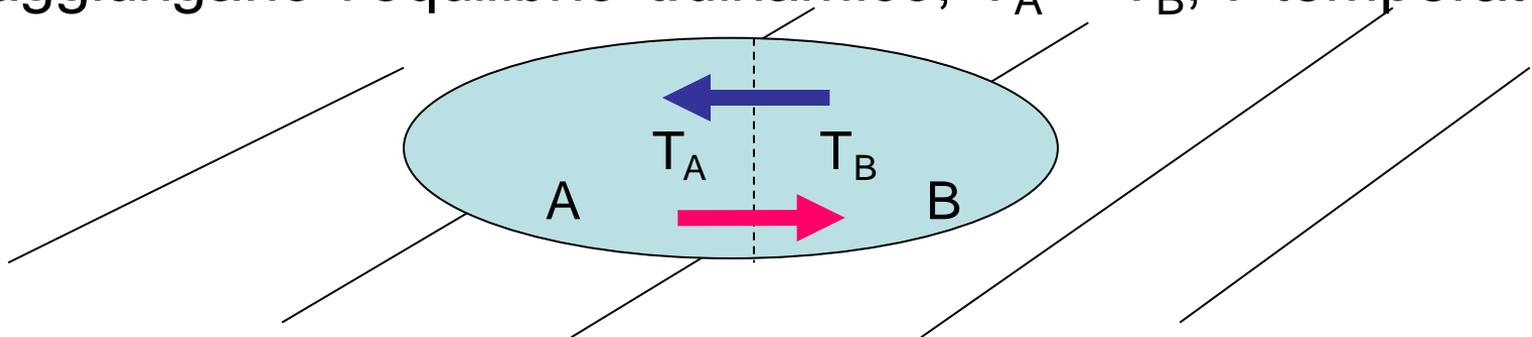
- sistema termodinamico, pochi parametri, ad es. gas

(sistema chiuso:
senza scambi
con l'ambiente)



(universo termodinamico = sistema + ambiente)

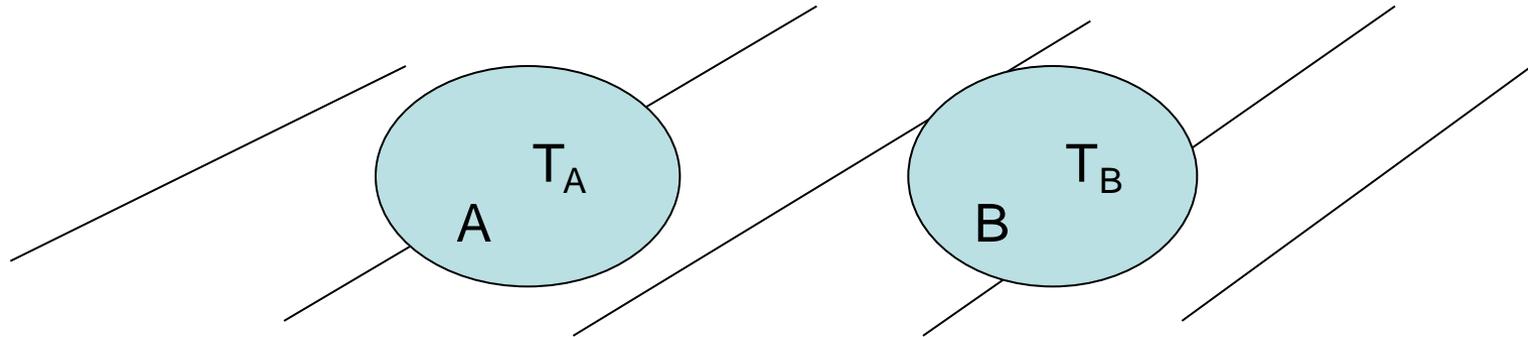
- principio zero (si postula che due sistemi in contatto fra loro raggiungano l'equilibrio t.dinamico, $T_A = T_B$, T temperatura)





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 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

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

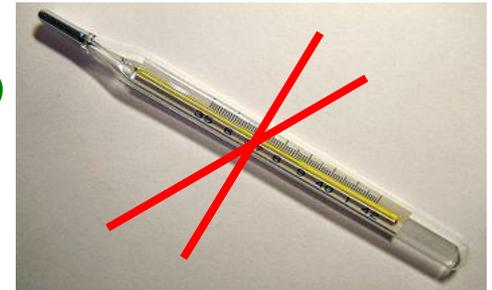
trascurando termini non lineari e invertendo

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

con $\alpha_l \sim 10\alpha_s \sim \alpha_g/10$

- 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 ormai messo al bando dalla CE



Punti fissi (*)

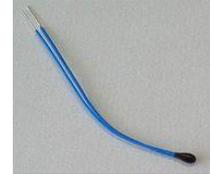
- corrispondono a situazioni in cui T non varia finchè non si è passati da uno stato all'altro

• a $p_0 = 1 \text{ atm}$		$^{\circ}\text{C}$	K	$^{\circ}\text{F}$
– punto dell' O_2	ebollizione	-182.96	90.19	-297.3
– “ dell' H_2O	fusione	0.0	273.15	32.0
– “ dell' H_2O	ebollizione	100.0	373.15	212.0
– “ dello S	fusione	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' H_2O		0.010	273.160	



Termometri e scale di temperatura

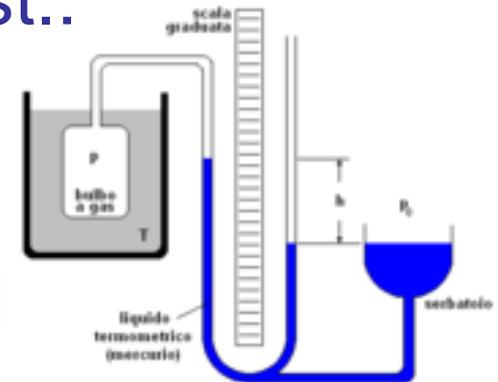
- altri term.: resistenza elettrica, termistori, f.e.m. termoelettrica fra materiali diversi



- 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 e *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

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

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

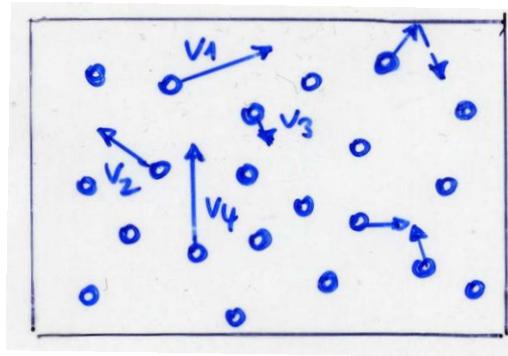
$$\Delta T_F = \frac{9}{5} \Delta \theta = \frac{9}{5} \Delta T;$$

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

(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 (o altre molecole);
- in pratica, macroscopicamente: p piccola, $\rho = m/V$ piccola, T grande.



Le leggi dei gas



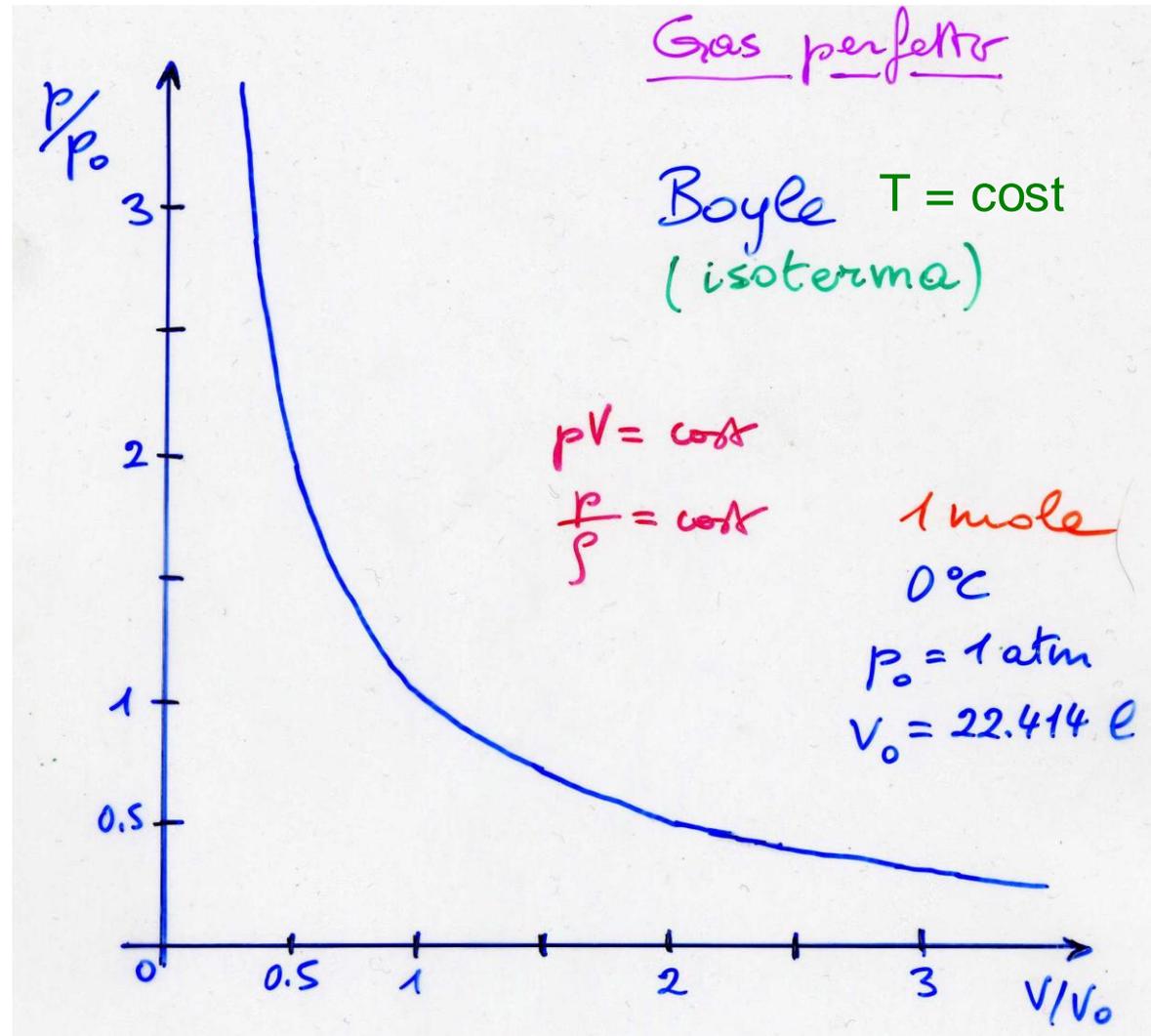
i g.p., o meglio i gas reali al limite di basse p , seguono le seguenti leggi sperimentali:

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) ;
2. a T costante, la pressione di un g.p. è inversamente \propto al volume, $pV = \text{costante}$ (Boyle-Mariotte) - 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) - 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) - isocora.



Le leggi dei gas (2)

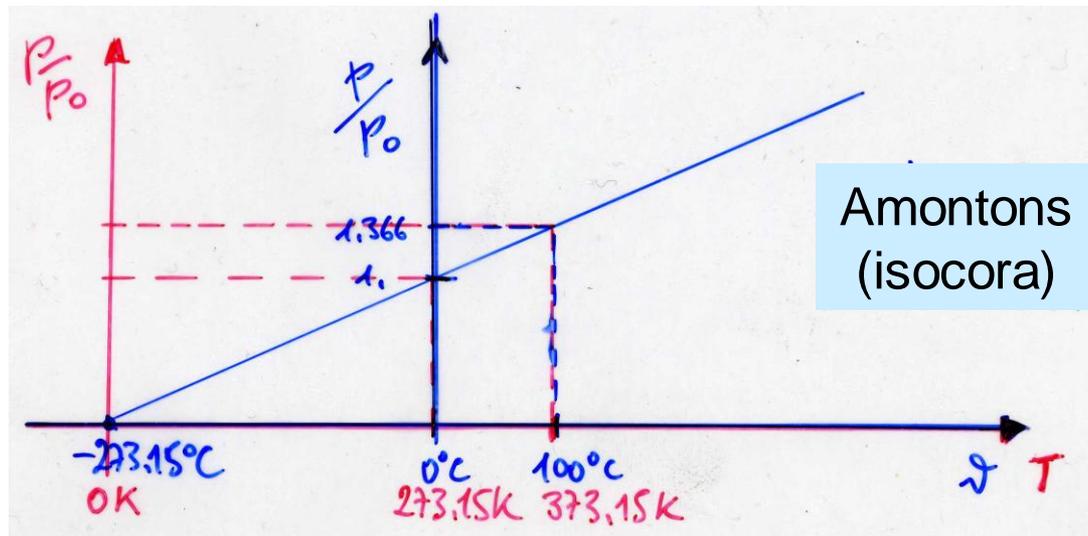
- in realtà queste leggi sono rappresentabili su un piano pV , pT etc. solo se intese come sequenze di stati di equilibrio (trasformazioni quasi statiche)
- un'isoterma è rappresentata da un'iperbole equilatera
 $p = \text{cost} / V$





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 $p/p_0 = T/T_0$)

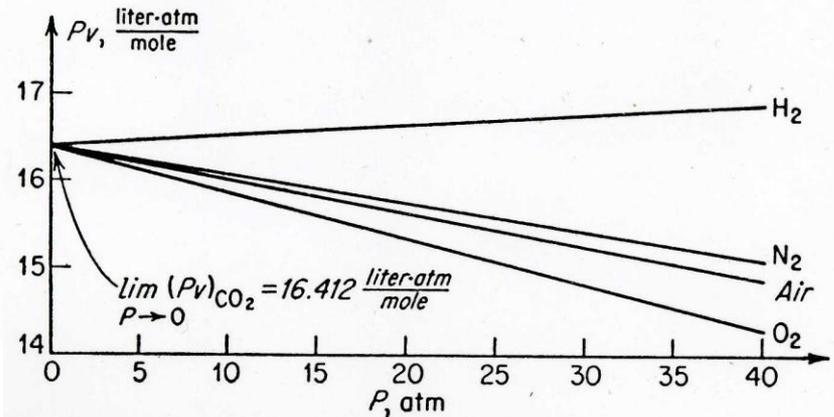
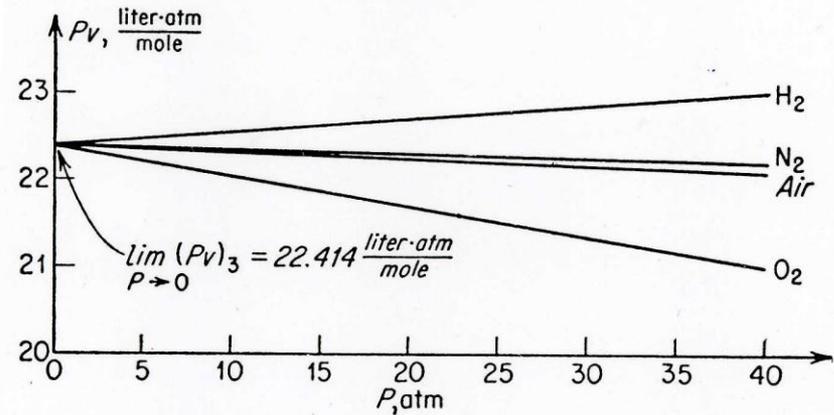
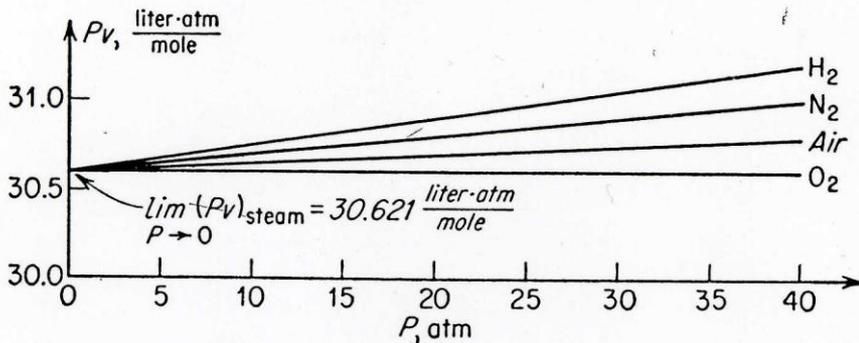
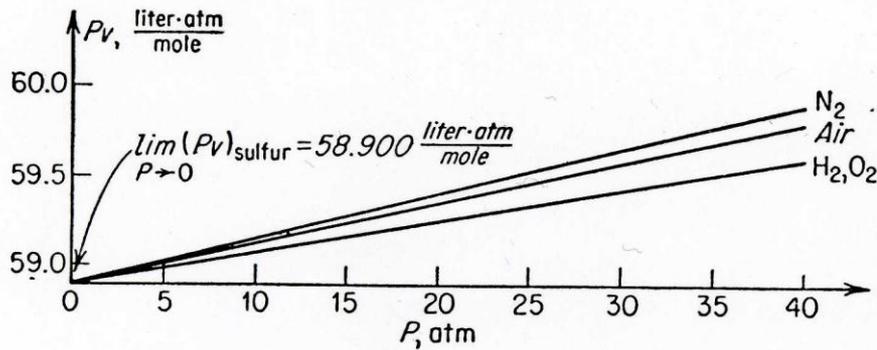


- quindi $T/273.15 = 1 + \alpha(T-273.15) \rightarrow \alpha = 1/273.15 = 0.003661 \text{ K}^{-1}$ uguale al coefficiente di dilatazione termica di volume



Le leggi dei gas (4)

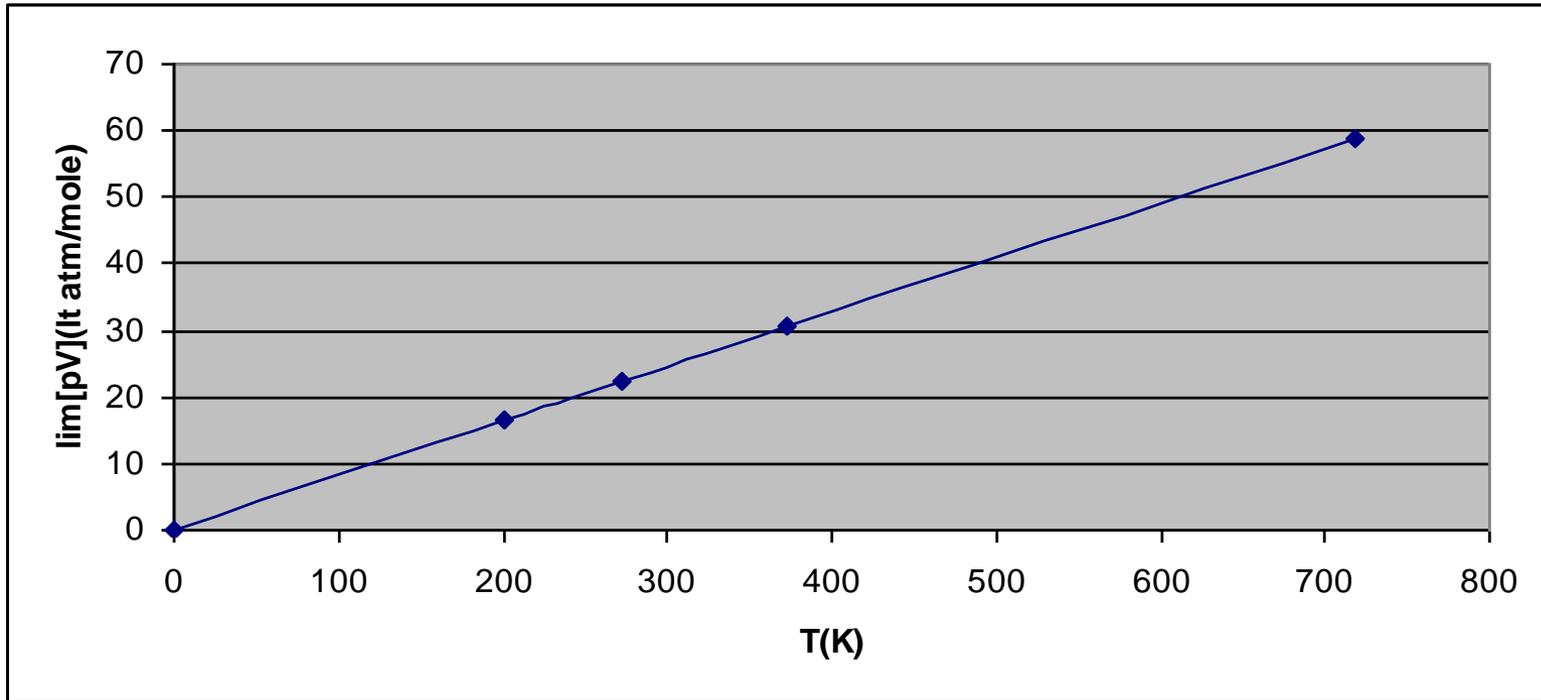
- si può far vedere **sperimentalmente** che il prodotto pV/n (n -numero di moli) a bassa p non dipende dal gas, ma solo da T



- cioè $pV = f(T) \propto nT$



Leggi dei gas (4')

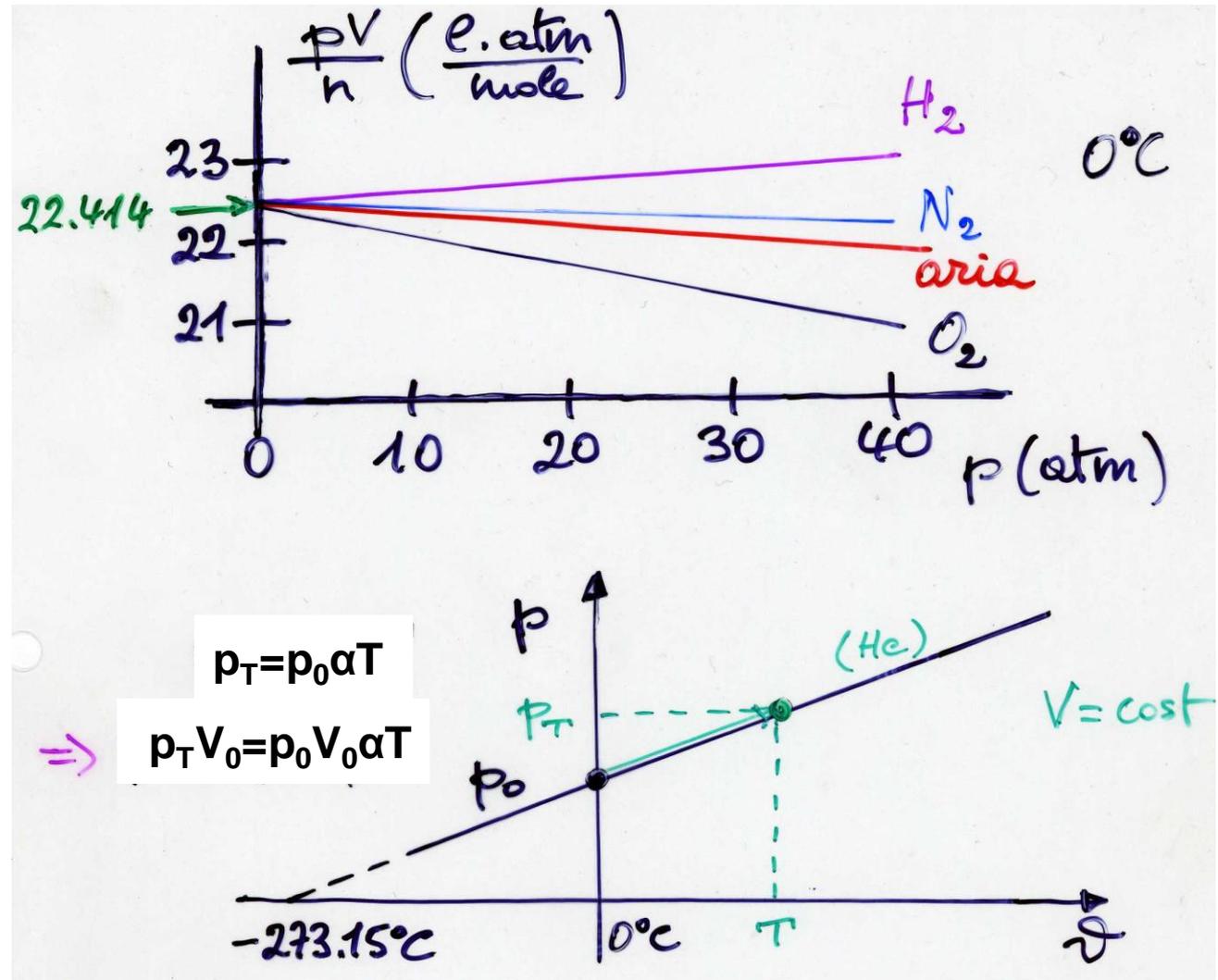


- dai dati sperimentali si ha che per una mole $pV \propto T$, da cui, per la 1a legge, segue $pV \propto nT$



Le leggi dei gas (5)(*)

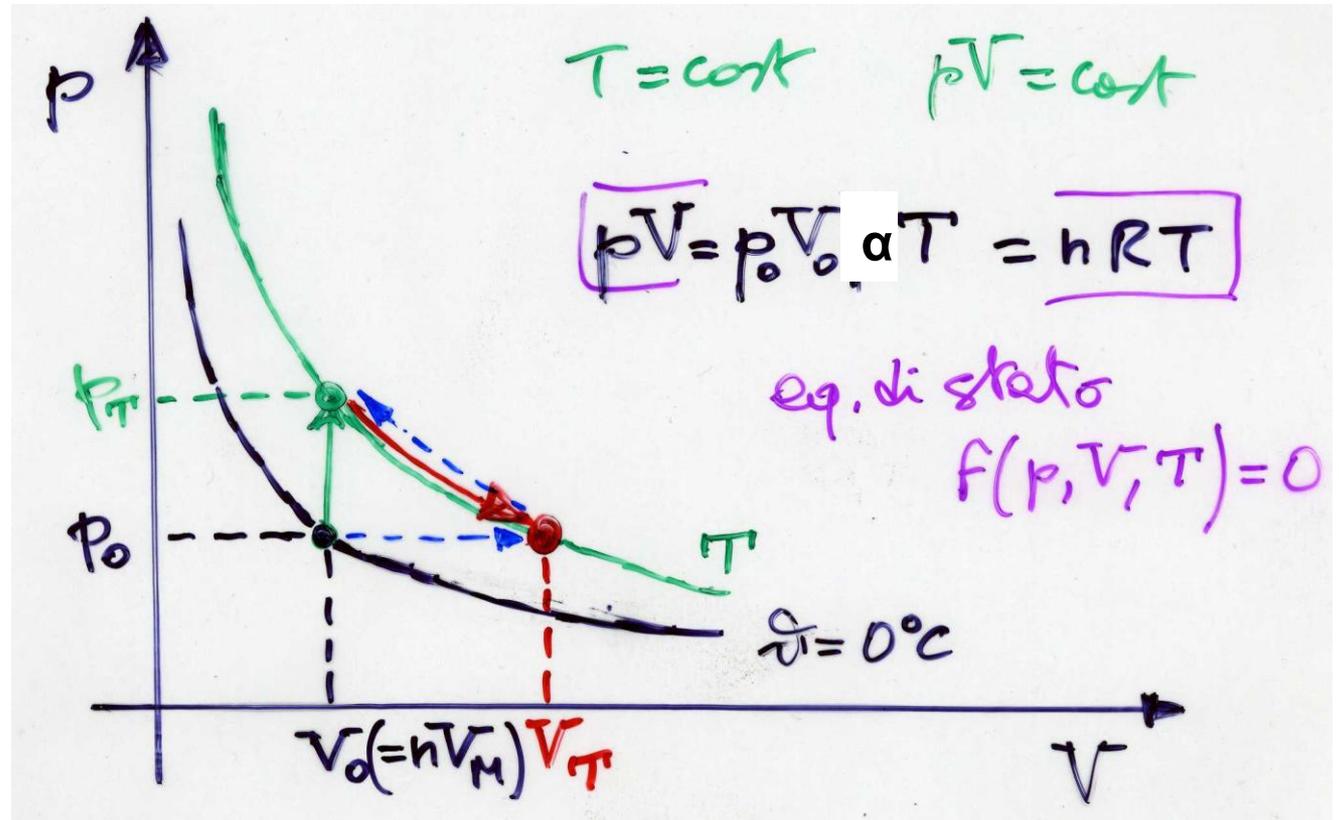
con una isocora ad es, $p_0 \rightarrow p_T$, ho
 $p_T = p_0 T/T_0 = p_0 \alpha T$
ossia
 $p_T V_0 = p_0 V_0 \alpha T$
faccio seguire una isoterma e mi porto per es da p_T a p_0
 $p_0 V_T = p_T V_0$
o a qualsiasi altro valore pV
 $pV = p_0 V_0 \alpha T$
che posso scrivere come
 $pV = n RT$
dove R è una costante





Le leggi dei gas (6)(*)

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



(*) dimostrazione facoltativa



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

$$R = k_B N_{Av} \quad k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

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

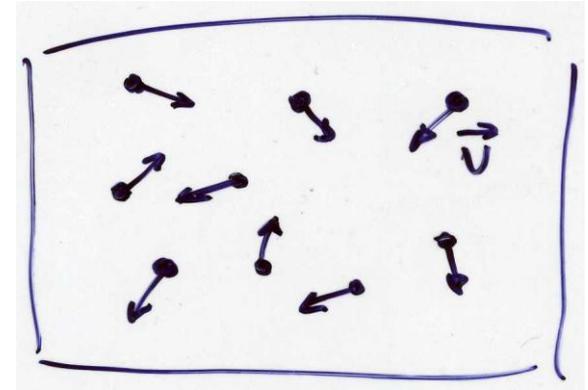
$$pV = Nk_B T$$





Teoria cinetica dei gas

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



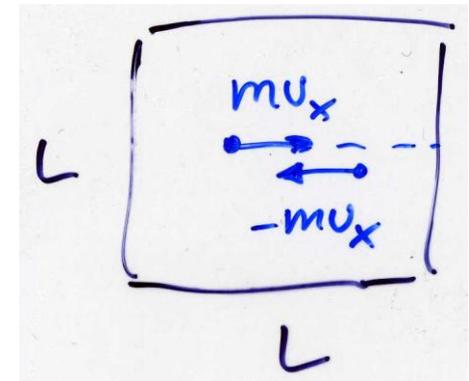
consideriamo un g.p. in una scatola cubica di lato L e, per semplicità, all'inizio una sola direzione (x) ed una sola molecola: ad ogni urto varia la q.d.m. (es. sulla parete destra!)

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

NB la media $\underline{v}_x = (v_x + (-v_x))/2 = 0!$

(la molecola **non** esce dalla scatola,

anche $\underline{v}_y = \underline{v}_z = 0$)





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

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

dove la \sum è estesa alle N molecole e si è usata la **definiz. di media**,

$\overline{F_x} = \sum_i F_{x,i}/N$ 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



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

cfr con $pV = nRT$

- 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.



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

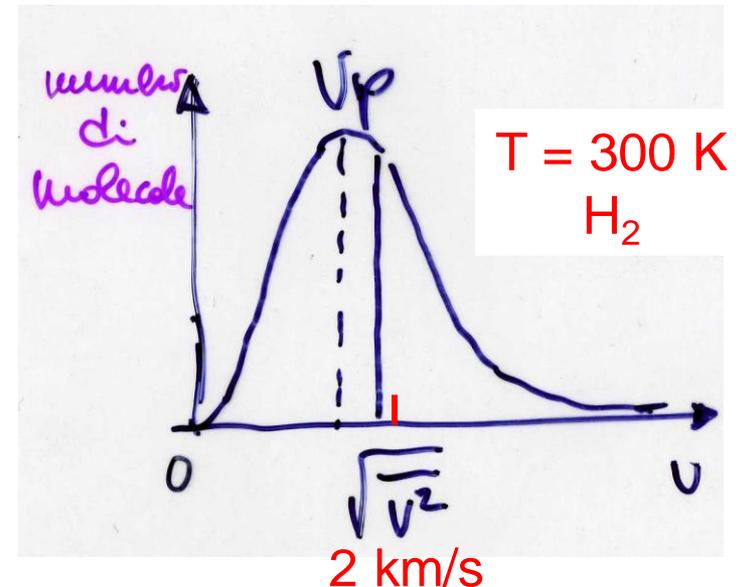
- es. $T = 300$ K, pura traslazione

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

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

$$- \text{cfr } v_{\text{fuga}} = \sqrt{(2Gm_T/r_T)} = 11.2 \text{ km/s}$$

dal campo di attrazione terrestre

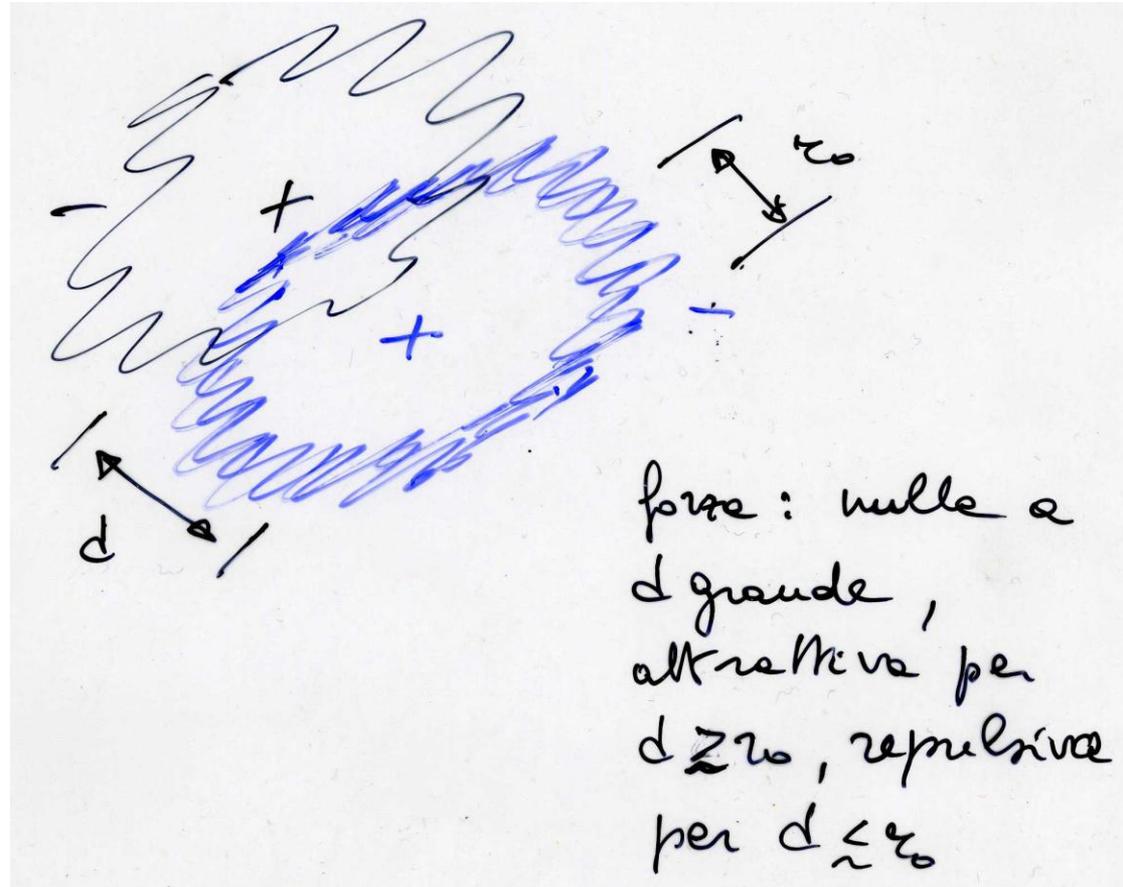




Gas reali, forze intermolecolari

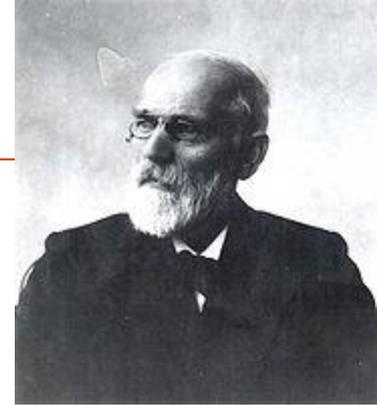
- le molecole in realtà non sono puntiformi, ma sono distribuzioni di cariche elettriche, globalmente neutre
- le f. intermolecolari sono di natura elettrica e dipendono fortemente dalla distanza (f. di Van der Waals): nulle a grande d , diventano attrattive quando il nucleo di un atomo attrae gli e^-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

schematicamente

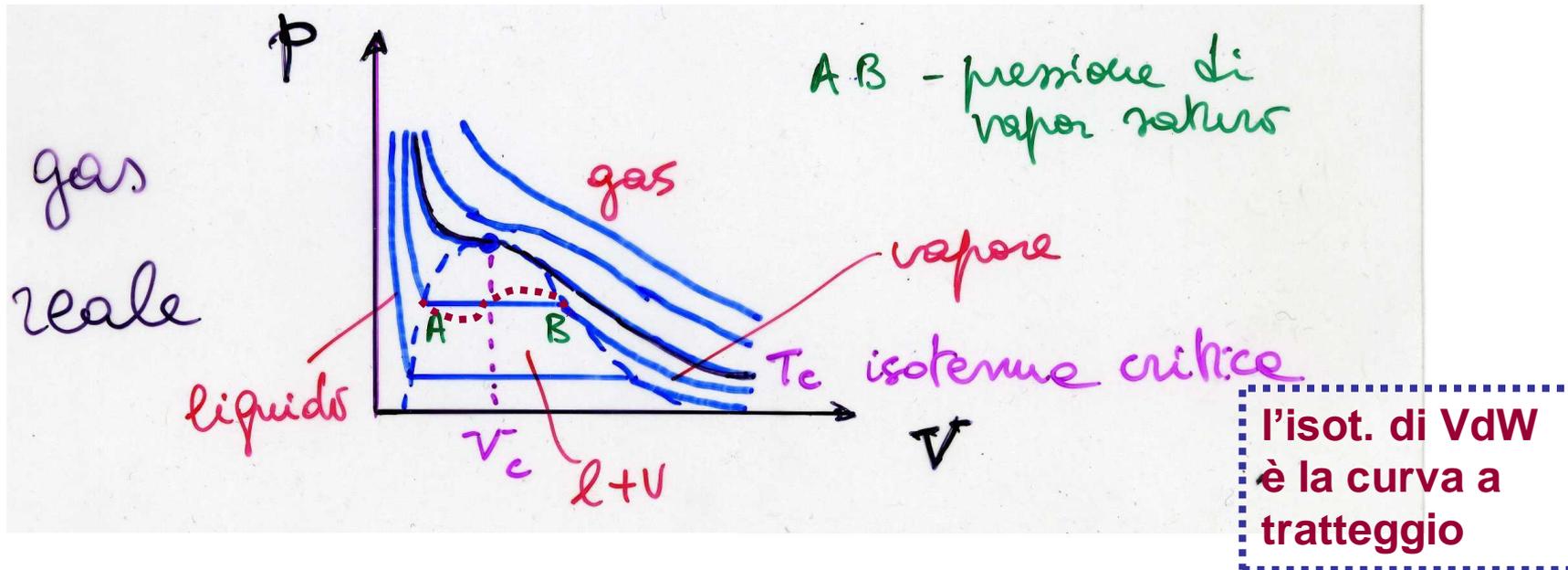




Gas reali



- le molecole dei gas reali hanno
 - volume proprio: $V \rightarrow V-b$ (b covolume)
 - interazioni (forze intermolecolari): $p \rightarrow p+a/V^2$



- l'eq. di stato corrispondente è l'eq. di Van der Waals

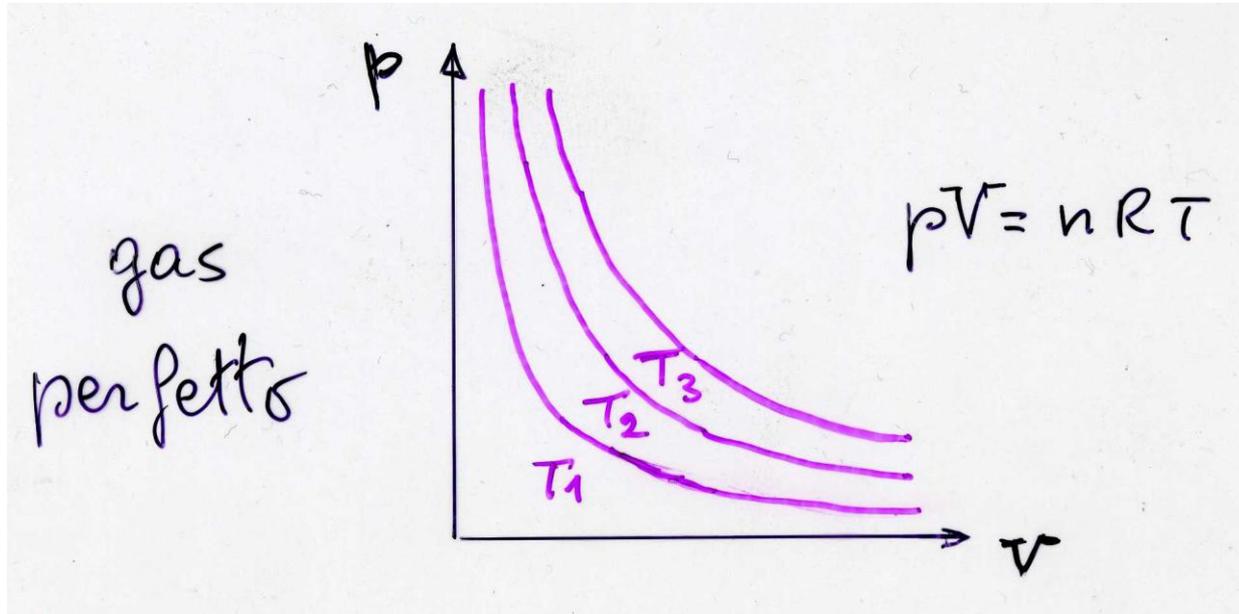
$$(p+a/V^2)(V-b) = nRT$$

universale, scalando
 p, V, T con p_c, V_c, T_c



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, $pV = \text{cost}$

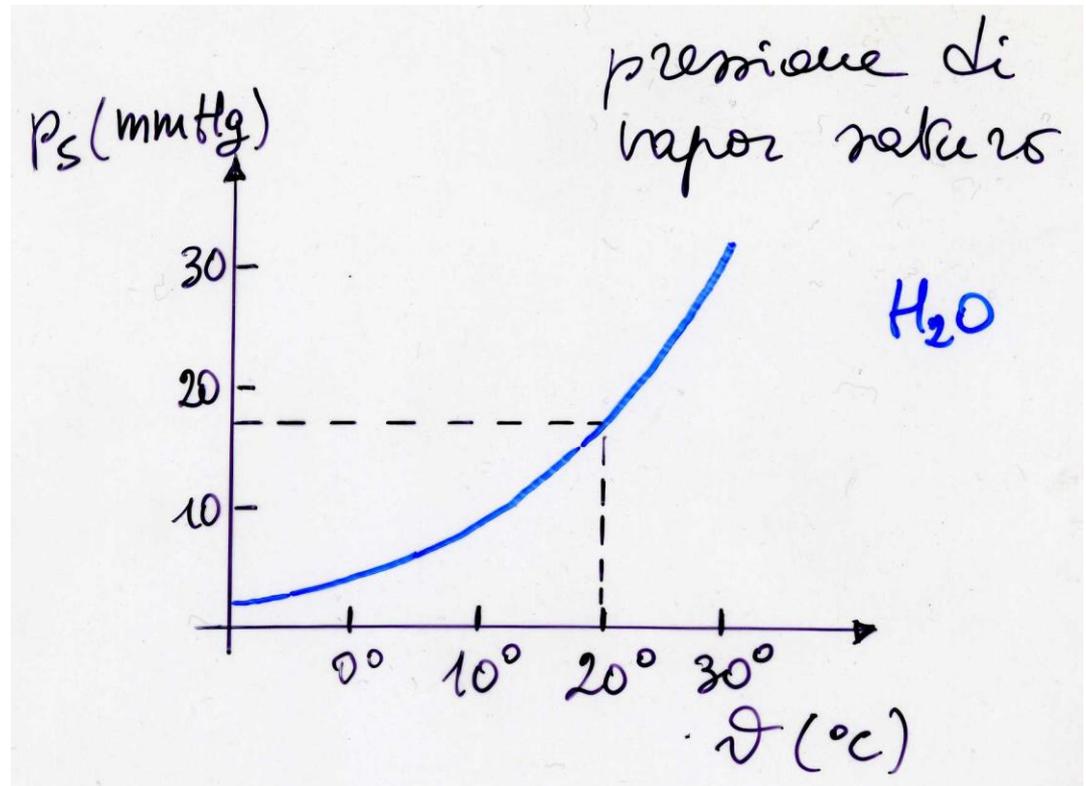


- il gas reale si avvicina al comportamento del g.p. sopra l'isoterma critica (la T al di sopra della quale non può essere liquefatto, $\forall p$)



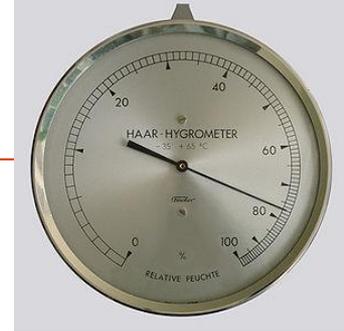
Pressione di vapor saturo

- 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 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)



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 c. 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)



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 $^{\circ}\text{C}$, si ricordi che $\Delta T = \Delta \theta$)

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

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

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

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

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

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

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



Calore specifico dell'acqua, caloria

- invertendo le definizioni (sottointendendo gli indici p,V se rilevanti)

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

- 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 $15.5 \text{ }^\circ\text{C}$ [ossia $c_{\text{H}_2\text{O}} = 4.186 \text{ J}/(\text{gK}) = 1 \text{ cal}/(\text{gK})$]

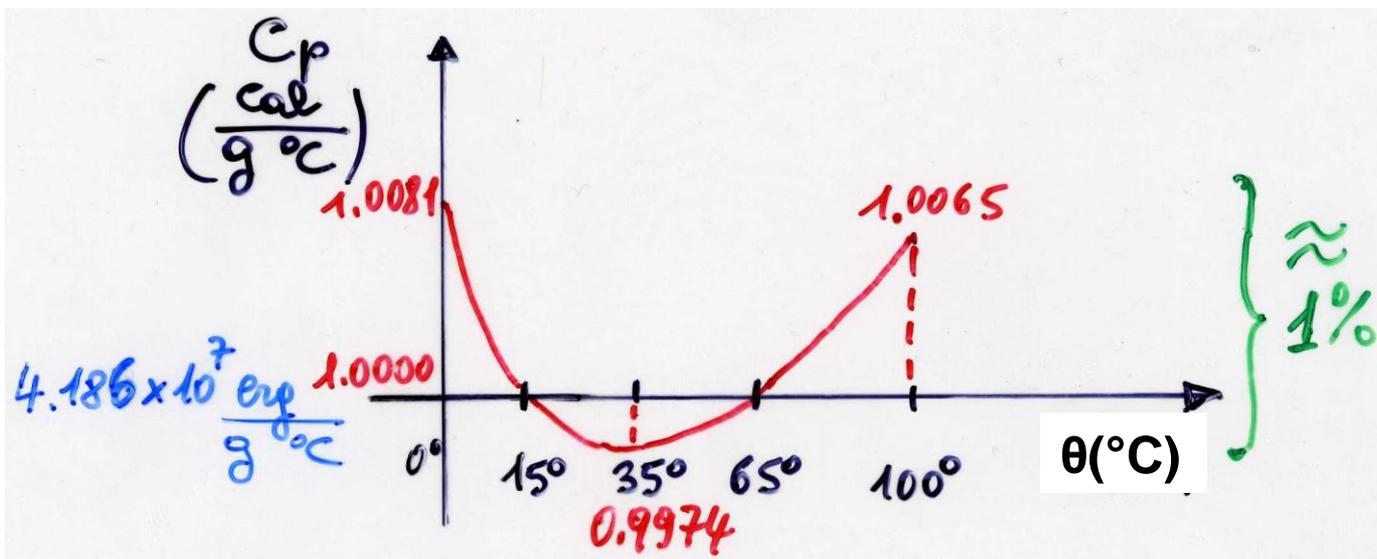
$$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J} \quad (1 \text{ J} = 0.2389 \text{ cal}) \quad \text{vedi più avanti}$$

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



Calore specifico dell'acqua vs T

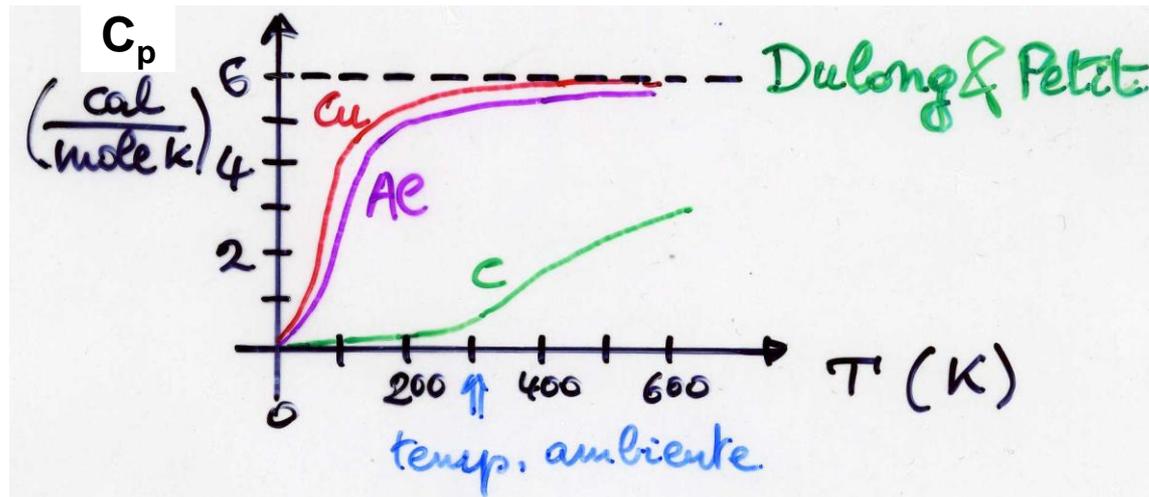
- i c.s. dipendono da T e quello dell'acqua non fa eccezione: dipende debolmente da T; la variazione totale è $\approx 1\%$ nell'intervallo 0-100 °C a p_0
- intorno a 15 (e a 65) °C
 $c = 4.186 \text{ J}/(\text{gK}) = 4.186 \cdot 10^7 \text{ erg}/(\text{gK}) = 1.0000 \text{ cal}/(\text{gK})$





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



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



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.)

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

(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
- 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)



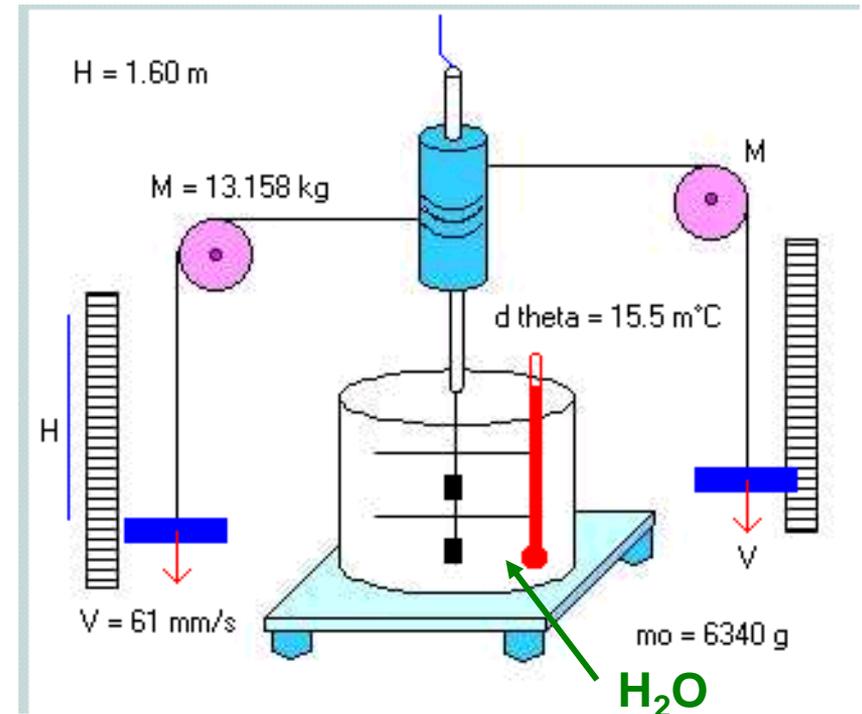
Equivalente meccanico del calore

- esperimento di Joule (mulinello)

applicazione
del I principio

- in una prima fase si fornisce una Q nota con $\mathcal{L} = 0$
- nella seconda il sistema è termicamente isolato e si fornisce $\mathcal{L} = mgh$ ($-\frac{1}{2}mv^2$)
- si fa in modo da avere lo stesso ΔT (ΔU uguale)

→ **1 cal = 4.186 J** (equiv. meccanico della caloria)

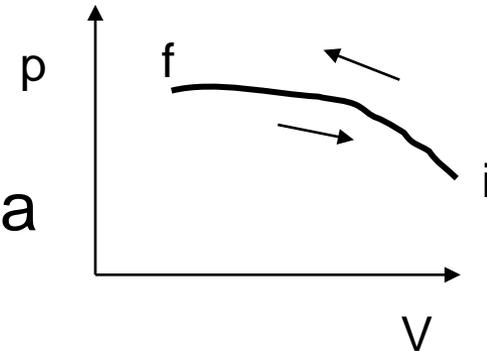


NB i ΔT sono piuttosto piccoli, l'esperimento è difficile, oggi si usa una resistenza elettrica



Trasformazioni reversibili e irreversibili

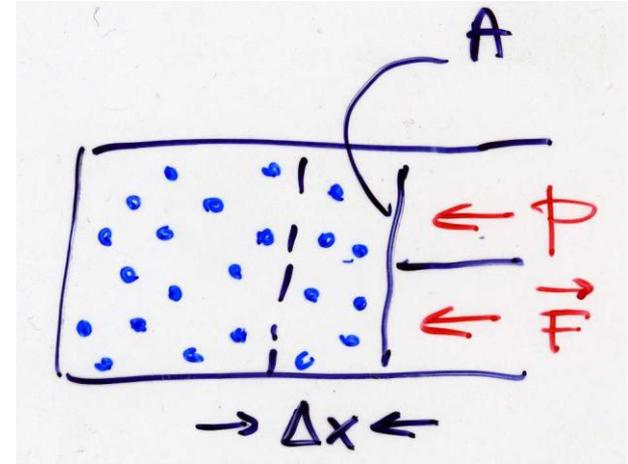
- per poter utilizzare il I principio si deve poter passare dall'equilibrio iniziale a quello finale attraverso una **successione di stati di equilibrio (quasi-statiche)**: ad es. per un gas solo gli stati di equilibrio sono rappresentabili su un diagramma (p, V) .
- **le trasformazioni quasi-statiche 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)

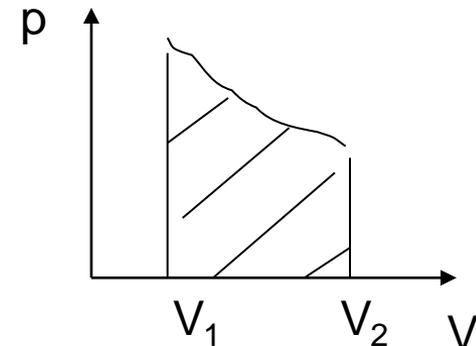


$$\Delta \mathcal{L} = F \Delta x = p A \Delta x = p \Delta V$$

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. $p\Delta V = nR\Delta T$]

→ $C_p = \frac{5}{2} R$

- solidi (6 g.d.l.), $\Delta V \approx 0$

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



Calori molari dei gas (2)(*)

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

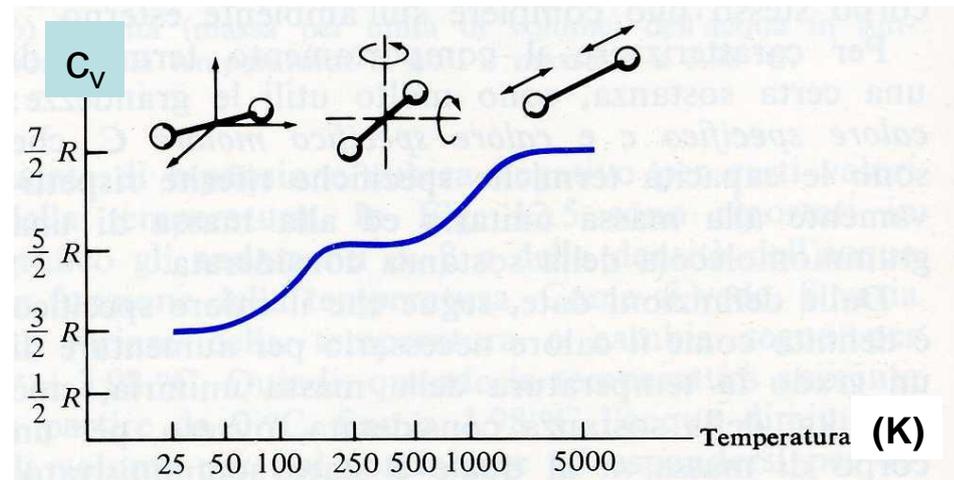
$$\gamma = C_p/C_V = 5/2R / (3/2)R = 5/3 = 1.67$$

- 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.)



(*) facoltativo



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 : $\Delta U = 0 \quad Q = \mathcal{L}$;
- **libere (espansione libera)** : $p = 0 ; Q = \mathcal{L} = 0 \longrightarrow \Delta U = 0$.



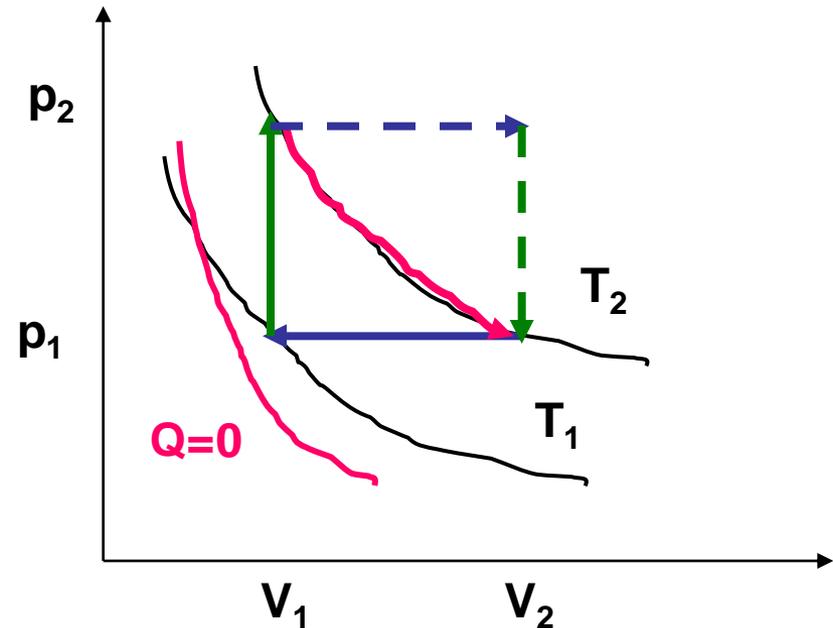
Rappresentazione grafica delle trasformazioni(*)

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

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

- 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





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 $V_v = 1673 \text{ cm}^3$

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

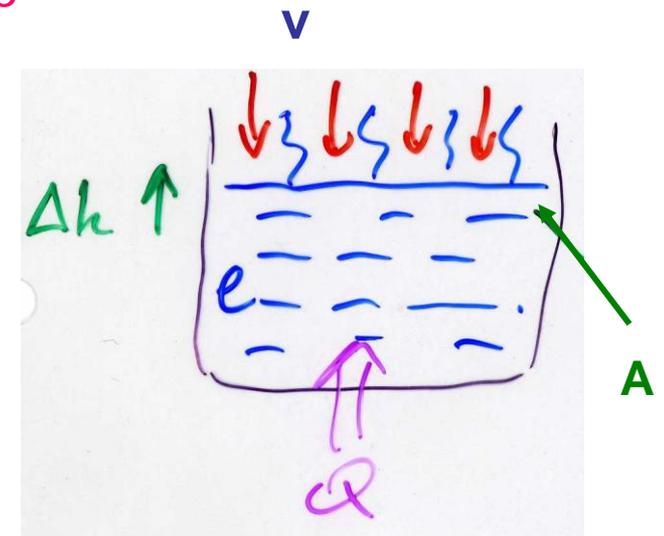
- valutiamo il lavoro fatto dal gas per espandersi contro le forze di pressione

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

- invece occorrono 2256 J, riferendosi a 1 g

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

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



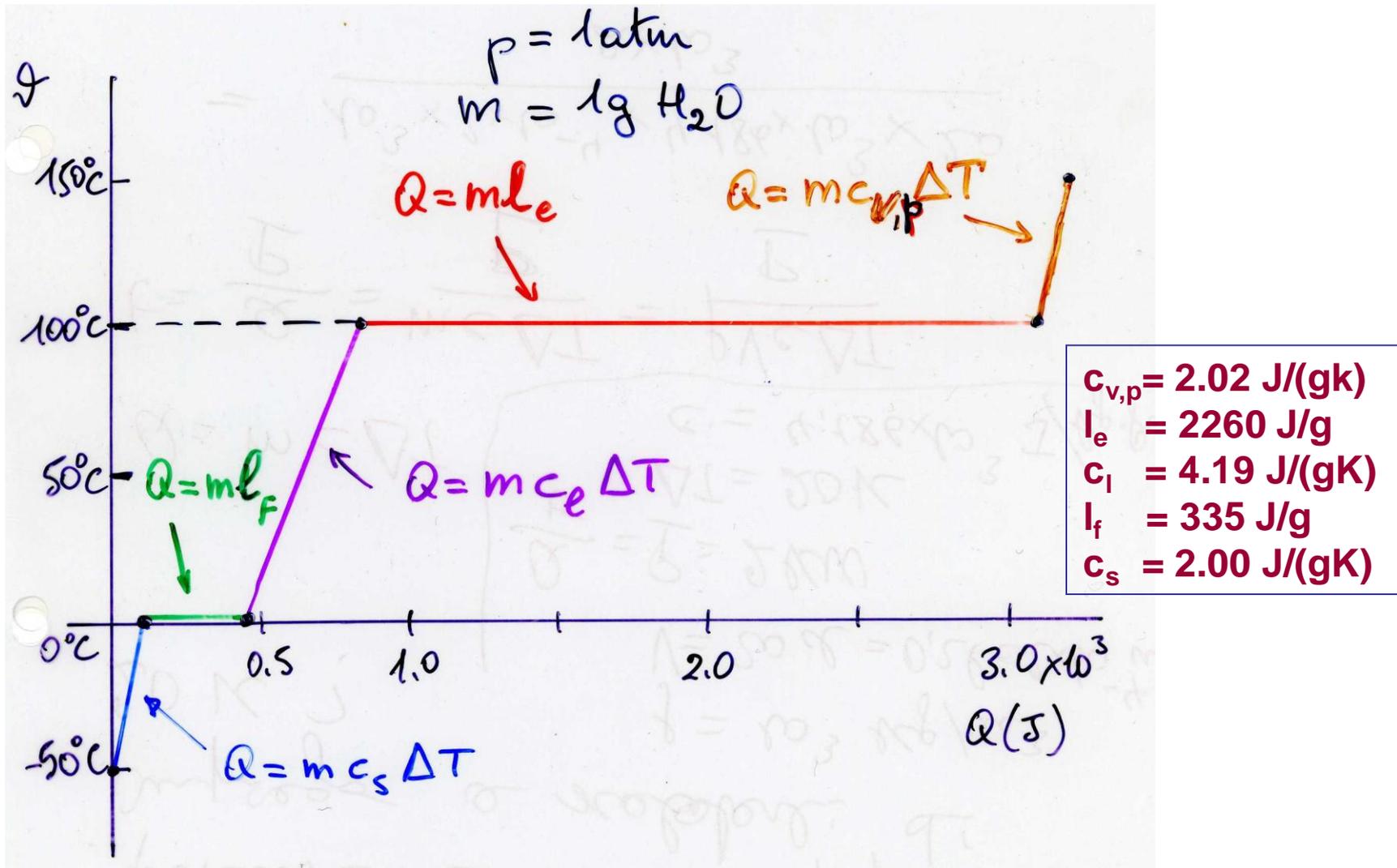


Calori latenti, esempi

- es. termoregolazione di animali a sangue caldo
 - l_v dipende da θ
 - in generale fra 0 e 100 °C per l'acqua si ha
$$l_v \sim 2539 - 2.909 \theta \quad (\text{J/g})$$
$$l_v(37^\circ\text{C}) = 2432 \text{ J/g}$$
 - sudando si disperde calore, il sudore evapora (se l'umid. ambiente lo permette) → il corpo diminuisce la sua temp.
- es. $s \rightarrow l$: fusione del ghiaccio a 0 °C
 - $l_f = 335 \text{ J/g}$
 - $\rho_s < \rho_l$ ($\rho_s = 0.92 \rho_l$)
 - se p cresce, siccome questa volta \mathcal{L} è negativo la fusione è favorita



Da $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, ghiaccio, a $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$, vapore (*)



(*) facoltativo

fln apr 12

47



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 $\Delta T/\Delta x$

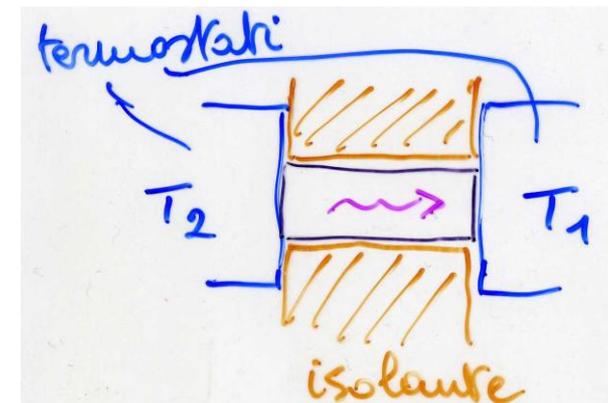
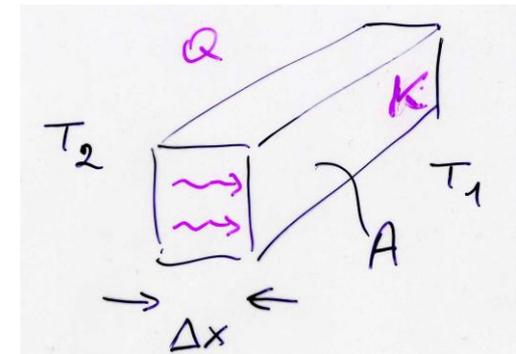
- K ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) conducibilità termica dipende dal materiale ad es.

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

vetro 1.0 “

aria a 0 °C 0.024 “

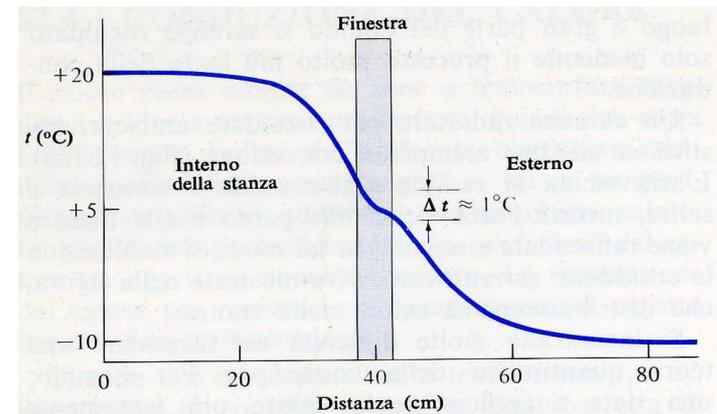
* cfr legge di Fick, di Poiseuille





Convezione, cenno

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

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

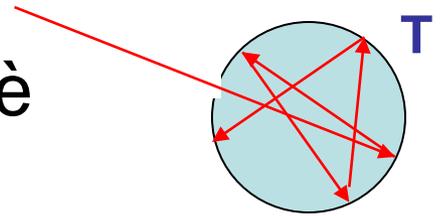
dove $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2\text{K}^4)$, A è l'area emittente, e l'emissività **NB T assoluta in K**



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)
 - effetti dei farmaci
 - tumori
 - medicina sportiva
 - processi artritici
 - conservazione beni culturali
 - ...

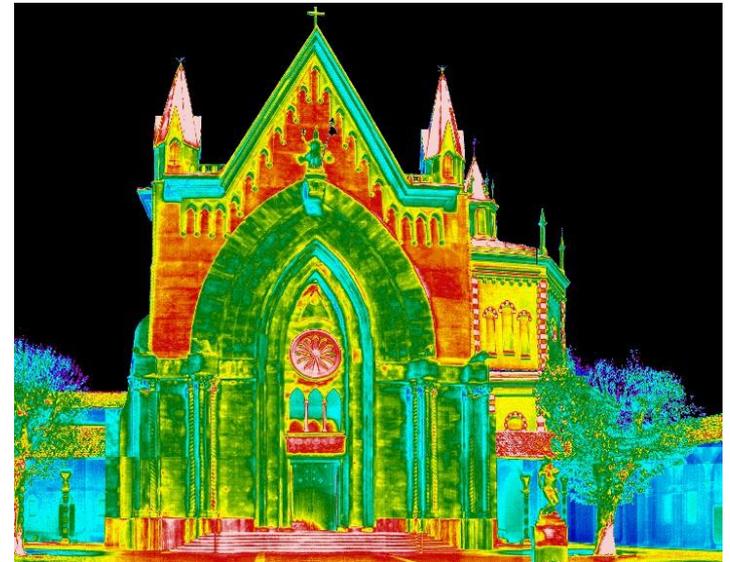
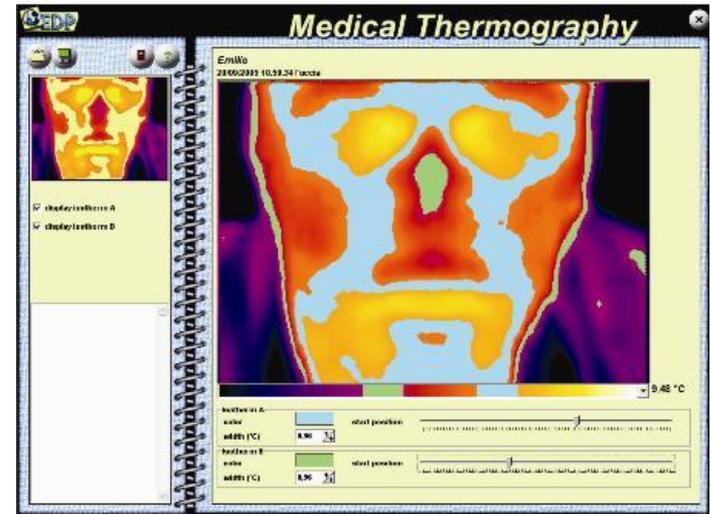
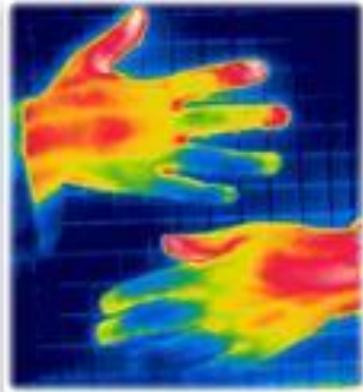
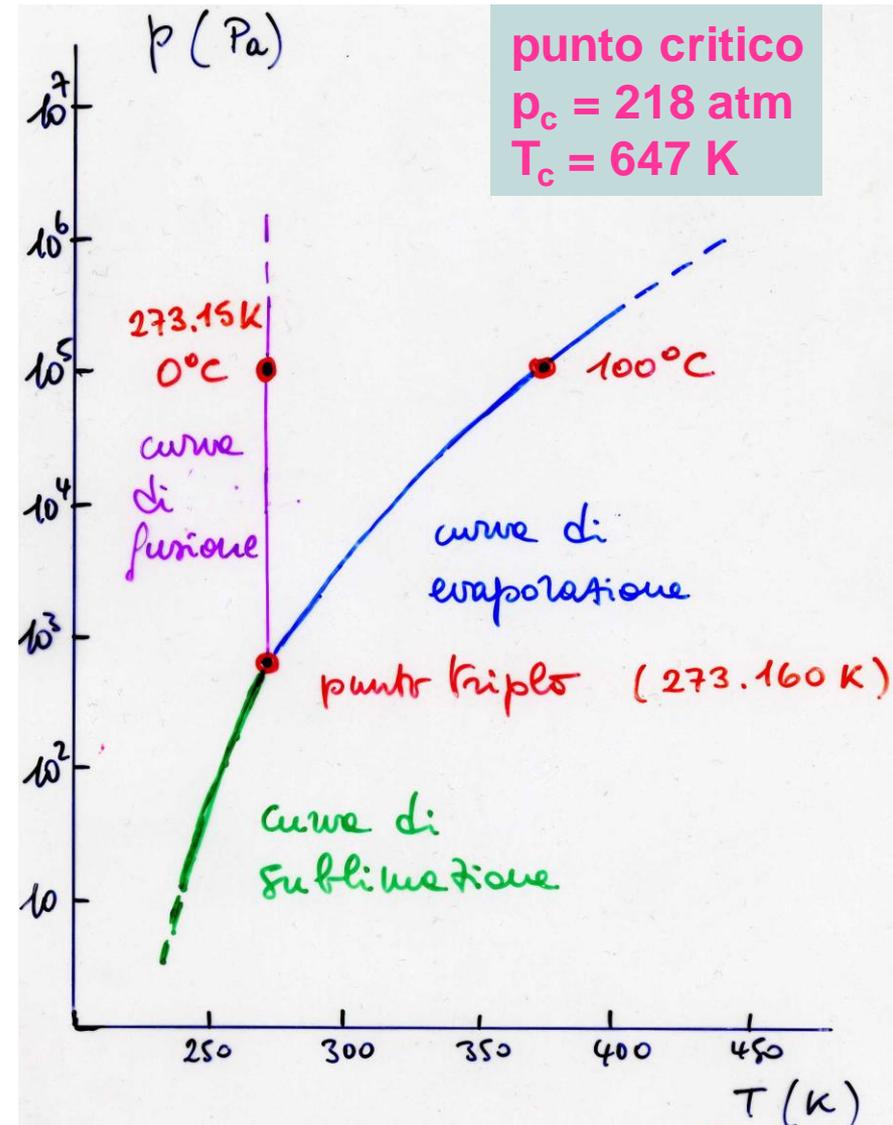




Diagramma di fase e proprietà dell'acqua(*)

- $p_0 = 1 \text{ atm}$: acqua liquida per $(0-100)^\circ\text{C}$; punto triplo: $\theta_T = 0.010^\circ\text{C}$, $p_T = 0.006 \text{ atm}$
- 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





Il principio della termodinamica

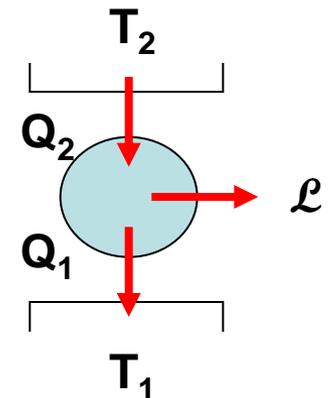
- ci sono processi **spontanei** (che avvengono in un solo senso, quello che va verso l'equilibrio, microscopicam. verso la massima probabilità)
 - Q passa naturalmente da $T_2 > T_1$ a T_1
 - un gas che si espande nel vuoto tende ad occupare tutto il volume disponibile
 - in presenza di attrito l'en. meccanica si trasforma in en. interna microscopica

il 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 ...)
- $\mathcal{L} = Q_2 - Q_1$
- 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)





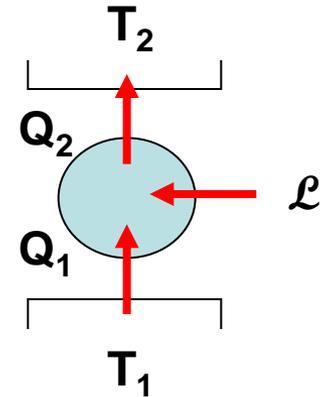
Macchine termiche, rendimento massimo

- **NB** macchina termica implica un processo ciclico: con 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. adiab., compress. isot., compress. adiab.)
 - $e_c = 1 - Q_1/Q_2 = 1 - T_1/T_2$ (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
- $\mathcal{L} = Q_2 - Q_1$
- 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 passare senza spesa da T_1 a T_2 ed una macchina di Kelvin può trasformare $Q_2 - Q_1$ integralmente in lavoro meccanico; viceversa se è violato Kelvin si può costruire un frigo che trasferisce integralmente Q_1 da T_1 a T_2 violando Clausius





L'entropia

- I principio: **U en. interna**, funz. di stato (proprietà microscopica)
- Il principio: **S entropia**, altra funz. di stato (legata allo stato microscopico del sistema, ad es. si può dimostr. che $S \propto \ln P$, 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 m.t. rev. $\Longrightarrow \Delta S = 0$

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



L'entropia (2) (*)

- 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. inv. equivalente
 $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) > 0$
- **processi spontanei**, ad es. espansione libera isolata del g.p., **altro enunciato:**
 $S(\text{universo} = \text{sistema} + \text{ambiente})$ cresce sempre



Fine della termodinamica