

Termodinamica

Sistemi termodinamici e trasformazioni termodinamiche

Sistema termodinamico: Sistema chimicamente definito costituito da un gran numero di particelle (atomi o molecole).

$N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ molecole costituiscono una mole di una qualunque sostanza.

Non può essere descritta la dinamica di ogni singola particella --→ **descrizione macroscopica** introducendo grandezze che descrivono il sistema nel suo insieme (parametri termodinamici: pressione, volume, temperatura, stato di aggregazione..)

Sistema Isolato, Non scambia né energia né materia con l'esterno.

Sistema Chiuso, Scambia energia ma non materia con l'esterno.

Lo stato di un sistema termodinamico è definito dall'insieme delle proprietà macroscopiche del sistema stesso (**macrostato**). Un certo macrostato è di **equilibrio** se tutti i parametri termodinamici che lo specificano sono sostanti.

Si definisce **microstato** del sistema uno stato in cui sono definite esattamente le proprietà dinamiche (posizione, velocità..) di ogni singola particella del sistema. Ad un certo macrostato corrispondono moltissimi possibili microstati.

Termodinamica

Termometri e scale termometriche

Temperatura: grandezza fisica fondamentale legata alla sensazione di freddo e caldo.

Per avere una misura oggettiva della temperatura si sfrutta una qualche proprietà dei corpi che varia in maniera nota con la temperatura (es volume di un corpo).

Per definire una scala di temperatura si devono definire dei punti fissi.

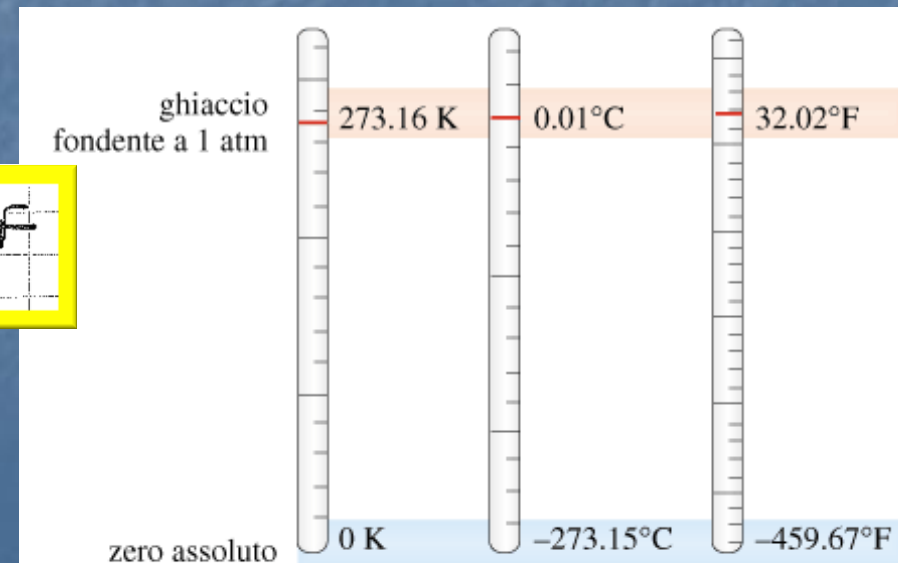
Scala Celsius: 0°C ghiaccio fondente; 100 °C vapore d'acqua ebollizione; intervallo diviso in 100 gradi.

Scala Fahrenheit: 32° F ghiaccio fondente;
212° F vapore d'acqua ebollizione; intervallo suddiviso in 180 gradi

$$\frac{t_F - 32^\circ\text{F}}{180} = \frac{t_C - 0^\circ\text{C}}{100}$$

$$t_F = \frac{9}{5} t_C + 32^\circ\text{F}$$

Principio dell'equilibrio termico: due corpi posti a contatto termico tra di loro raggiungono dopo un certo tempo la stessa temperatura.



Termodinamica

Energia interna: somma delle energie cinetiche e potenziali (energie di legame) medie dei singoli costituenti il sistema termodinamico.

Calore

Sperimentalmente: Due corpi con temperature iniziali diverse posti a contatto termico raggiungono la stessa temperatura. La temperatura è uno dei parametri da cui dipende l'energia interna (per un gas perfetto per esempio dipende solo dalla temperatura). Possiamo quindi dire che c'è stato un trasferimento di energia interna dal corpo caldo a quello freddo. Il calore è una forma di energia, che può essere trasferita da un corpo caldo a uno più freddo.

Caloria= quantità di calore che, assorbita da 1 g di acqua, ne aumenta la temperatura di 1 °C (da 14.5 a 15.5 °C). Kcal=1000 cal.

Termodinamica

Principio di equivalenza Lavoro/calore

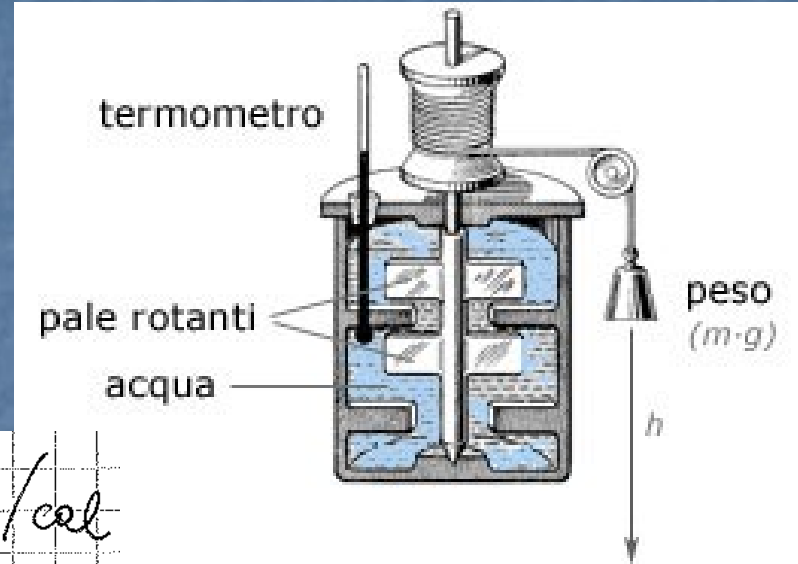
Tutto il lavoro si può trasformare in calore (per attrito). Il calore prodotto può essere misurato attraverso la misura dell'aumento di temperatura di una certa quantità d'acqua (calorimetro ad acqua).

$$L/Q = J$$

$$L = JQ$$

con

$$J = 4.18 \text{ Joule/cal}$$



Calore specifico:

$$Q = c m (t_2 - t_1) = c m \Delta t$$

(non valido nei passaggi di stato)

$$c = \frac{Q}{m \Delta t}$$

$$[c] = \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}$$

Capacità termica:

$$C_{H_2O} = 1 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}$$

Equivalente meccanico del calore

Termodinamica

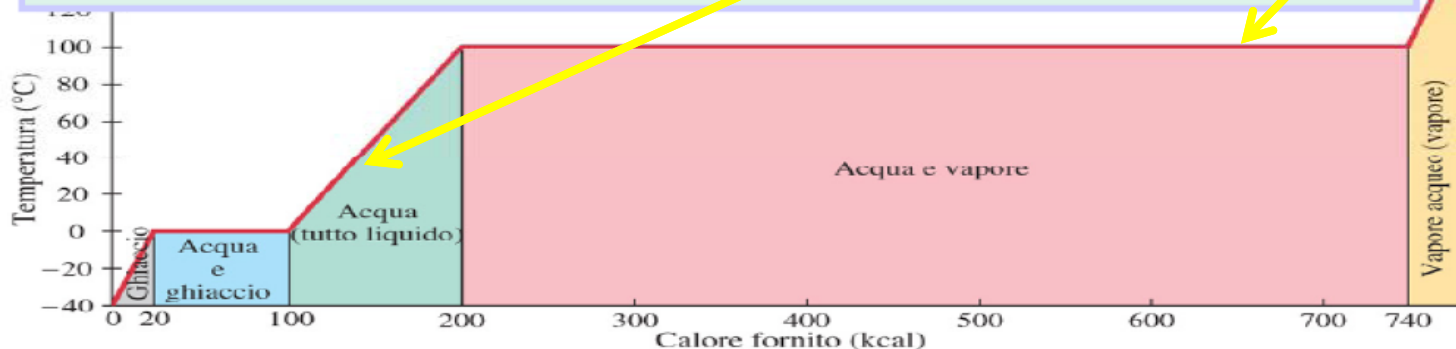
Trasformazioni di stato

Fornendo/sottraendo calore a una sostanza, la sua temperatura aumenta/diminuisce proporzionalmente alla quantità di calore fornita/sottratta: $Q = c m \Delta t$

Ma per ogni sostanza esistono **due valori "critici" di temperatura** che "interrompono" la legge di proporzionalità $Q \propto \Delta t$:

- **temperatura di fusione/solidificazione**
- **temperatura di evaporazione(ebollizione)/liquefazione**

Quando la temperatura raggiunge uno dei due valori critici, tutto il calore ulteriormente fornito/sottratto non viene utilizzato per variare la temperatura, ma per rompere/ricostruire i **legami** tra gli atomi/molecole (**forze di coesione**), provocando il **passaggio di stato solido/liquido, liquido/gassoso o viceversa** dell'intera massa m della sostanza.



Pendenza proporzionale al calore specifico

Calore latente di fusione/evaporazione = quantità di calore necessaria per fondere (far evaporare) la massa unitaria della sostanza

Termodinamica

TABELLA 9.1 Calori specifici per diversi materiali a 20°C

MATERIALE	c (cal g ⁻¹ °C ⁻¹)	MATERIALE	c (cal g ⁻¹ °C ⁻¹)
acqua	1.0	ghiaccio (-10°C)	0.53
alluminio	0.22	glicerina	0.58
alcool etilico	0.58	piombo	0.03
argento	0.06	rame	0.09
corpo umano	≈0.83	vetro (crow)	0.16

Esempio

55. In un condensatore da 4.0 F è immagazzinata energia sufficiente per scaldare 2.5 kg di acqua da 21° C a 95° C. Calcolate la differenza di potenziale tra le armature.

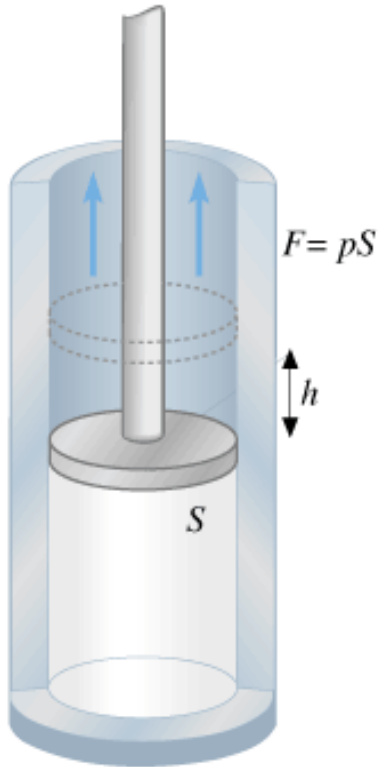
Energia necessaria per riscaldare 2.5 kg di acqua $Q = 2500 \times 1 \times (95 - 21) = 185000$ cal = 773 kJ.

Energia immagazzinata nel condensatore $E = (1/2)CV^2$

$$V^2 = 2 \times E / C = 3.8 \times 10^5 \text{ V}^2$$

$$V = 620 \text{ V}$$

Termodinamica



Lavoro in termodinamica

$L > 0$ quando il sistema compie lavoro sull'esterno.
 $L < 0$ quando l'esterno compie lavoro sul sistema.

Consideriamo un sistema che cambia volume durante una trasformazione (ipotizziamo $p = \text{cost}$):

$$L = F \cdot h = p S h$$

$$L = p \Delta V$$

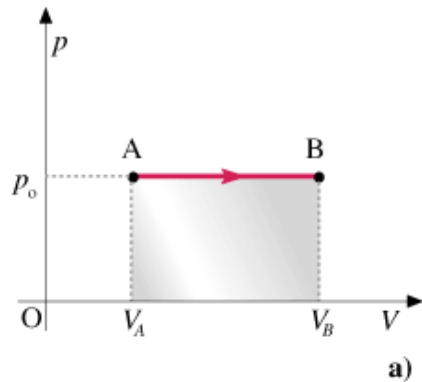
Se p non rimane costante possiamo assumere una variazione di volume molto piccola, durante la quale p può essere assunta costante:

$$dL = p dV$$



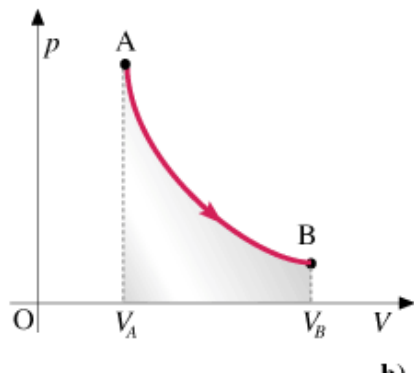
$$L = \int_{V_A}^{V_F} p dV$$

Termodinamica



Consideriamo un gas che si espande (o che viene compresso)

Il lavoro compiuto dal gas (o sul gas) è rappresentato in valore assoluto dall'area sotto la curva che rappresenta la trasformazione sul piano pV .



Espansione: lavoro positivo
Compressione lavoro negativo

Termodinamica

Trasformazioni termodinamiche

Un sistema subisce una trasformazione termodinamica quando uno (o più) dei parametri termodinamici variano nel tempo.

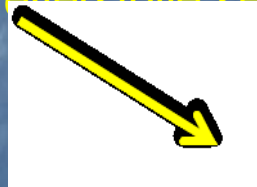
Trasformazione chiusa (o ciclica) quando tutti i parametri termodinamici tornano ai valori iniziali.

Percorribile in senso inverso.



Trasformazione si dice **reversibile** se il passaggio dallo stato iniziale a quello finale avviene per successivi stati di equilibrio.

La trasformazione è **irreversibile** se gli stati intermedi non sono stati di equilibrio.



non percorribile in senso inverso.

Isobare, Isocore, Adiabatiche, Isoterme

Termodinamica

Primo principio della termodinamica

A livello microscopico,

la materia è costituita da un gran numero di particelle,
più o meno legate le une alle altre → **energia di legame**
in continuo movimento (agitazione termica) → **energia cinetica**

Energia interna = somma delle energie cinetiche,
potenziali e di legame di tutte le particelle

L'energia interna è una funzione di stato (dipende solamente dall'energia cinetica media e potenziale delle molecole che costituiscono il sistema e non dipende da come il sistema ha raggiunto quello stato).

Per una trasformazione chiusa (o ciclica): $\Delta U=0$

Per una qualunque altra trasformazione $\Delta U=U_2-U_1$ dipende solo dallo stato iniziale e finale.

Per modificare l'energia interna, occorre che un sistema scambi energia con l'ambiente; il sistema può scambiare energia tramite calore o lavoro meccanico:

$$\Delta U = Q - L$$

Termodinamica

$$\Delta U = JQ - L$$

Nel caso il calore venga espresso in cal

$$JQ = \Delta U + L$$

Quantità di calore
in joule
($J=4.18$ joule/cal)
 $Q>0 \rightarrow$ calore fornito
 $Q<0 \rightarrow$ calore sottratto

Variazione di
energia interna
 $\Delta U>0 \rightarrow$ aumento
 $\Delta U<0 \rightarrow$ diminuzione
di temperatura

Lavoro compiuto
 $L>0 \rightarrow$ dal sistema
(espansione)
 $L<0 \rightarrow$ sul sistema
(compressione)

Conservazione dell'energia nei fenomeni termici:
il calore fornito/sottratto finisce
in parte in variazione di energia interna (\rightarrow temperatura)
in parte in lavoro compiuto dal/sul sistema

Termodinamica

Le leggi dei gas perfetti

Si dimostra sperimentalmente che i gas rarefatti e ad alta temperatura obbediscono ad alcune leggi che sono dette leggi dei gas perfetti.

Legge di Boyle: **a t cost., $pV = \text{costante}$**

Prima legge di Gay-Lussac: **a p cost., $V_t = V_0(1 + \alpha t)$**

$$\text{con } \alpha = \beta = \frac{1}{273^\circ}$$

Seconda legge di Gay-Lussac: **a V cost., $p_t = p_0(1 + \beta t)$**

Importante implicazione:

da $V_t = V_0(1 + \alpha t) = V_0(1 + t/273)$ segue:

per $t = -273^\circ\text{C} = 0^\circ\text{K} \rightarrow V = 0!$

per $t < -273^\circ\text{C} = 0^\circ\text{K} \rightarrow V < 0!$ *ASSURDO!*

$$t = -273^\circ\text{C}$$

$$= 0^\circ\text{K}$$




zero assoluto
limite in natura

Legge di Avogadro:

per due gas diversi, a $p_1 = p_2$, $V_1 = V_2$, $t_1 = t_2$, risulta $N_1 = N_2$

Termodinamica

Equazione di stato dei gas perfetti

-  Condizioni iniziali: $p_0, V_0, 0^\circ\text{C}$ (I)
-  Trasformazione isoterma: $p', V, 0^\circ\text{C}$ (II)
-  Trasformazione Isocora: $p, V, t^\circ\text{C}$ (III)

(I) \rightarrow (II) vale la legge di Boyle: $\mathbf{p_0 V_0 = p' V} \rightarrow \mathbf{p' = p_0 V_0 / V}$

(II) \rightarrow (III) vale la seconda legge di Gay Lussac: $\mathbf{p = p'(1 + \alpha t)}$

$$\begin{aligned}\mathbf{pV} &= \mathbf{p' (1 + \alpha t) V} = \frac{\mathbf{p_0 V_0}}{\mathbf{V}} (1 + \alpha t) \mathbf{V} \\ &= \mathbf{p_0 V_0 (1 + \alpha t)} = \mathbf{p_0 V_0 \left(1 + \frac{1}{273} t \right)} \\ &= \mathbf{p_0 V_0 \left(\frac{273 + t}{273} \right)} = \frac{\mathbf{p_0 V_0}}{\mathbf{273}} (273 + t)\end{aligned}$$

$$\mathbf{T = t (^{\circ}\text{C}) + 273^{\circ}}$$



Termodinamica

$$pV = \frac{p_0 V_0}{273} (273 + t) = \frac{p_0 V_0}{T_0} T$$

$$pV = \frac{p_0 V_0}{T_0} T$$

R = costante
dei gas perfetti

Legge di Avogadro: per due gas diversi, a $p_1 = p_2$, $V_1 = V_2$, $t_1 = t_2$, risulta $N_1 = N_2$

Sperimentalmente:

condizioni normali di temperatura e pressione
($p = 1 \text{ atm}$, $t = 0^\circ\text{C}$)

una mole di gas
($n=1 \rightarrow N = N_0 = 6.022 \cdot 10^{23}$ molecole)

occupa sempre un volume $V_0 = 22.414$ litri.

Per $n = 1$ mole:

$$R = \frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22.4 \text{ l}}{273^\circ\text{K} \cdot \text{mole}} = \frac{0.082 \text{ l} \cdot \text{atm}}{^\circ\text{K} \cdot \text{mole}}$$

$$= \frac{10^5 \text{ Pa} \cdot 22.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{273^\circ\text{K} \cdot \text{mole}} = \frac{8.325 \text{ J}}{^\circ\text{K} \cdot \text{mole}}$$

*n. moli,
non molecole!*

$$pV = nRT$$

Termodinamica

Un gas alla temperatura di 0°C è contenuto in un recipiente chiuso da un pistone. Questo che ha un'area pari a 3.00 cm², esercita sul gas una pressione pari a 3.00 kPa. Se si riscalda il gas a 50°C, quale massa dobbiamo appoggiare sul pistone perché il volume del gas resti invariato.

Trasformazione a Volume costante: a V cost., $p_t = p_0(1+\alpha t)$

$$P(50^\circ\text{C}) = P(0^\circ\text{C}) + P(0^\circ\text{C}) * 50 * 1/273 = 3.549 \text{ kPa}$$

$$\Delta p = 3.549 - 3.00 = 0.549 \text{ kPa}$$

$$S = 3.00 \text{ cm}^2 = 3.00 * 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$\text{Pressione} = Mg/S = 0.549 \text{ kPa} \quad \longrightarrow \quad M = (0.549 * 10^3 * 3.00 * 10^{-4}) / 9.8 = 0.0168 \text{ kg}$$

Termodinamica

Una certa quantità di gas perfetto si trova alla pressione di 1 atm e ad una temperatura di 200 K. Facendo variare solo la temperatura e mantenendo costante la pressione, quale temperatura finale si deve raggiungere per dimezzare la densità del gas?

$$d=M/V \quad d_1=M/V_1 \quad V_1=2V$$

$$PV=nRT \quad P_1V_1=nRT_1$$

$$P=nRT/V \quad P_1=nRT_1/V_1$$

$$nRT/V=nRT_1/2V$$

$$T_1=2T=400 \text{ K}$$

Termodinamica

E' sempre possibile trasformare completamente il lavoro in calore (per esempio attrito); non è possibile ottenere la trasformazione inversa (cioè trasformare tutto il calore in lavoro) assorbendo calore ad una unica sorgente.

Un gas se riscaldato (cioè che assorba calore da una data sorgente) può espandersi contro un pistone e compiere lavoro; questa espansione però non può continuare per sempre, ad un certo punto il gas deve essere raffreddato (deve cedere una parte del calore assorbito) il volume deve diminuire in modo che il ciclo possa riprendere. Una macchina termica che produca lavoro deve funzionare in maniera ciclica.

Schema di una macchina termica che opera tra due termostati a temperature T_1 e T_2

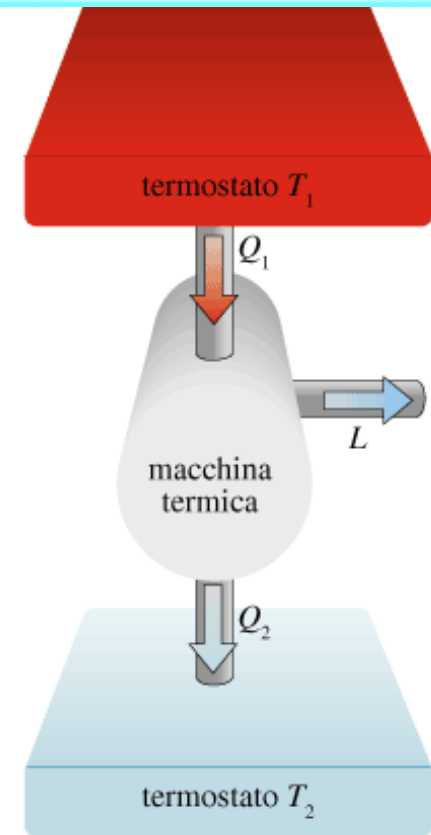


Figura 9.11

Rappresentazione schematica di una macchina termica che estrae il calore Q_1 da un termostato caldo alla temperatura T_1 , compie il lavoro L e cede il calore Q_2 ad un termostato freddo alla temperatura T_2 .

Termodinamica

Secondo principio della termodinamica (enunciato di Lord Kelvin): Non può esistere una macchina che trasformi in lavoro il calore sottratto ad un unico termostato.



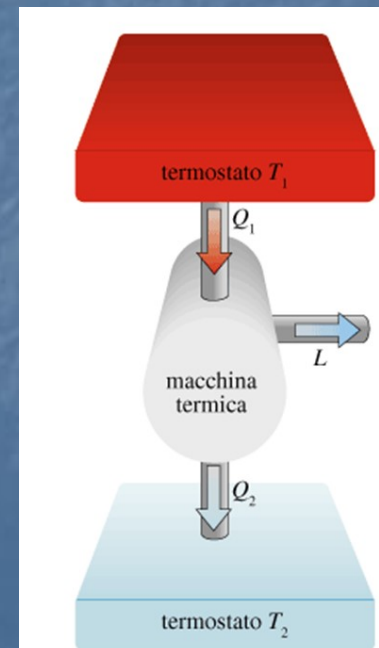
Secondo principio della termodinamica (enunciato di Clausius): Non è possibile una trasformazione in cui il calore passi spontaneamente da un corpo freddo ad un corpo più caldo senza che si compia del lavoro dall'esterno.

Rendimento di una macchina termica:

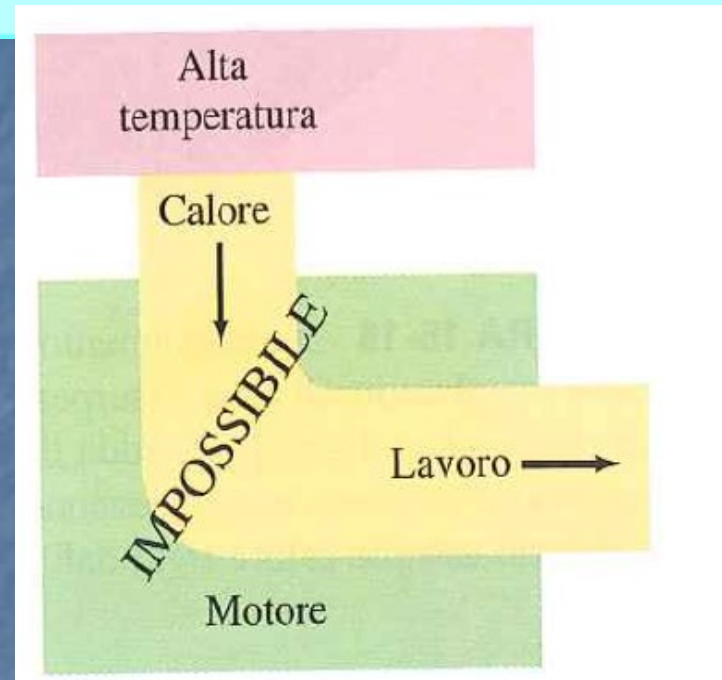
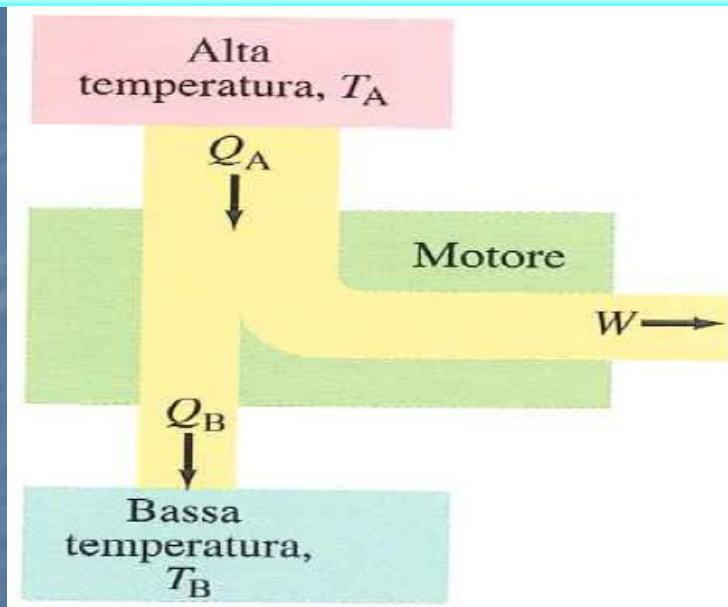
$$\eta = \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Ciclo chiuso: $\Delta U = 0$, dal primo principio $L = Q$

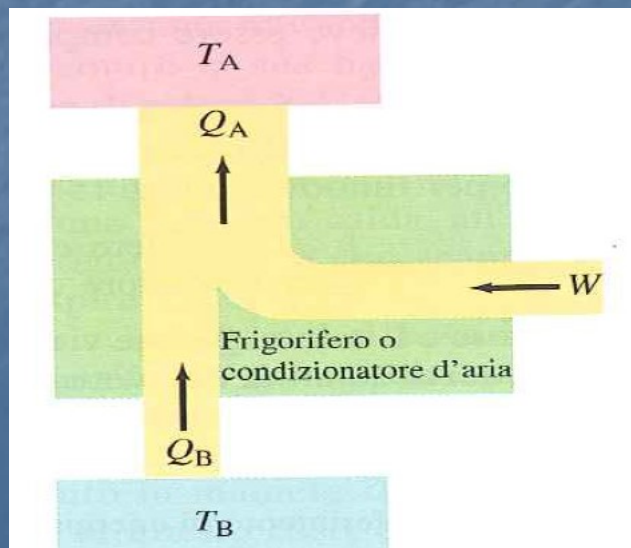
Il secondo principio nella formulazione di Kelvin impone che $Q_2 \neq 0$, quindi rendimento sempre < 1 .



Termodinamica



Macchina termica impossibile



Frigorifero (trasferisce calore dalla sorgente fredda a quella calda a spese di lavoro esterno)

Termodinamica

Si può dimostrare che il rendimento di una macchina è massimo quando la macchina opera su un ciclo composto da trasformazioni reversibili. In tal caso il rendimento è dato da:

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

Termodinamica

Classificazione di varie macchine possibili:

- 1) Macchine che trasformano energia meccanica in calore (tutta l'energia meccanica può essere trasformata in calore. Il rendimento può essere 100%. Esempio l'energia potenziale dell'acqua di una cascata può essere trasformata completamente in calore.
- 2) Macchine che trasformano calore in lavoro meccanico: sempre rendimento $< 100\%$ anche una macchina termica ideale (ciclo reversibile).
- 3) Macchine che trasformano energia meccanica o altre forme di energia in lavoro. Queste macchine possono avere un rendimento teorico del 100% anche se una parte di energia (in pratica) è sempre dissipata in calore.

Termodinamica

Entropia

$$\eta = \frac{L}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

Per una macchina termica reversibile:

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



$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

(avendo messo un segno negativo al calore ceduto)

Per una macchina termica reversibile che funzioni con un gran numero di termostati

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \dots + \frac{Q_n}{T_n} = 0$$

Il fatto che questa grandezza sia nulla su una trasformazione ciclica, vuol dire che è una funzione di stato .

Termodinamica

Quando una quantità di calore viene fornita ad un sistema con una trasformazione reversibile, la variazione di entropia del sistema vale:

$$\Delta S = S(B) - S(A) = Q/T;$$

Unità di misura nel sistema MKS: J/K

Partendo dal fatto che il rendimento di una macchina irreversibile è sempre < di quello di una macchina reversibile, si dimostra che la variazione di entropia per un sistema isolato:

$$S(B) - S(A) = 0 \rightarrow \text{trasformazione reversibile}$$

$$S(B) - S(A) > 0 \rightarrow \text{trasformazione irreversibile.}$$

In un sistema termodinamico isolato l'entropia totale aumenta o resta costante:

$$\Delta S = S_{\text{finale}} - S_{\text{iniziale}} \geq 0.$$

Enunciato del 2° Principio della
Termodinamica

Termodinamica

Esempio: Calcolare la variazione di entropia che ha luogo quando un kg di ghiaccio fonde.

$$\Delta S = S(B) - S(A) = Q/T$$

La temperatura di fusione del ghiaccio è 273 K. La temperatura rimane costante. Il calore latente di fusione del ghiaccio è 80 cal/g.

$$\Delta S = 80/273 \text{ Cal/K} > 0 \text{ perché il calore è assorbito e quindi } > 0.$$

Il passaggio tra ghiaccio e acqua corrisponde al passaggio da una struttura ordinata a una struttura enormemente più disordinata.

Questo è vero in generale: l'entropia aumenta ogni volta che si passa da un sistema più ordinato ad un sistema meno ordinato.

Il secondo principio della Termodinamica afferma quindi che le trasformazioni spontanee sono sempre quelle che tendono ad aumentare il disordine di un sistema isolato.

Termodinamica

Variazione di entropia nella fusione del ghiaccio:

ESEMPIO 15-13 **Variazione di entropia nella fusione.** Un cubetto di ghiaccio della massa di 56 g viene spostato da un frigorifero a 0°C e messo in un bicchiere di carta. Dopo qualche minuto, si è sciolta esattamente la metà della massa del cubetto, diventando acqua a 0°C. Trovate la variazione d'entropia del sistema ghiaccio/acqua.

Il calore necessario per sciogliere 28 g di ghiaccio di ghiaccio vale (m =massa del ghiaccio da fondere e L = calore latente di fusione ($L=333\text{kJ/kg}$) :

$$Q=mL=(0.028*333)=9.3 \text{ kJ}$$

$$\Delta S=Q/T=9.3\text{KJ}/273=34\text{J/K}$$

Il passaggio contrario da liquido a ghiaccio darebbe diminuzione di entropia (NON spontaneo).

Termodinamica

Meccanismi di trasmissione del calore

Convezione (avviene con trasporto di materia, fluidi)

La quantità di calore trasferita per unità di tempo, per convezione attraverso una superficie di area S è data da:

$$\frac{Q}{t} = K_{\text{conv}} S \Delta t$$

Con ΔT = differenza di temperatura e K_{conv} una costante che dipende dal fluido.

Termodinamica

Conduzione (non accompagnata da trasferimento di materia, avviene nei solidi)
Supponiamo di avere una lastra di superficie S e spessore d

$$\frac{Q}{t} = k \frac{S(T_a - T_b)}{d}$$

Q = quantità di calore che attraversa la lastra al tempo t .

Termodinamica

TABELLA 10.1 La conducibilità termica di alcune sostanze a temperatura ambiente

SOSTANZA	$K \text{ (kcal m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{°C}^{-1}\text{)}$	$K \text{ (J m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{°C}^{-1}\text{)}$
rame	$9.2 \cdot 10^{-2}$	$3.85 \cdot 10^2$
ferro e acciaio	$1.1 \cdot 10^{-3}$	4.60
ghiaccio	$5.2 \cdot 10^{-4}$	2.17
vetro	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$8.40 \cdot 10^{-1}$
acqua	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$5.85 \cdot 10^{-1}$
pelle (secca)	$0.6 \cdot 10^{-4}$	$2.51 \cdot 10^{-1}$
neve	$0.5 \cdot 10^{-4}$	$2.10 \cdot 10^{-1}$
legno	$0.3 \cdot 10^{-4}$	$1.25 \cdot 10^{-1}$
sughero	$0.1 \cdot 10^{-4}$	$0.42 \cdot 10^{-1}$
polistirolo	$9.5 \cdot 10^{-6}$	$4.00 \cdot 10^{-2}$
lana di vetro	$9.3 \cdot 10^{-6}$	$3.89 \cdot 10^{-2}$
aria	$5.5 \cdot 10^{-6}$	$2.30 \cdot 10^{-2}$

Termodinamica

Irraggiamento: atomi e molecole sono formati da cariche elettriche (in continuo movimento). Cariche elettriche accelerate sono origine di onde e.m. così come onde e.m. (luce esterna) possono essere assorbite dai corpi.

Lo scambio di energia per irraggiamento tra un corpo e l'ambiente dipende dalla differenza di temperatura tra il corpo e l'ambiente stesso. All'equilibrio termico

$$I_E = I_A$$

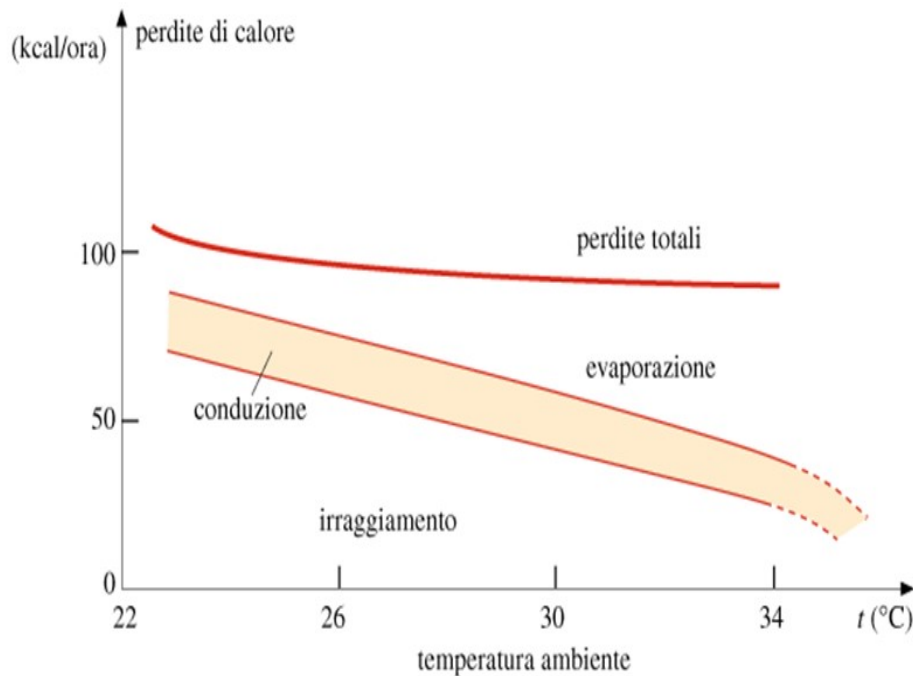
Intensità della radiazione emessa per irraggiamento = intensità della radiazione assorbita.

Se c'è invece una differenza di temperatura ΔT , si può dimostrare che

$$I = I_E - I_A = k \Delta T$$

Termodinamica

Termoregolazione degli animali a sangue caldo



Ambiente esterno caldo.

Le reazioni chimiche che avvengono nel corpo umano producono calore che deve essere dissipato.

Quando la temperatura esterna è < della temperatura del corpo abbiamo meccanismi di irraggiamento e conduzione.

Esempio a riposo, all'ombra e con t esterna circa 20°C il 60% del calore superfluo viene eliminato per irraggiamento. Quando la temperatura esterna supera i 30°C però i normali meccanismi (conduzione e irraggiamento) funzionano di meno.

Termodinamica

Ad alte temperature esterne funziona il meccanismo della evaporazione di liquido:
Il calore di evaporazione dell'acqua è di 580 cal/g alla temperatura di 37°C.

Un grammo di acqua che evapora sottrae al corpo umano 580 cal di calore.