

Vediamo ora la TERMODINAMICA. Un SISTEMA TERMODINAMICO è un sistema continuo in quiete (per esempio un volume di gas).



UNIVERSO = SISTEMA + AMBIENTE

In particolare:

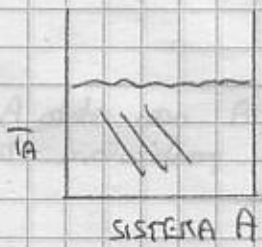
- 1) SISTEMA APERTO → tra sistema e ambiente avvengono scambi di energia e materia.
- 2) SISTEMA CHIUSO → si hanno solo scambi di energia tra il sistema e l'ambiente.
- 3) SISTEMA ISOLATO → non si hanno né scambi di energia né scambi di materia.

Li studieremo solo di sistemi chiusi. Useremo VARIABILI TERMODINAMICHE come il volume, la pressione, la temperatura. Uno stato termodinamico è in equilibrio quando le variabili termodinamiche sono costanti nel tempo. Tali variabili sono dette VARIABILI DI STATO.



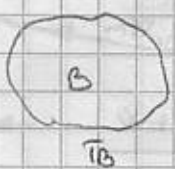
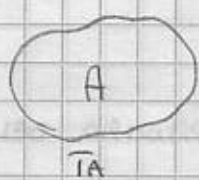
SA, SB due stati di equilibrio del sistema.

L'evoluzione del sistema dallo stato SA allo stato SB viene detta TRASFORMAZIONE TERMODINAMICA. Durante una trasformazione il sistema scambia energia con l'ambiente. Qui, il tempo è una variabile che non compare esplicitamente.



$T_A = T_B \rightarrow$ EQUILIBRIO TERMICO.

Vali il PRINCIPIO DELL'EQUILIBRIO TERMICO:

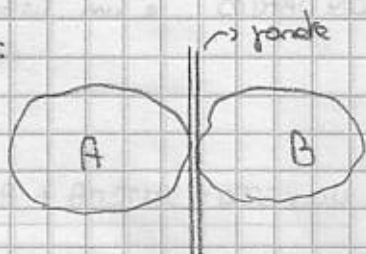


$T_A = T_B$ e $T_B = T_C \Rightarrow T_A = T_C \rightarrow$ vale cioè la proprietà transitiva.

Mettendo due sistemi in contatto tramite una parete si può raggiungere l'equilibrio termico. In particolare:

44

All'inizio $T_A > T_B$:



Se $T_A = T_B \Rightarrow$ PARETE DIATERMICA.

Adesso si ha una parete ADIABATICA. Le scale termometriche più utilizzate sono:

- $t^{\circ}(C) = T(K) - 273,15 \rightarrow$ da Kelvin a Celsius
- $t^{\circ}(F) = \frac{9}{5}(T^{\circ}(C) + 32) \rightarrow$ da Celsius a Fahrenheit
- $t^{\circ}(C) = \frac{5}{9}(T^{\circ}(F) - 32) \rightarrow$ da Fahrenheit a Celsius

ESPERIMENTO DI JOULE:

NB: Se proiettile ruotando muove acqua e la riscalda.



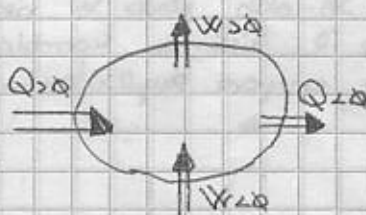
Tale esperimento mostra che in un sistema adiabatico il lavoro non dipende dal tipo di trasformazione.

Quindi:

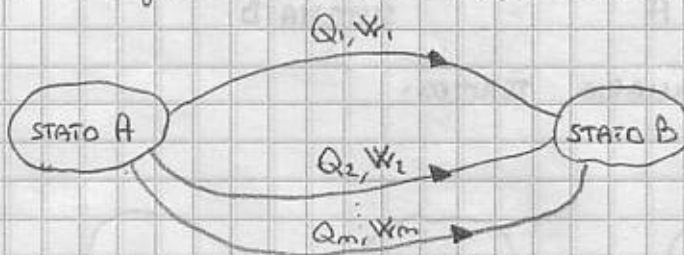
$$W_{ad} = -\Delta U = U_{in} - U_{fin}$$

U dipende solo dalle coordinate termodinamiche.

U viene detta ENERGIA INTERNA DEL SISTEMA. Si ricordi che per convenzione:



Se un sistema compie una trasformazione dallo stato A allo stato B scambiando calore e lavoro con l'ambiente Q e W dipendono dalla particolare trasformazione mentre Q-W risulta indipendente dalla trasformazione.



$$Q_1 - W_1 = Q_2 - W_2 = \dots = Q_m - W_m$$

$$\Delta U = U_B - U_A \Rightarrow \Delta U = Q - W, \quad Q = \Delta U + W \Rightarrow \text{PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA.}$$

Il primo principio della termodinamica costituisce un bilancio energetico di una trasformazione termodinamica. Lavoro e calore sono forme di scambio di calore. Se la trasformazione è ciclica, si ha:

$$\Delta U = 0 \Rightarrow Q = W$$

NB: MACCHINA TERMICA $\Rightarrow \begin{cases} Q > 0 \\ W > 0 \end{cases}$

In particolare:

$$dQ = dU + dW \Rightarrow dU = dQ - dW \Rightarrow \Delta U = \int_A^B dU = U_B - U_A$$

Analogamente:

$$Q_{AB} = \int_A^B dQ$$

$$W_{AB} = \int_A^B dW$$

$$NB: \int_A^B dQ = Q_B - Q_A \Rightarrow \text{ERRATO}$$

$$\int_A^B dW = W_B - W_A \Rightarrow \text{ERRATO}$$

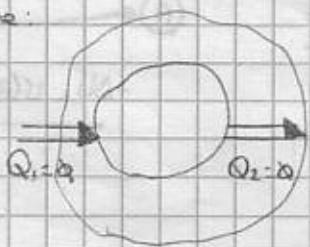
Q, W non sono differenziali esatti.

L'unità di misura di U, Q, W è il joule.

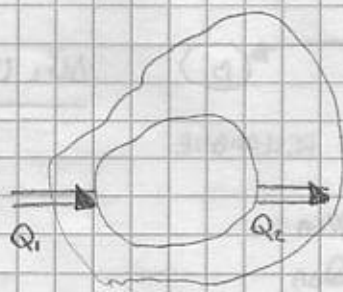
Si noti che ΔU è funzione dello stato e quindi non dipende dalla particolare trasformazione. Si chiama TRASFORMAZIONE ADIABATICA una qualsiasi trasformazione dove

$$Q = 0$$

In particolare:



PARETE ADIABATICA



PARETE DIATERMICA

Di solito con le termine trasformazione adiabatica si intende una trasformazione rapida. Si ricordi che:

TRASFORMAZIONE



dove A, B, C sono STATI INTERMEDI. Essi possono essere

$(T = \text{cost})$

- 1) DI EQUILIBRIO $\rightarrow$ Es: gas che si espande in un recipiente in acqua.
- 2) DI NON EQUILIBRIO $\rightarrow$ Es: due corpi in contatto tra loro per il raggiungimento dell'equilibrio termico, oppure transizione di gas tra un recipiente e l'altro.

Quindi se si vuole una trasformazione che passi per stati di equilibrio bisogna avere piccole variazioni delle condizioni termodinamiche.

TRASFORMAZIONE QUASI-STATICA $\Rightarrow$ ci si discosta di poco dallo stato di equilibrio e una volta ritornati allo stato di equilibrio si fa un'altra variazione di stato $\Rightarrow$ trasformazione reversibile.

(46)

Quindi:

TRASFORMAZIONI

REVERSIBILI

IRREVERSIBILI

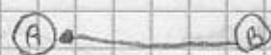
Arrivano in stati
di equilibrio e in
assenza di forze dissipative
(Es: ATTRITO)

Arrivano in stati di non equilibrio e/o con
forze dissipative.

Si noti che:



$$\Delta U = U(B) - U(A)$$



$$-\Delta U = U(A) - U(B)$$

Si noti inoltre che:

$$\begin{cases} W_{AB} = -W_{BA} \\ Q_{AB} = -Q_{BA} \end{cases}$$

Consideriamo:

 T_e = TEMPERATURA DI EQUILIBRIO.

$$T_A > T_B \quad \text{e} \quad T_A > T_e \Rightarrow T_e > T_B$$

Si noti che non c'è scambio di calore e di lavoro, ma ΔU_A e ΔU_B cambiano.
Siccome:

$$Q - W = \Delta U \quad \text{e} \quad Q = W = 0 \Rightarrow \Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B = 0 \Rightarrow \Delta U_A = -\Delta U_B$$

Quindi:

$$Q_A = -Q_B$$

Esiste una proporzionalità tra Q , m , Δt . Quindi:

$$Q = mc(T_{fin} - T_{in})$$

c = CALORE SPECIFICO, dipende dal materiale di cui è costituito il corpo in funzione della temperatura.

NB: Il calore è una grandezza ESTENSIVA (come il volume e la massa) perché dipende dalla quantità di materia. Il calore specifico invece è una grandezza INTENSIVA (Es: densità) perché non dipende dalla quantità di materia.

Si definisce CAPACITÀ TERMICA:

$$C = mc$$

In termini infinitesimali:

$$dQ = mc dT \Rightarrow c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}$$

Quindi:

$$Q_A = -Q_B \Rightarrow m_A c_A (T_e - T_A) = -m_B c_B (T_e - T_B)$$

Siccome: $Q = mc(T_2 - T_1) \Rightarrow Q = \int dQ = \int_{T_1}^{T_2} m c(T) dT = m \int_{T_1}^{T_2} c(T) dT$

Tutta questa roba per i liquidi

come vedremo per i gas la cosa si complica. Per quanto riguarda le calore scambiato da un certo numero di moli si ha:

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \rightarrow \text{CALORE SPECIFICO MOLARE}$$

dove m = numero di moli. Quindi: $c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT} \Rightarrow dQ = c \cdot m \cdot dT$

Integriamo:

$$\int dQ = \int_{T_1}^{T_2} m c(T) dT = m \int_{T_1}^{T_2} c(T) dT$$

$$Q = m \cdot c \cdot (T_2 - T_1)$$

$\rightarrow$ COSTANTE DI AVOGADRO

NB: Una mole di sostanza contiene $N_A = 6,022 \times 10^{23}$ unità elementari. Si ricordi che:

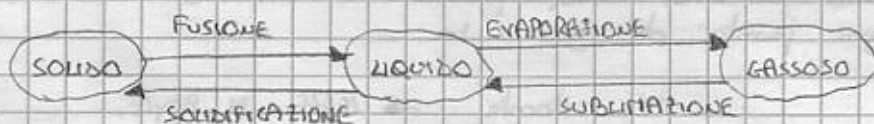
$$dU = dQ - dW \quad \text{se } dW = p \Rightarrow dU = dQ \Rightarrow dU = c \cdot m \cdot dT$$

oppure:

$$c = \frac{1}{m} \frac{dU}{dT}$$

$$c = \frac{1}{m} \frac{dU}{dT}$$

Si chiamano PROCESSI ISOTERMICI quei processi dove la temperatura è costante. Si ricordi che U dipende esclusivamente dalla temperatura. Una classe di processi isotermini sono i CAMBIAMENTI DI FASE.

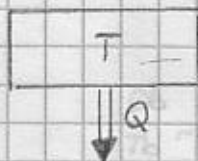


I cambiamenti di fase sono accompagnati da scambi di calore, che per unità di massa, sono dette CALORI LATENTI (L).

Quindi:

$$Q = mL$$

Chiamiamo SORGENTE DI CALORE una macchina che ha capacità termica infinita e cioè può scambiare calore restando a temperatura costante.



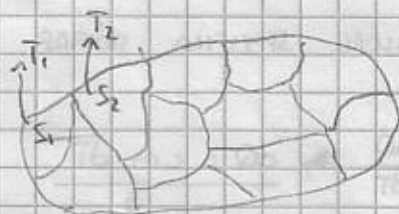
Lo scambio di calore fra corpi può avvenire in tre modi:

1) CONVEZIONE

2) CONDUZIONE

3) IRRAGGIAMENTO TERMICO

Consideriamo:



$S_1, \dots, S_m$ sono superfici isoterme.

La legge di Fourier dice che il calore che passa attraverso ds in un tempo dt è:

$$dQ = -k \frac{dT}{dn} ds dt$$

k = CONDUZIONE TERMICA.

I metalli sono buoni conduttori termici mentre i gas e i dielettrici sono cattivi conduttori termici. La convezione invece agisce e l'equilibrio statico dei fluidi. Infine consideriamo un sistema che emette energia sotto forma di onde elettromagnetiche. Sia

$$\varepsilon = \delta e T^4$$

con ε = POTERE EMISSIVO DEL CORPO.

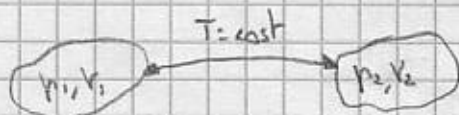
$$\delta = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ J/m}^2 \text{ s K}^4$$

e = EMISSIVITA'.

Un'applicazione di quanto visto risiede nei GAS IDEALI. Si abbia un gas in equilibrio termodinamico ad una certa pressione e un certo volume e temperatura. Se T = costante, in ogni punto del gas si ha:

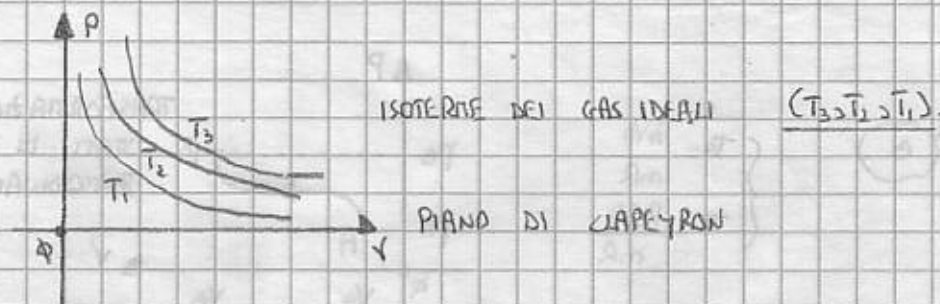
$$PV = \text{costante} \rightarrow \text{LEGGE DI BOYLE.}$$

Cioè la pressione è inversamente proporzionale al volume.



$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

TRASFORMAZIONE ISOTERMA.



Se, durante una trasformazione $p = \text{costante}$, si ha una TRASFORMAZIONE ISOBARA.

$$V = V_0 (1 + \alpha \Delta T) \rightarrow \text{LEGGE DI VOLTA - GAY LUSSAC}$$

α = COEFFICIENTE DI DILATAZIONE TERMICA.

In breve se volume varia linearmente con la temperatura. Se si mantiene V costante durante una trasformazione si ha una TRASFORMAZIONE ISOCORA.

$$p = p_0 (1 + \beta \Delta T) \rightarrow \text{pressione risulta funzione lineare della temperatura.}$$

Simboli etc:

$$\alpha = \beta = \frac{1}{273,15} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

LEGGE DI AVOGADRO: Uguali volumi di gas diversi con la stessa T e P contengono lo stesso numero di molecole.

Questa legge vale per i gas ideali. Sia:

M = Massa del gas

m = massa di una singola molecola di gas

$\Downarrow$

$$N = \frac{M}{m} = \text{numero di molecole.}$$

Però:

$$N = N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \rightarrow \text{NUMERO DI AVOGADRO (Molecole / Mol)}$$

Una MOLE è la quantità di materia che contiene tante entità elementari quanti sono gli atomi contenuti in $0,012 \text{ kg}$ di ^{12}C . Inoltre si ha:

$$PV = nRT \rightarrow \text{EQUAZIONE DEI GAS IDEALI}$$

Ricordandosi che:

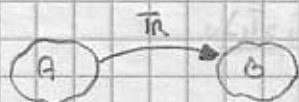
$$n = \frac{N}{N_A} \Rightarrow PV = \frac{N}{N_A} RT = N k_B T \quad \text{dove} \quad k_B = \frac{R}{N_A} = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

$\hookrightarrow$ COSTANTE DI BOLZMANN

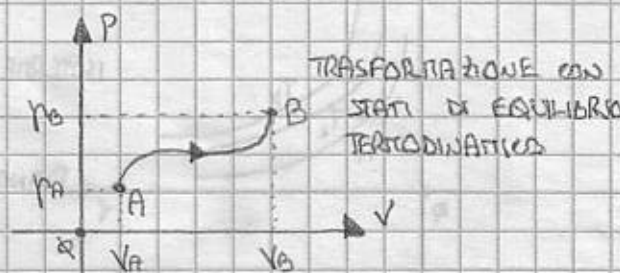
$$\text{Siccome } p = \frac{F}{A} \Rightarrow \frac{pM}{p} = N k_B T \Rightarrow \frac{p}{p} = \frac{RT}{A} \quad \text{dove: } M = Am \quad \text{con } A = \text{MASSA MOLECOLARE.}$$

54

Consideriamo:



$$\begin{cases} T_A = \frac{P_A V_A}{nR} \\ T_B = \frac{P_B V_B}{nR} \end{cases}$$



TRASFORMAZIONE CON STATI DI NON EQUILIBRIO

Quando un gas viene espanso o compresso avviene uno scambio di lavoro. Quindi:

$$dW = P dV$$

Per la precedente trasformazione si ha:

$$W = \int_A^B P(V) dV \rightarrow \text{utile se si conosce } P(V) \text{ cioè se la trasformazione è reversibile o è molto la pressione esterna.}$$

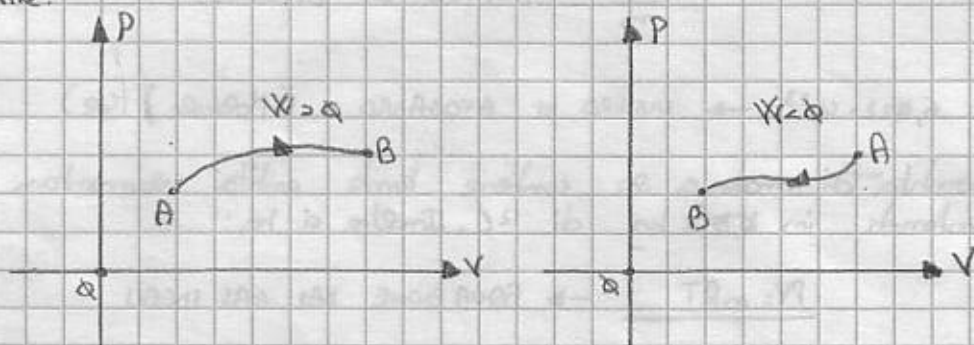
In particolare se $P = \text{costante}$, si ha:

$$W = P \int_A^B dV = P(V_B - V_A)$$

In particolare se la trasformazione è isocora, $dV = 0 \Rightarrow$ il lavoro è sempre nullo. Inoltre, se:

- $V_B > V_A \Rightarrow W > 0 \rightarrow$ il gas compie lavoro sull'ambiente
- $V_B = V_A \Rightarrow W = 0$
- $V_B < V_A \Rightarrow W < 0 \rightarrow$ il gas subisce lavoro dall'ambiente.

Graficamente:



Si noti che $\begin{cases} W_{AB} = -W_{BA} \\ Q_{AB} = -Q_{BA} \end{cases} \rightarrow$ se le trasformazioni sono reversibili.

Ricordare che:

$$Q = mc(T_f - T_i) \Rightarrow \begin{cases} dQ = m c dT \rightarrow \text{TRASFORMAZIONI ISOLARE} \\ dQ = m c_p dT \rightarrow \text{TRASFORMAZIONI ISOBARE} \end{cases}$$



$$\begin{cases} c_v = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_v \rightarrow \text{CALORE SPECIFICO MOLARE A VOLUME COSTANTE} \\ c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p \rightarrow \text{CALORE SPECIFICO MOLARE A PRESSIONE COSTANTE} \end{cases} \quad \left(\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right)$$

Se $c_v = c_p = \text{cost} \Rightarrow$ $\begin{cases} Q_v = m c_v \Delta T \\ Q_p = m c_p \Delta T \end{cases}$ altrimenti: $\begin{cases} Q_v = m \int_{T_A}^{T_B} c_v dT \\ Q_p = m \int_{T_A}^{T_B} c_p dT \end{cases}$

Infatti:

$$dQ_v = m c_v dT \Rightarrow \int dQ_v = \int_{T_A}^{T_B} m c_v dT \Rightarrow Q_v = m \int_{T_A}^{T_B} c_v dT$$

Analogamente:

$$dQ_p = m c_p dT \Rightarrow \int dQ_p = \int_{T_A}^{T_B} m c_p dT \Rightarrow Q_p = m \int_{T_A}^{T_B} c_p dT$$

In un gas ideale $c_p = c_v$. Si noti che nell'espansione libera di un gas ideale, l'energia interna non varia.

$$\Delta U = Q - W = 0$$

Questo risultato è valido solo per i gas ideali. Consideriamo:



Infatti si ricordi che in una generica trasformazione U dipende da T . Per quanto riguarda la trasformazione AC isocora, si ha:

$$V = \text{cost} \Rightarrow W = 0 \Rightarrow \Delta U = Q - W = Q$$

Quindi:

$$\begin{cases} \Delta U = U_B - U_A = m c_v (T_B - T_A) = m c_v \Delta T \\ \Delta U = U_B - U_A = m \int_{T_A}^{T_B} c_v dT \end{cases}$$

$$\text{NB: } dU = dQ = m c_v dT$$

$$\downarrow \\ c_v = \frac{1}{m} \frac{dU}{dT}$$

Siccome l'energia interna è funzione soltanto della temperatura, allora anche c_v dipende solo dalla temperatura.

Quindi:

$$\begin{aligned} dQ &= m c_v dT + dW \Rightarrow Q = \int_{T_A}^{T_B} m c_v dT + dW = m \int_{T_A}^{T_B} c_v dT + dW = \\ &= m \int_{T_A}^{T_B} c_v dT + W = m c_v \int_{T_A}^{T_B} dT + W \end{aligned}$$

Considerando:

$$Q = m c_v \Delta T + W \quad \text{se } c_v = \text{cost.}$$