

Cenni sul Terzo Principio della Termodinamica:

• Enunciato di Nernst-Simon:

La variazione di entropia associata ad una trasformazione reversibile di un sistema tende a zero al tendere a zero della Temperatura Termodinamica assoluta.

→ la base Teorica moderna richiede una formulazione statistico-quantistica dell'entropia

→ Dal III principio segue il fatto che i calori specifici devono tendere a zero al tendere al zero della Temperatura, (così come il coefficiente di dilatazione Termica di ogni sostanza):

$$c_x = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_x = \frac{T}{m} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_x$$

↓
grandezza che si mantiene costante

per $T \rightarrow 0$, $\ln T \rightarrow -\infty$ e dS , per il III principio tende a zero.
Pertanto anche $c_x \rightarrow 0$ per $T \rightarrow 0$.

Nota:

La stessa considerazione poteva essere fatta partendo dal fatto che $c_x \rightarrow 0$ al tendere di $T \rightarrow 0$, dato che

$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_x = c_x$, quindi per $c_x \rightarrow 0$ è sempre più difficile

lo scambio di calore.

→ Conseguenza del III principio immette e' e' impossibilita' di raggiungere lo zero assoluto:

Per $T \rightarrow 0$ la variazione di entropia associata ad una Trasformazione ISOTERMA REVERSIBILE tende a zero, e quindi: Tende a zero il prodotto $T\Delta S = Q$, ovvero il calore scambiato. Ovvero piu' ci avviciniamo allo zero assoluto piu' diventa difficile sottrarre calore da un corpo.



E' impossibile effettuare un numero finito di Trasformazioni termodinamiche che porti un sistema allo zero assoluto.

↳ Enunciato alternativo ed equivalente del III principio

• Terzo principio e meccanica statistica

A partire dal III principio si ipotizza che l'entropia di un sistema (e non solo la variazione) Tende a zero per $T \rightarrow 0$, da cui:

$$S_A = \int_0^{T_A} \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{REV}}$$

entropia di un generico stato A

e $S = k_B \ln N$ ← N.B. post a zero la costante



ovvero per $T \rightarrow 0 \Rightarrow S \rightarrow 0$ e quindi $N=1$



Allo zero assoluto esiste un solo stato dinamico possibile ($N=1$) ovvero 1 solo modo in cui possono distribuirsi le molecole/atom

→ Sperimentalmente si osserva che l'ipotesi $S_{T=0} = 0$ è valida per quei sistemi che sono in grado di raggiungere uno stato di equilibrio Termodinamico interno a bassissima Temperatura (in genere solidi cristallini), "perfetti"

Esistono però dei sistemi, e.g. vetro di silice ed alcuni solidi molecolari (N_2, H_2, CO_2), che presentano un valore dell'entropia diverso da zero anche per $T=0$.

Questo perché o il sistema ^{abassissima T} rimane "bloccato" in una configurazione non di minima energia (e.g. nei solidi molecolari) e perché lo stato di minima energia non è univoco (e.g. sostanze amorfe).

↳ allineamento delle molecole rimane casuale

↳ tempo impiegato a formare cristalli è lentissimo

•• III principio (Enunciato II)

Il Terzo principio è in realtà un Teorema che discende dal secondo principio della Termodinamica (in realtà dibattuto).

Abbiamo visto che la Temperatura Termodinamica assoluta è definita come:

$$T = T_{pt} \frac{Q}{Q_{pt}} \Rightarrow \text{Quindi } T=0 \text{ per } Q=0$$

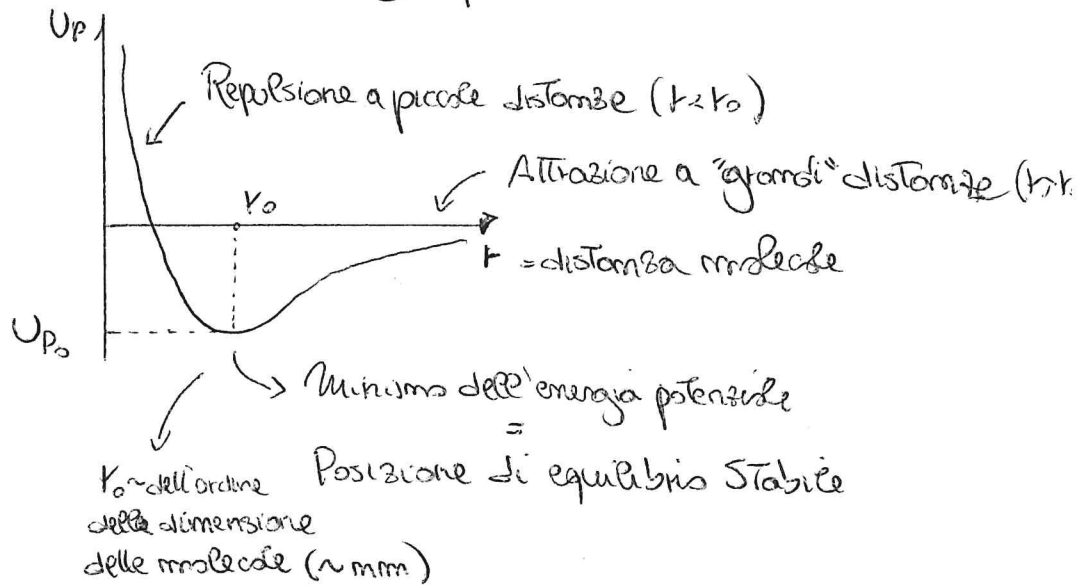
Inoltre per una macchina reale abbiamo dal II principio:

$$0 \leq \eta_{cu} = 1 - \frac{|Q_c|}{Q_a} < 1 \Rightarrow \frac{|Q_c|}{Q_a} > 0 \quad \epsilon = \frac{Q_c}{|W|}$$

Facendo funzionare la macchina come frigorifero per raffreddare un corpo non avrò mai che il calore assorbito $|Q_c| = 0$, ovvero non potrò raggiungere $T=0$ con un numero finito di trasformazioni.

Nota:

Per 2 molecole c'è un minimo dell'energia potenziale e' qualitativamente:



Espansione Adiabatica

• Esperienza di Joule-Thomson: (1852)

Utilizzata per calcolare variazioni di energia interna di un gas reale tramite espansione adiabatica del gas:

• Tramite 2 pistoni si mantiene una differenza di pressione tra i due scomparti, ed il gas fluisce tramite il setto poroso



• il gas contenuto tutto nello scomparto a sx di volume V_1 , passa tutto a dx (di volume V_2).

• la pressione nei 2 recipienti rimane costante a P_1 & P_2 durante l'espansione

$$Q = 0 \Rightarrow \Delta U = -W \Rightarrow U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2 \Rightarrow U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2 \Rightarrow H = \text{cost}$$

entalpia

• Si osserva, al contrario che per un gas ideale, che la temperatura del gas nei 2 recipienti è diversa $T_1 \neq T_2$. In genere si trova $T_2 < T_1$ (per idrogeno ed elio invece $T_1 < T_2$) \hookrightarrow effetto Joule-Thomson nei fluidi.

\Rightarrow l'esperimento dimostra che l'energia interna di un gas reale non dipende solo da T ma anche dal volume

(*) Per farlo possiamo racchiudere un gas omogeneo e puro in un cilindro munito di pistone (per variarne il volume) a contatto con un termostato che lo mantiene alla temperatura desiderata. Si procede dunque variando il volume e misurando la pressione.

Nota: Si definisce gas una sostanza che si trova ad una temperatura maggiore della temperatura critica, ovvero il gas non è liquefacibile per compressione.

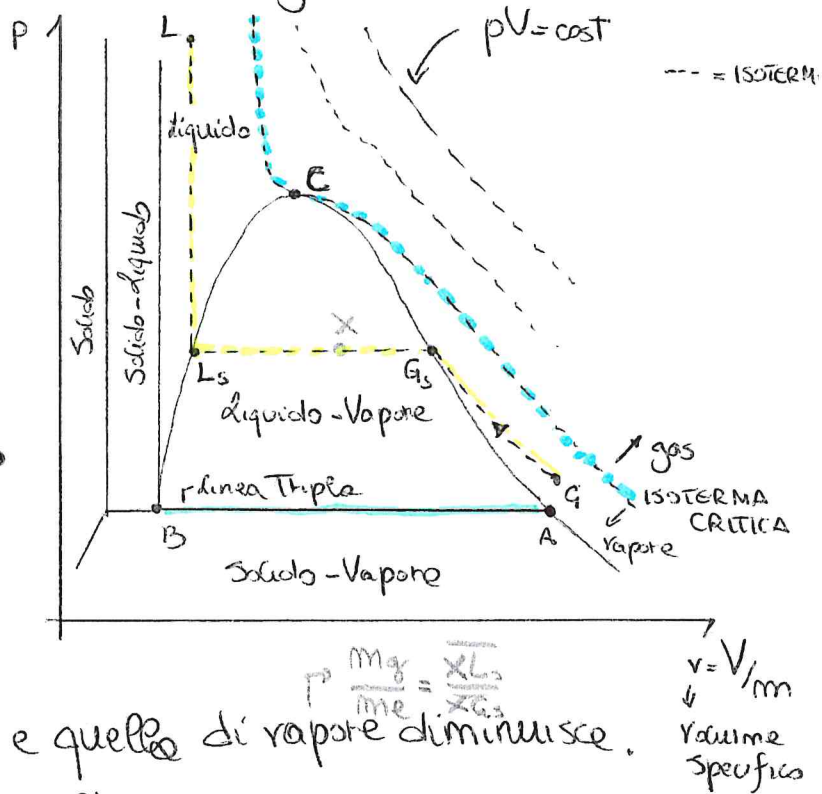
Diagramma pV per un gas Reale:

L'equazione di stato $pV = nRT$ non rimane valida per i gas reali a causa delle interazioni molecolari. La deviazione è tanto più evidente abbassando la temperatura vicino alla temperatura a cui avviene il cambiamento di fase gas-liquido oppure alzando la pressione raggiungendo la condizione di gas denso.

• Studiamo le Trasformazioni Isoterme di un gas reale (*)

■:

- Partendo da G (sostanza allo stato gassoso, più esattamente vapore) riducendo il volume a T costante si arriva a G_s , lo stato di vapore saturo.
- Continuando a comprimere il gas vapore condensa, seguendo una ISOBARA, fino allo stato L_s di liquido saturo. Nel tratto $G_s L_s$, ISOBARO & ISOTERMO, la massa di liquido aumenta e quella di vapore diminuisce.
- Comprimendo ancora la sostanza, l'isoterma diventa praticamente verticale, segno dell'incomprimibilità dei liquidi.



⇒ la pressione costante che caratterizza il cambiamento di fase ad una data temperatura si chiama tensione di vapore saturo, ed obbedisce alla relazione:

$$p = A e^{-B/T}$$

con A & B parametri debolmente dipendenti dalla temperatura

→ Si noti che al crescere della Temperatura dell'ISOTERMA il tratto $\overline{qsl_s}$ si riduce fino a diventare un punto in C. L'ISOTERMA passante per C, e che in C ha un flesso a T_g orizzontale, si chiama ISOTERMA CRITICA, ed è p.to C punto CRITICO, identificato dalle coordinate T_c , p_c e v_c

PUNTO CRITICO: punto di massima pressione e Temperatura in cui si ha equilibrio tra liquido e vapore.

T_c è la massima Temperatura alla quale possiamo avere la fase liquida: a dx della isoterma critica, indipendentemente dalla pressione, la sostanza resta sempre nella fase gassosa.

• A $T \gg T_c$ le isoterme approssimano $pV = \text{cost}$

• Al di sopra di C, lungo la ISOTERMA CRITICA, coesistono la fase liquida e gassosa, ed è nullo il calore latente di evaporazione

→ ZONA di CONDENSAZIONE: delimitata dalle curve \overline{CA} (curva di saturazione^{del vapore}), \overline{CB} (curva di saturazione del liquido), \overline{AB} (linea Tripla) isoterma ed isobara

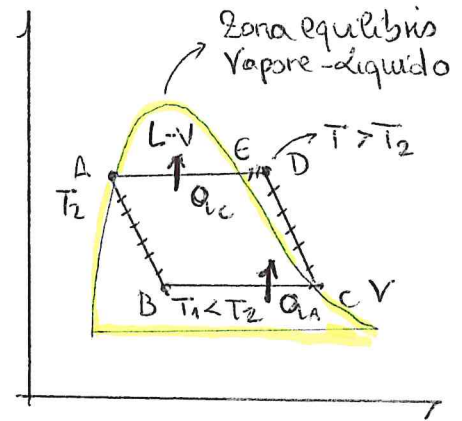
→ lungo la linea Tripla coesistono tutte e 3 le fasi della sostanza. I valori di p e T che caratterizzano la linea Tripla sono detti p e T Tripli, ed individuano il PUNTO TRIPLO della sostanza.

→ Al di sotto della linea Tripla si trovano stati di equilibrio solido-vapore. Una isoterma in questa zona avviene la SUBLIMAZIONE

Cicli frigoriferi Reali:

→ Un ciclo frigo che usa come sostanza un fluido reale segue la trasformazione mostrata in figura.

Vediamo le varie trasformazioni che compiono il ciclo:



\overline{AB} : In A il fluido è nello stato di liquido saturo alla temperatura T_2 . La trasformazione irreversibile da A a B è un'espansione di Joule-Thomson in cui il fluido si raffredda da T_2 a T_1 . In B coesistono le fasi liquido-vapore.

\overline{BC} : Il fluido segue una isoterma a T_1 evaporando lungo la trasformazione fino a raggiungere la fase di vapore saturo in C. Il fluido assorbe calore dalla sorgente fredda con cui è a contatto.

\overline{CD} : Comprimiamo il fluido adiabaticamente fino a D, che ha la stessa pressione di A, ma T superiore, rimanendo vapore.

\overline{DA} : Trasformazione ISOBARA, a contatto termico con la sorgente calda a T_2 . Nel tratto \overline{DE} la temperatura del vapore diminuisce fino a T_2 ; poi, \overline{EA} , la trasformazione diventa anche ISOTERMA, e il vapore condensa, cedendo calore alla sorgente calda.

⇒ Gli scambi di calore avvengono durante i cambiamenti di fase.

Equazione di Van der Waals:

→ È un'equazione di stato semiempirica che permette di descrivere ragionevolmente bene il comportamento di un gas reale in prossimità della Transizione ~~vapori~~ gas-liquido;

$$\left(p + a \frac{m^2}{V^2}\right)(V - mb) = mRT$$

→ Cerchiamo di derivarla partendo dall'eq. ne dei gas perfetti $pV = mRT$. Avevamo visto che la forza ^{tra molecole} repulsiva cresce rapidamente al decrescere della distanza (per $r < r_0$) e ^{diviene} debolmente attrattiva e decrescente al crescere delle distanze (per $r > r_0$).

Il rapido aumento della forza repulsiva fa sì che le molecole possano essere approssimate a sfere rigide di raggio $r_0 \Rightarrow$ il volume del fluido non può quindi ridursi sotto il volume occupato dalle molecole:

$$V_m = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \cdot N = \tilde{b} \quad \begin{array}{l} \rightarrow \# \text{ di molecole} \\ \text{Covolume} \rightarrow \text{Volume effettivo occupato dalle molecole} \end{array}$$

→ Una prima correzione consiste nel ridurre il volume disponibile al fluido:

$$p = \frac{mRT}{V - \tilde{b}}$$

→ Divero le forze attrattive tendono a mantenere insieme le molecole a coppie o gruppi.

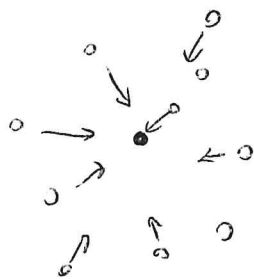
Ogni tendenza all'aggregazione riduce il numero effettivo di molecole indipendenti del gas, e quindi la frequenza di collisioni con le pareti (cioè la pressione)

Van der Waals ipotizzò che questo effetto, dato che dipende dalle coppie di molecole, fosse proporzionale al quadrato del numero di molecole per unità di volume

→ Si nota che per $V \rightarrow b \Rightarrow p \rightarrow \infty$ come da evidenza sperimentale \hookrightarrow Incomprimibile

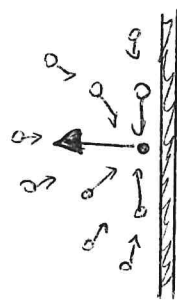
~> Dobbiamo ora tener conto dell'attrazione tra le molecole; a questo scopo definiamo un raggio effettivo entro cui la forza attrattiva non è trascurabile dell'ordine $10r_0$ (Raggio d'azione molecolare r_a). La forza d'attrazione risultante sarà:

• Molecola lontana dalle pareti



⇓
Risultante delle forze è nulla

• Molecola vicina ad una parete



⇓
Risultante delle forze verso l'interno

Le molecole vicine alla parete percepiscono una forza netta verso l'interno, proporzionale al numero di molecole che la circondano, che fa diminuire la pressione esercitata sulla parete.

D'altra parte la pressione è proporzionale al numero di molecole che urtano la parete ($p = \frac{Nm}{V} \frac{\bar{v}^2}{3}$)

→ Come risultato la pressione nelle vicinanze della parete è minore di quella in tutto il resto del volume di una quantità proporzionale al quadrato della densità
→ ovvero l'inverso del quadrato del volume

(*) Nota che ~~per~~ per misurare la pressione devo utilizzare uno strumento che subirà la stessa riduzione di pressione che si ha sulle pareti del recipiente, quindi non conta dove esattamente misuriamo la pressione, questa sarà sempre minore della pressione ~~misurata~~ nel volume di fluido.

→ quindi la pressione misurata^(*), p , è sempre più piccola di quella nel volume del fluido, p' , di un fattore \tilde{a}/V^2 ; quindi riscriviamo la nostra equazione come:

$$p + \frac{\tilde{a}}{V^2} = \frac{mRT}{V - \tilde{b}}$$

ovvero riscrivendo le costanti per unità di mole

$$\tilde{a} = \frac{a}{m} \quad \tilde{b} = \frac{b}{m}$$

$$\left(p + a \frac{m^2}{V^2} \right) (V - mb) = mRT \quad \text{c.v.d.}$$

Le costanti a & b dipendono dal fluido e dalla sua quantità, e vengono determinate sperimentalmente.

Se il gas è molto rarefatto a e $b \rightarrow 0$, e riscriviamo la legge dei gas perfetti.

- L'equazione di Van der Waals riproduce correttamente le isoterme ~~per tutte~~ misurate sperimentalmente per $T > T_c$ e $p < p_c$. Per $T < T_c$ è accorato e ancora buono escludendo la regione di coesistenza liquido-vapore.

