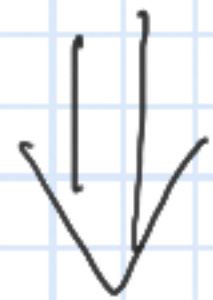


Cenni sul terzo principio della termodinamica:

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

$$\Delta S \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$



Il calore specifico di ogni sostanza tende a 0 al tendere a 0 della temperatura termodinamica assoluta

$$c_x = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_x = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x = \left(\frac{\partial s}{\partial \ln T} \right)_{T \rightarrow 0} \xrightarrow{S/m} 0$$

Quantità costante

$$\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x} \rightarrow \frac{x}{dx} = \frac{1}{d \ln x}$$

Cenni sul terzo principio della termodinamica:

$$\boxed{T \rightarrow 0 \quad \Delta S \rightarrow 0} \rightarrow T \Delta S = Q \rightarrow 0$$

È impossibile effettuare un numero finito di trasformazioni termodinamiche che porti un sistema allo zero assoluto

↳ Equivalente al III p. della Termodinamica

Terzo Principio e Meccanica Statistica:

$$S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{Rev}} \Rightarrow S_B = S_A + \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{Rev}}$$

$$S_{T=0} \approx S_A = 0 \Rightarrow S_B = \int_{T=0}^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{Rev}}$$

$$S = k_B \ln N + \text{cost}$$

$$\text{Se } S \rightarrow 0 \text{ per } T \rightarrow 0 \Rightarrow k_B \ln N \rightarrow 0 \quad N \rightarrow 1$$

Relazione tra II & III principio della Termodinamica

$$T = T_{pt} \frac{Q}{Q_{pt}} \Rightarrow \left. \frac{Q}{Q_{pt}} \right| = 0$$

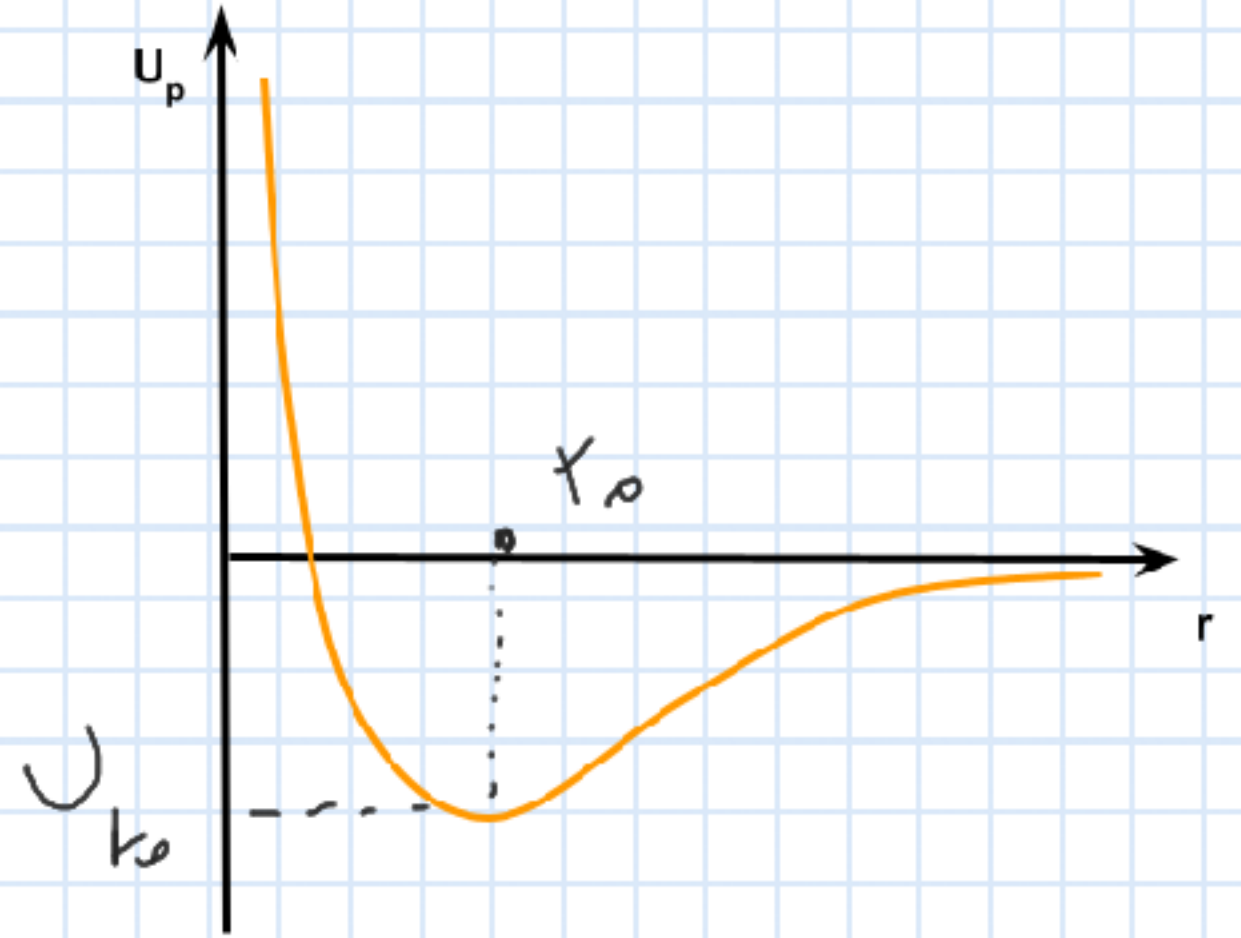
$$\eta_{cm} < 1 \Rightarrow$$

$$\eta_{cm} = 1 - \frac{Q_{ct}}{Q_{\Delta}} < 1$$

Cenni sui gas reali:

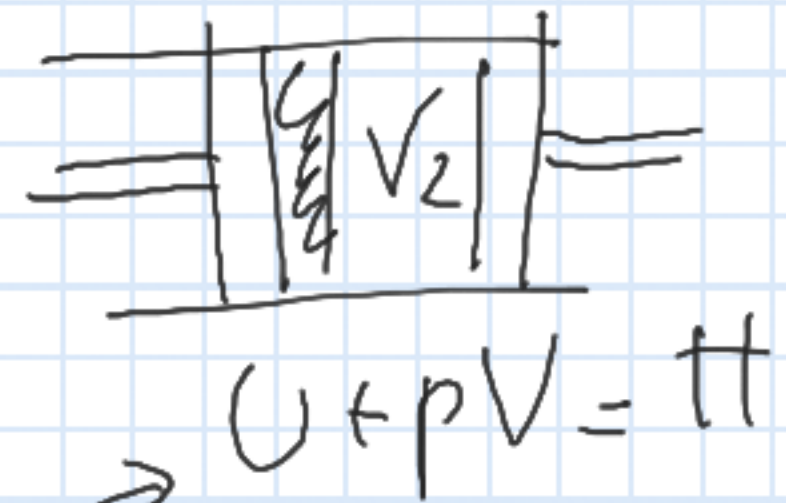
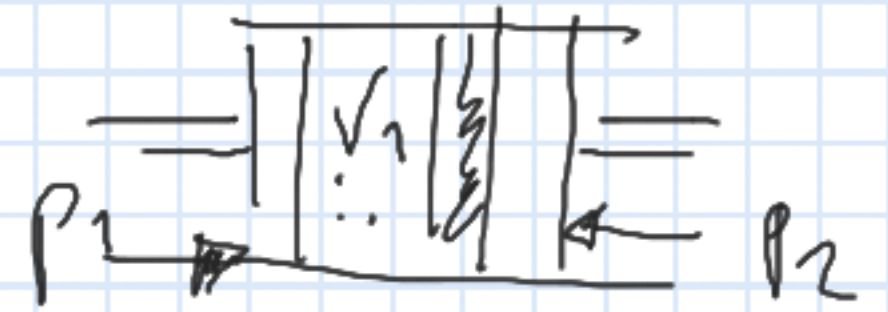
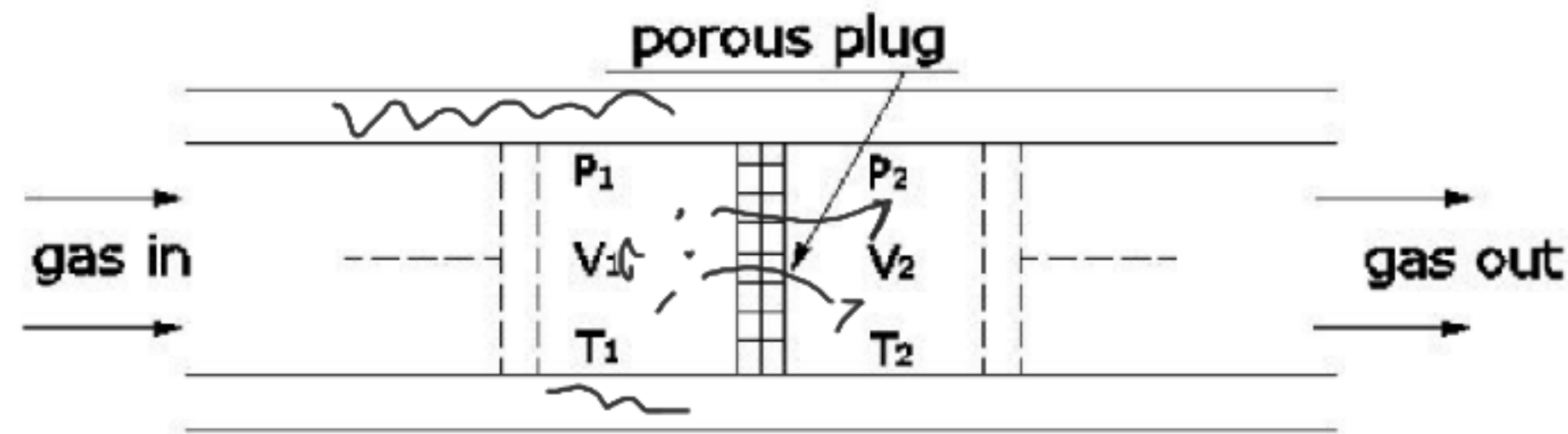
• Interazioni Intermolecolari
NON sono trascurabile

• Dimensioni delle molecole
non sono trascurabili
rispetto al loro cammino
libero medio



Cenni sui gas reali:

Energia Interna di un Gas Reale, Esperienza di Joule-Thomson



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

nei gas reali si misura una temperatura
finale $T_2 \neq T_1$ ($T_2 < T_1$)

Per un gas ideale:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$$

Per un gas Reale (espansione ISOTERMA)

$$\Delta U = U(p_f, T) - U(p_i, T) < 0$$

$|\Delta U|$ cresce al crescere $p_f - p_i$

$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \neq 0 \Rightarrow$ Conseguenza delle
INTERAZIONI INTERMOLECOLARI

Diagramma pV per un gas reale

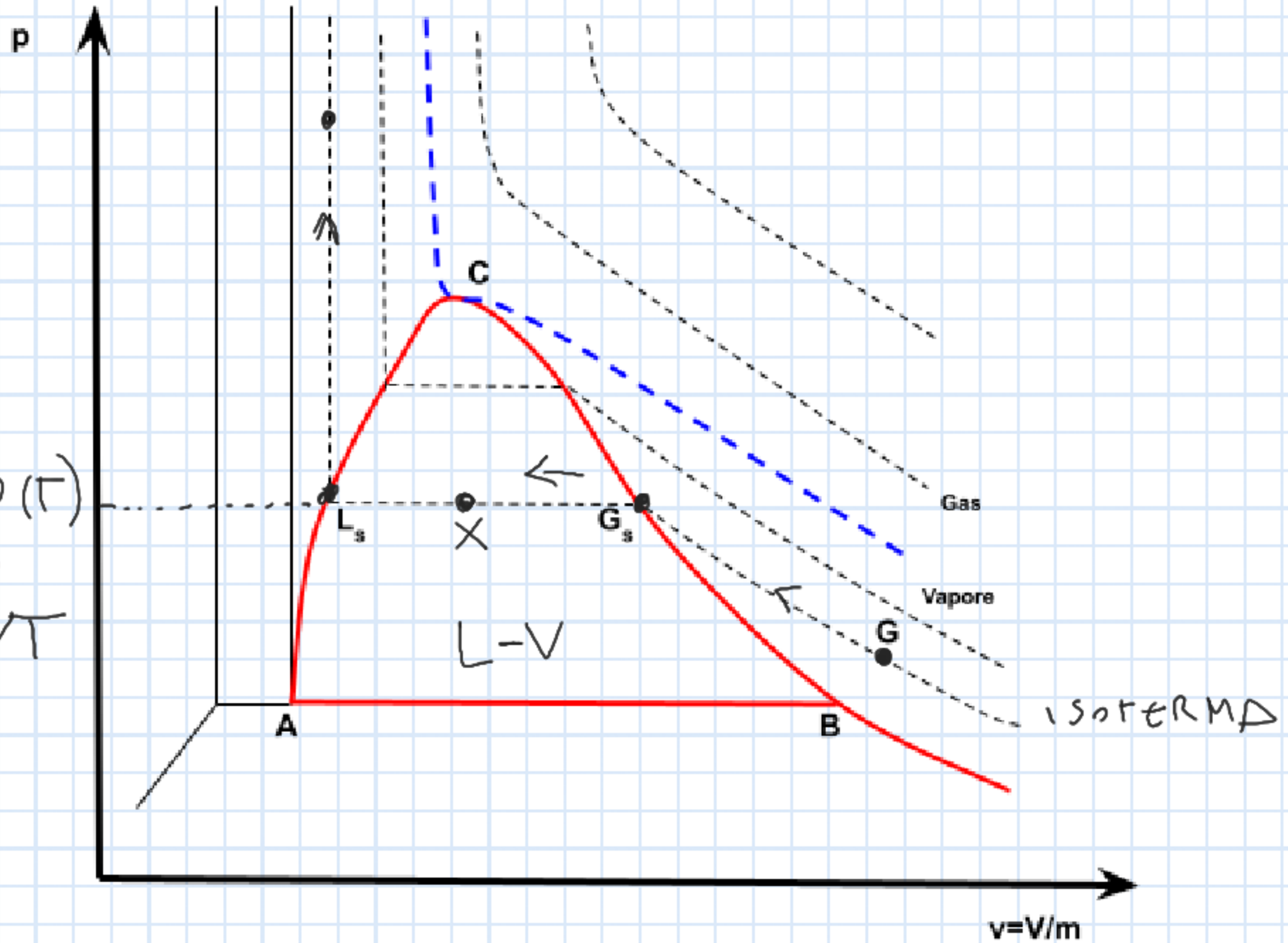
--- = ISOTERMIA

$G_s = \text{vapore saturo}$

$$\frac{m_{\text{af}}}{m_e} = \frac{X L_s}{X G_s}$$

Tensione di vapore SATURO $p(T)$

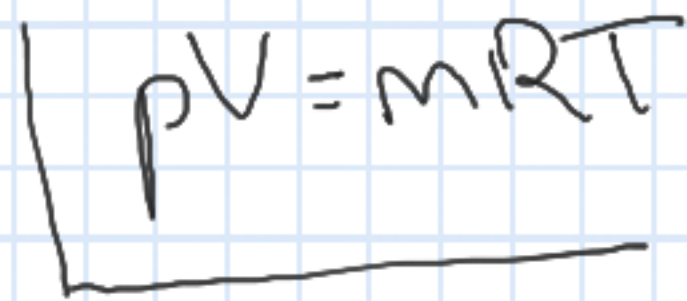
$$p(T) = A e^{-B/T}$$



Equazione di Van der Waals:

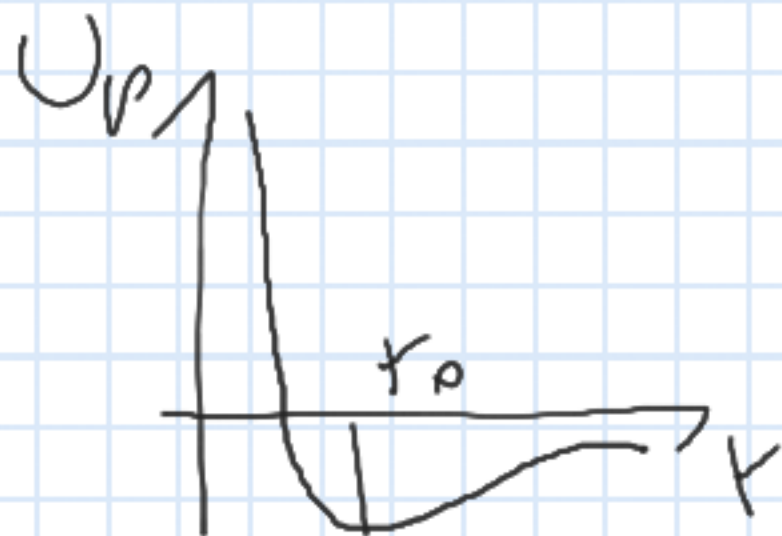
Valida per un
gas reale

$$\underbrace{\left(p + \frac{a}{V^2}\right)}_{p'} \underbrace{(V - b)}_{V'} = mRT$$



A graph showing a linear relationship between the product of pressure and volume (pV) and temperature (T). The vertical axis is labeled pV = mRT and the horizontal axis is labeled T. A straight line starts from the origin and extends upwards and to the right.

→ $r < r_0 \Rightarrow$ le molecole sono come sfere
rigide \Rightarrow



Covolume: $b \approx \frac{4}{3} \pi r_0^3 N$

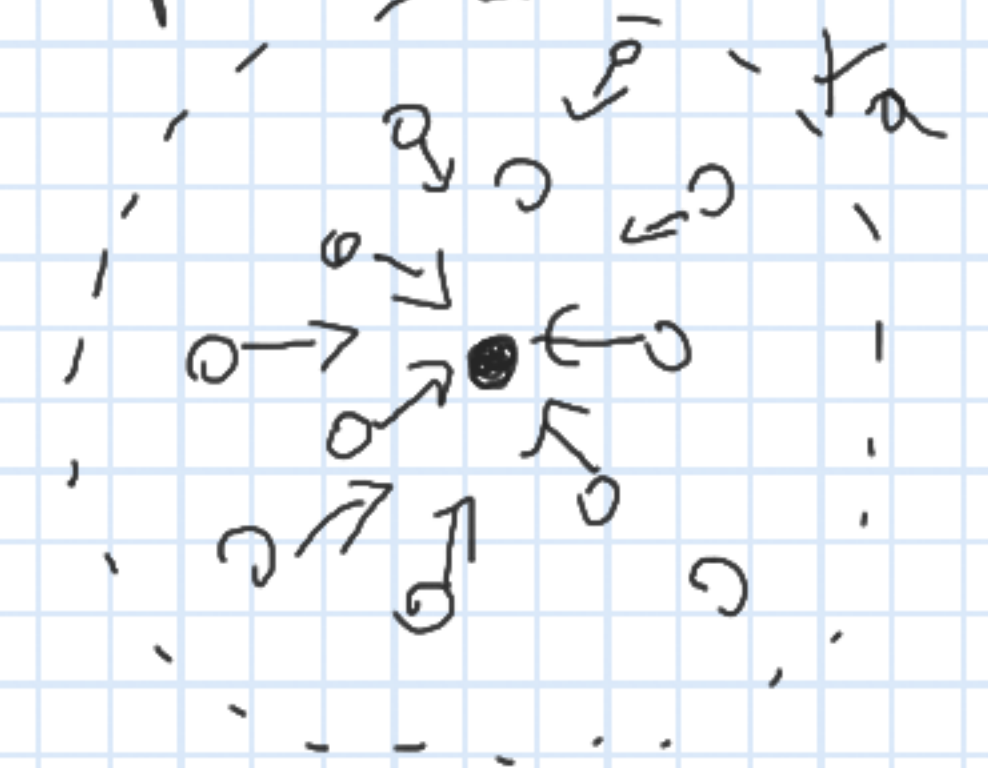
$$V' = V - b \Rightarrow p = \frac{mRT}{V'} = \frac{mRT}{V - b}$$

Si noti:
 $V \rightarrow b$
 $p \rightarrow \infty$

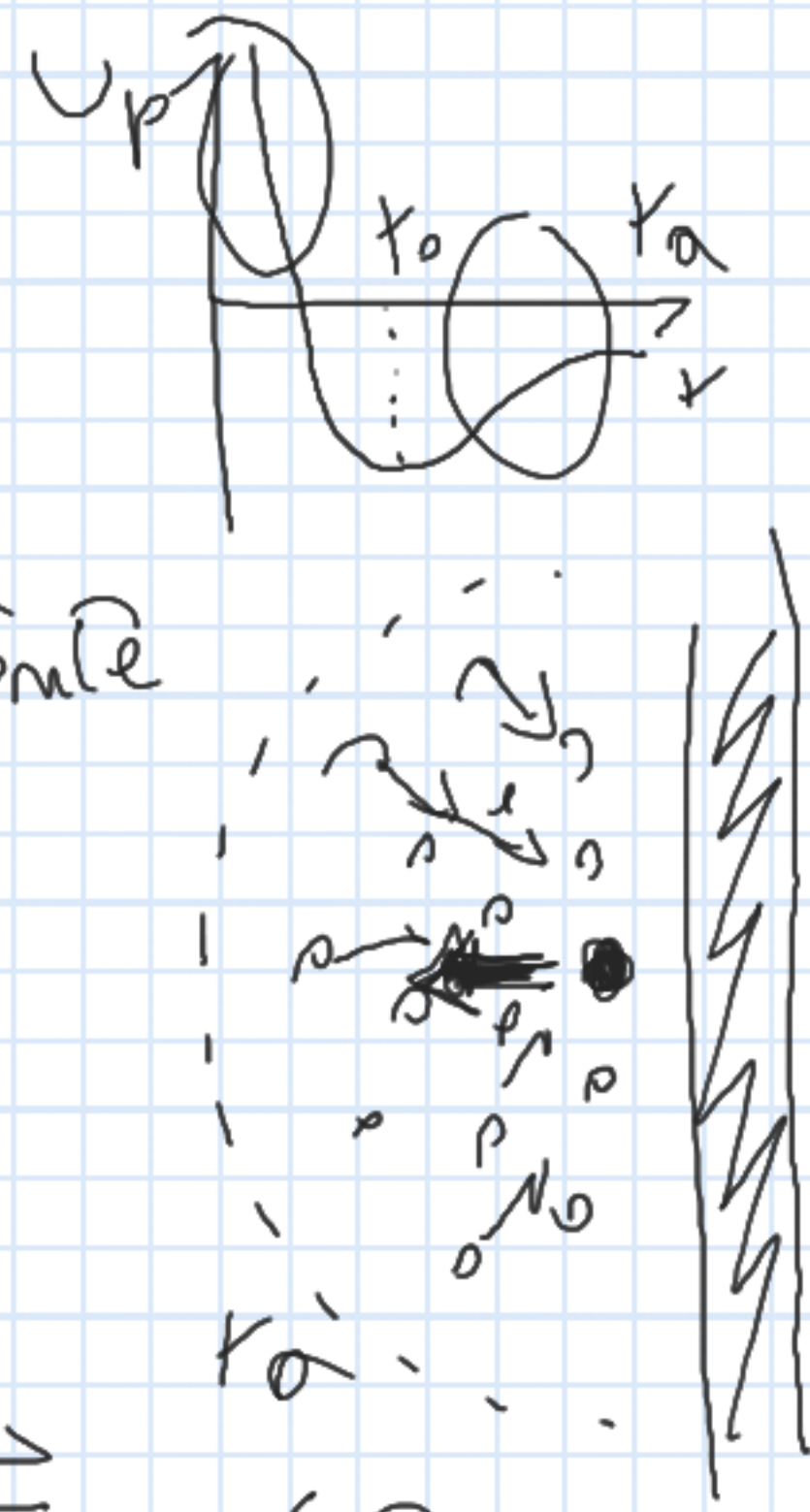
τ_a : tempo di azione molecolare $\sim 10^{-10}$

2a Forza d'attrazione

a) La molecola è lontana dalle pareti



b) Se la molecola è vicina alla parete del recipiente



5) $\vec{F}_{tot} \neq 0$

$$P = \frac{Nm \overline{v^2}}{3V}$$

$$P' = P + \frac{a}{V^2}$$

$\vec{F}_{tot} \neq 0$

$$p' = p + \frac{a}{V^2} \quad \Rightarrow \quad p'V' = mRT$$

$$V' = V - b$$

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

Arriviamo così
a condizioni di gas perfetti

$$a \rightarrow 0$$

$$b \rightarrow 0$$

$$\} \rightarrow pV = mRT$$

Equazione di Van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \boxed{mbT}$$

$$p \text{ (con } \frac{a}{v^2} \text{)} \quad v^3 \quad v^2 \quad v$$

