

# Principi della Termodinamica

Dr. Daniele Toffoli

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche, UniTS

- 1 **Introduzione**
- 2 Sistemi termodinamici e variabili termodinamiche
- 3 Principio zero della termodinamica e definizione di temperatura
- 4 Risultati della meccanica classica

# Termodinamica classica

## Introduzione

### caratteristiche

- Proprietà di **bulk**: **approccio macroscopico**
- Nessuna assunzione sulla struttura microscopica:
  - atomica/molecolare (**termodinamica statistica**)
  - **test** per teorie molecolari/cinetiche
- Dà risultati di utilità **pratica** e **predittiva** in processi chimico/fisici:
  - relazioni tra **calore** ( $q$ ) e **lavoro** ( $w$ )
  - effetti di variazioni di **pressione** ( $p$ ), **temperatura** ( $T$ ), composizione ( $\{x_i\}$ )
  - per sistemi vicini all' **equilibrio**

# Termodinamica classica

## Introduzione

### caratteristiche

- Dà risultati **generali**:

$$\left(\frac{\partial \ln \chi}{\partial T}\right)_p = \frac{\text{energia caratteristica}}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial \ln \chi}{\partial p}\right)_T = \frac{\text{volume caratteristico}}{RT}$$

- $\chi$ : proprietà dello stato di **equilibrio**
  - **pressione di vapore** di un liquido
  - **solubilità** di un solido
  - **costante di equilibrio** di una reazione

# Termodinamica classica

## Introduzione

### principi della termodinamica

- **Principio zero:** equilibrio termico
  - temperatura,  $T$
- **I Principio:** conservazione dell'energia
  - impossibilità del moto perpetuo
  - energia interna,  $U$
- **II Principio:** irreversibilità dei processi naturali
  - entropia,  $S$

# Termodinamica classica

## Introduzione

equazioni fondamentali

- I principio:

$$dU = dq + dw$$

- II principio:

$$\begin{cases} dS = \frac{dq}{T} & \text{processo reversibile} \\ dS \geq 0 & \text{sistema isolato} \end{cases}$$

- per un sistema omogeneo:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

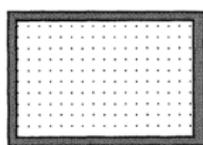
- 1 Introduzione
- 2 Sistemi termodinamici e variabili termodinamiche**
- 3 Principio zero della termodinamica e definizione di temperatura
- 4 Risultati della meccanica classica

# Sistemi e variabili termodinamiche

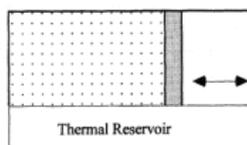
## Definizioni

### sistemi termodinamici

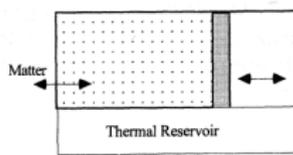
- Sistema **isolato**: il suo stato non è influenzato dall'ambiente
  - **nessuno** scambio di materia e/o energia
- Sistema **chiuso**: può scambiare energia con l'ambiente; la composizione **può cambiare** (reazioni chimiche)
  - **nessuno** scambio di materia con l'ambiente
- Sistema **aperto**: scambia materia e/o energia con l'ambiente



Isolated System



Closed System



Open System

- **Pareti fisiche** (*boundaries*) separano sistemi **isolati** e **chiusi**

# Sistemi e variabili termodinamiche

## Definizioni

### sistemi termodinamici

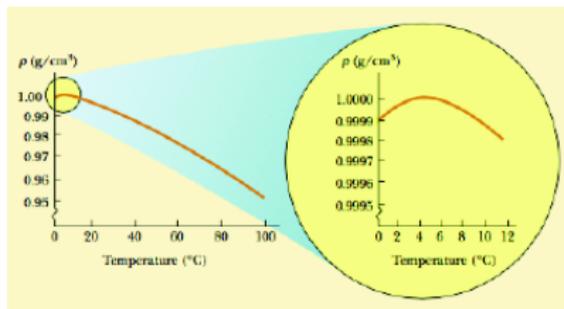
- **fase:** porzione di un sistema **spazialmente uniforme**
  - in tutte le sue proprietà
- Esempio: liquido in equilibrio con il suo vapore:
  - due fasi omogenee
    - si trascura l'interfase
    - si trascurano gli effetti del campo gravitazionale

# Sistemi e variabili termodinamiche

## Definizioni

Variabili termodinamiche: proprietà intensive ed estensive

- **Variabili estensive:** proprietà **additive**
  - massa, volume, energia ...
  - dipendono dalla quantità di campione
- **Variabili intensive:** definite in ogni punto (**non sono additive**)
  - densità ( $\rho$ ), pressione ( $p$ ), temperatura, ( $T$ ), viscosità ( $\eta$ ) ...
  - comprendono i rapporti di proprietà estensive



# Sistemi e variabili termodinamiche

## Variabili termodinamiche

equazioni di stato per un sistema a singola fase

- generalmente **due variabili intensive** sono sufficienti a determinare lo stato termodinamico:
  - $l_j = f(l_1, l_2)$  ( $j = 3, 4, \dots, n$ )
  - $l_j$ : generica **variabile intensiva**
  - $\text{H}_2\text{O}(l)$ :  $\eta_w = 0.506 \times 10^{-3} \text{Nsm}^{-2}$ ;  $n = 1.3289$ 
    - $\implies \rho_w = 0.988 \text{gcm}^{-3}$ ,  $T = 50^\circ\text{C} \dots$
- di solito si usano  $p$  e  $T$
- per le **miscele**:  $l_j = f(l_1, l_2, x_1, x_2, \dots, x_{q-1})$ 
  - bisogna specificare anche la composizione (assumiamo  $q$  componenti)
- vale per ogni singola fase

# Sistemi e variabili termodinamiche

## Variabili termodinamiche

equazioni di stato per un sistema a singola fase

- Per le variabili estensive:
  - $E_i = m \times f(l_1, l_2, x_1, x_2, \dots, x_{q-1})$  ( $i = 1, 2, \dots, r$ )
  - $m$ : massa del campione
  - $\frac{E_i}{m}$ : proprietà **specifiche**
- La termodinamica non dà criteri per trovare il minimo numero di variabili richieste per specificare lo stato del sistema

- 1 Introduzione
- 2 Sistemi termodinamici e variabili termodinamiche
- 3 Principio zero della termodinamica e definizione di temperatura**
- 4 Risultati della meccanica classica

# Legge zero della termodinamica

## Introduzione

### temperatura

- Definita dalla termodinamica
  - a differenza di concetti meccanici ( $p$ ,  $w$ , ...) e geometrici ( $V$ )
- Non si può usare il senso del tatto:
  - $T(A) < T(B) < T(C) \dots$
- Non si può usare il concetto di **calore**

# Legge zero della termodinamica

sistemi chiusi con  $p$  e  $\frac{V}{m}$  come variabili indipendenti

pareti diatermiche e adiabatiche

- **diatermiche**: stato del corpo è influenzato **senza compiere lavoro**
  - metalli, buoni conduttori di **calore**
  - **contatto termico**: corpi separati o direttamente in contatto
  - **equilibrio termico**: stato stazionario finale
- **adiabatiche**: sistema isolato (assenza di lavoro, campi di forze esterni)
  - vaso di Dewar, etc. Stato finale di un processo di **estrapolazione**
  - processi **adiabatici**



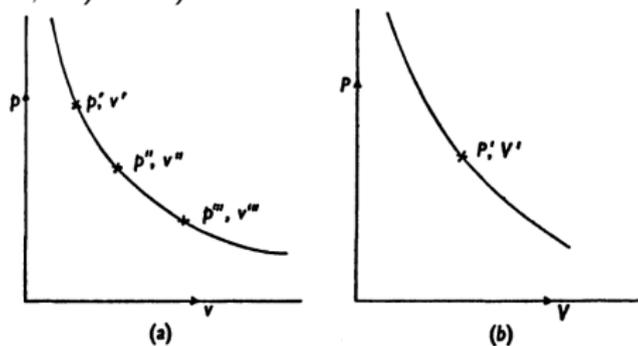
vaso di Dewar

# Legge zero della termodinamica

## Equilibrio termico

enunciato della legge

- Se due corpi A e B sono in equilibrio termico con un terzo corpo C, allora A e B sono in equilibrio termico tra loro
- **Temperatura**: proprietà **comune** di sistemi in equilibrio termico  
 $(f(p, v) = F(P, V) = \theta)$



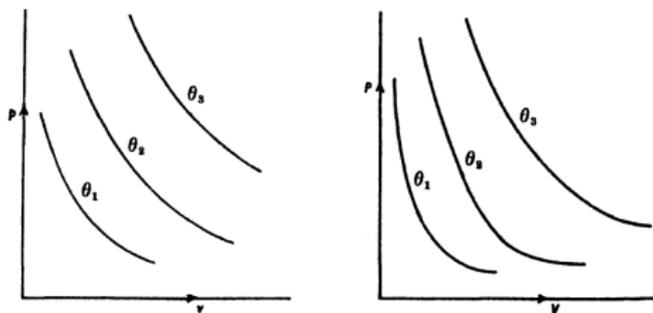
isoterme dei corpi A e B

# Legge zero della termodinamica

## Temperatura

### temperatura come variabile termodinamica

- proprietà di una fase di riferimento (**termometro**) di valore **costante** per stati in equilibrio termico tra loro
  - vedi termometro a gas a volume costante
- può essere usata come **variabile termodinamica**
  - $\theta = f(p, V) \implies V = F(p, \theta)$



isoterme dei corpi A e B

- 1 Introduzione
- 2 Sistemi termodinamici e variabili termodinamiche
- 3 Principio zero della termodinamica e definizione di temperatura
- 4 Risultati della meccanica classica**

# Risultati della meccanica classica

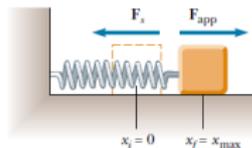
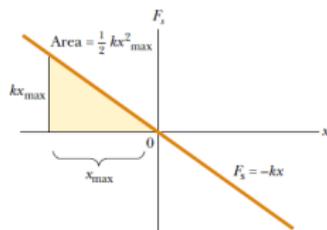
## Lavoro

### definizione

- definito attraverso l'applicazione di una forza per uno spostamento
  - forma di **energia**
  - dipende dal processo

$$w = \int_C dw = \int_C \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} = \int_C [F_x dx + F_y dy + F_z dz]$$

- Esempio: lavoro fatto da una molla ( $\mathbf{F} = -kx\hat{\mathbf{i}}$ ) da  $x_i$  a  $x_f$ 
  - $w = \int_{x_i}^{x_f} (-kx) dx = -\frac{1}{2}k(x_f^2 - x_i^2)$



# Risultati della meccanica classica

## Lavoro ed energia cinetica

### energia cinetica

- energia che un corpo possiede in virtù della sua velocità:

$$E_k = \frac{1}{2} m \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}$$

- $m$ : massa del corpo
- $\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{l}}{dt}$
- $\mathbf{l}(t)$ : traiettoria del corpo

$$\begin{aligned} W_{AB} &= \int_A^B \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} = \int_A^B \left( m \frac{d\mathbf{v}}{dt} \right) \cdot \frac{d\mathbf{l}}{dt} dt \\ &= \int_{t_0}^{t_1} m \frac{d\mathbf{v}}{dt} \cdot \mathbf{v} dt = \int_{v_0}^{v_1} m \mathbf{v} \cdot d\mathbf{v} \\ &= \frac{1}{2} m v_1^2 - \frac{1}{2} m v_0^2 = E_k(B) - E_k(A) \end{aligned}$$

- il lavoro eguaglia la variazione di energia cinetica tra A e B

# Risultati della meccanica classica

## Lavoro ed energia potenziale

### energia potenziale

- Se la forza è **conservativa** esiste una funzione **energia potenziale**  $E_p$

- $\mathbf{F} = -\nabla E_p$  ( $\nabla \equiv \frac{\partial}{\partial x} \hat{\mathbf{i}} + \frac{\partial}{\partial y} \hat{\mathbf{j}} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{\mathbf{k}}$ )

$$\begin{aligned} w_{AB} &= \int_A^B \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} = - \int_A^B \nabla E_p \cdot d\mathbf{l} = - \int_A^B dE_p \\ &= E_p(A) - E_p(B) \end{aligned}$$

- $E_k(A) + E_p(A) = E_k(B) + E_p(B)$
- Nel processo l'energia totale è **conservata**