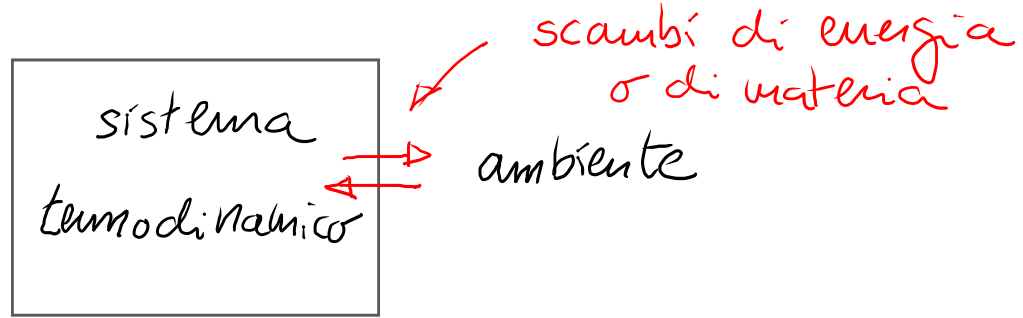


# TERMODINAMICA

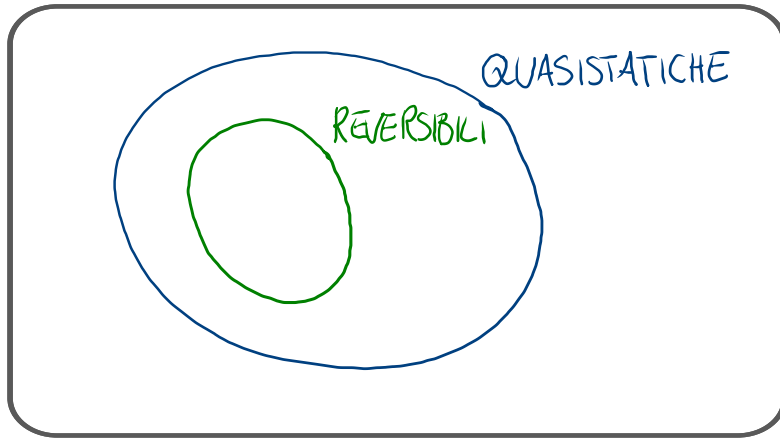
macroscopica,  $N \sim N_A$ , equilibrio  
parametri: variabili di stato  $p, V, T, n, \dots$



chiuso : se non scambia materia

isolato : " " " " " " né energia

# TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE



Quasistatica:  
attraversa stati di equilibrio

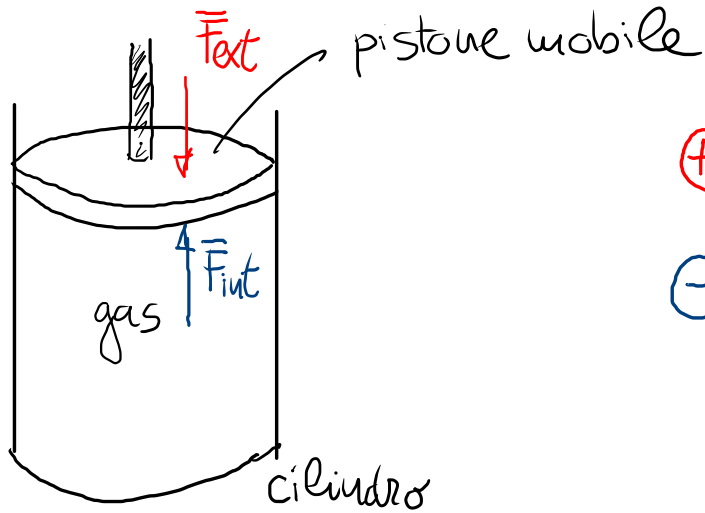
Reversibile:  
sistema & ambiente  
riconducibili alle  
condizioni iniziali

trasf. infinitesime : variazioni infinitesime delle variabili  
di stato,  $V \rightarrow V + dV$

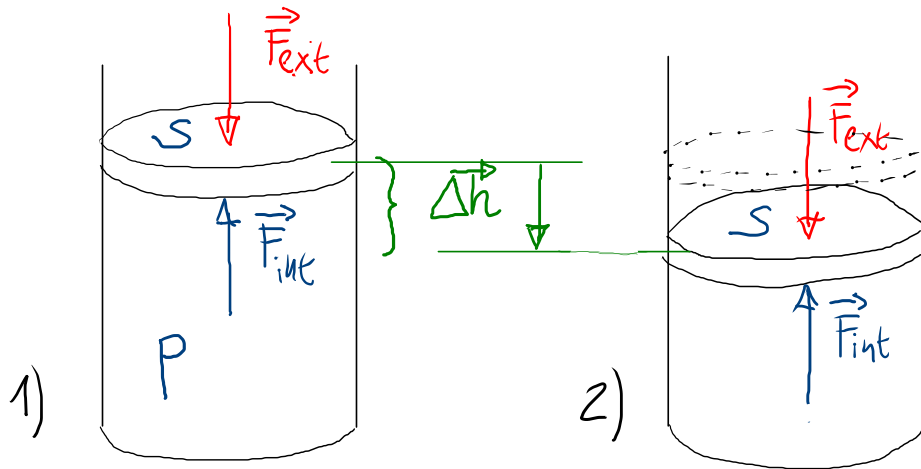
trasf.

ISOTERME	:	T	cost.
ISOBARE	:	p	cost.
ISOCORE	:	V	cost.
ADIABATICHE	:	senza scambi di calore	

# LAVORO



- ⊕ Lavoro di  $\vec{F}_{ext}$  **sul** sistema  
(compressione)
- ⊖ Lavoro fatto **dal** sistema  
contro le forze esterne  
(espansione)



$\vec{F}_{ext}$  è costante  
 $\vec{F}_{int}$  è costante  
 $|\vec{F}_{ext}| = |\vec{F}_{int}|$  (A)

$$|\vec{F}_{int}| = pS \quad (B)$$

$p$  è costante

$$\Delta V = V_2 - V_1 = -S \cdot |\Delta \vec{h}| \quad (C)$$

$$\mathcal{L} = \vec{F}_{ext} \cdot \Delta \vec{h} = |\vec{F}_{ext}| \cdot |\Delta \vec{h}| \stackrel{(A)}{=} |\vec{F}_{int}| \cdot |\Delta \vec{h}| \stackrel{(B)}{=} pS \cdot |\Delta \vec{h}| \stackrel{(C)}{=} p(-\Delta V) = -p\Delta V > 0$$

perché  $\Delta V < 0$

$p$  è costante

$\Rightarrow$

$$\mathcal{L} = -p \Delta V$$

$p$  non è costante

$\Rightarrow$

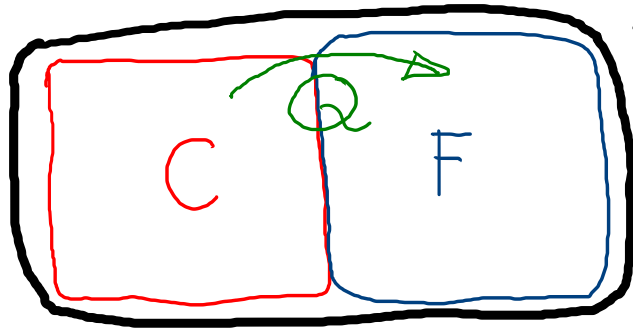
spesso la una trasformazione in tante trasf. infinitesime, per ciascuna delle quali

$$d\mathcal{L} = -p dV$$

$$\mathcal{L} = \int_{V_i}^{V_f} d\mathcal{L} = - \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

$$\mathcal{L} = - \int_{V_i}^{V_f} p dV$$

# TEMPERATURA E CALORE



sistema isolato

$$T_C > T_F$$

dopo un po'

$$T_C' = T_F' = T_e$$

Il calore  $Q$  è una forma di energia.

$$1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$$

$$1 \text{ kcal} = 4186 \text{ J}$$

## PRINCIPIO ZERO DELLA TERMODINAMICA

- Se A e B sono separatamente in equilibrio termico con C, allora A e B sono in eq. termico tra di loro

## PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

$Q + L$  non dipende dalla particolare trasformazione

$\oplus$  calore ceduto al sistema     $\oplus$  lavoro fatto sul sistema  
 $\ominus$  " " dal sistema     $\ominus$  lavoro fatto dal sistema

$$Q + L = \Delta E_{int}$$

$E_{int}$  è una funzione di stato

Nei gas ideali  $E_{int}$  è la somma dell' en. cinetica di tutte le molecole e dipende solo dalla temperatura  $T$

$$E_{int} = n c_v T$$

vedi ( $\rightarrow$ )  
numero di moli

Per trasformazioni infinitesime,

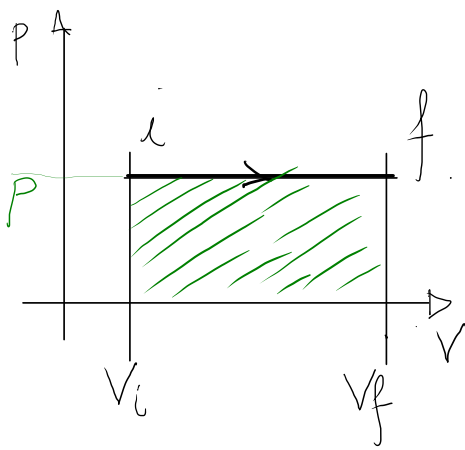
$$dQ + dL = dE_{int}$$

$$\Delta E_{int} = \int_1^2 dE_{int} = E_{int2} - E_{int1}$$

non dipende dalla  
partic. trasf.  $1 \rightarrow 2$



ISOBARE  
 $p = \text{cost}$



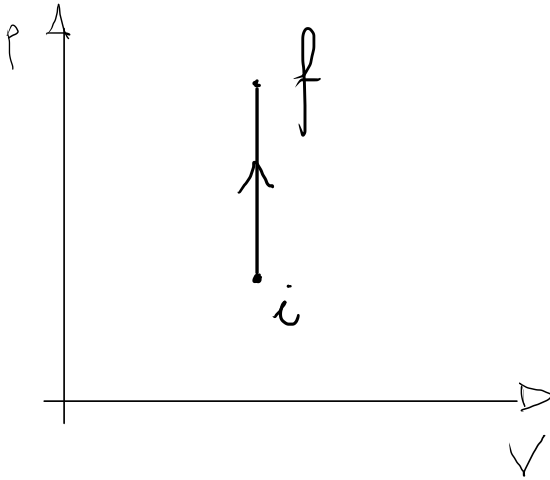
$$Q + L = \Delta E_{int}$$

$$Q - p\Delta V = \Delta E_{int}$$

$$L = -p\Delta V$$

/// cambiata di segno

ISOCORE  
 $V = \text{cost}$



$$Q + L = \Delta E_{int}$$

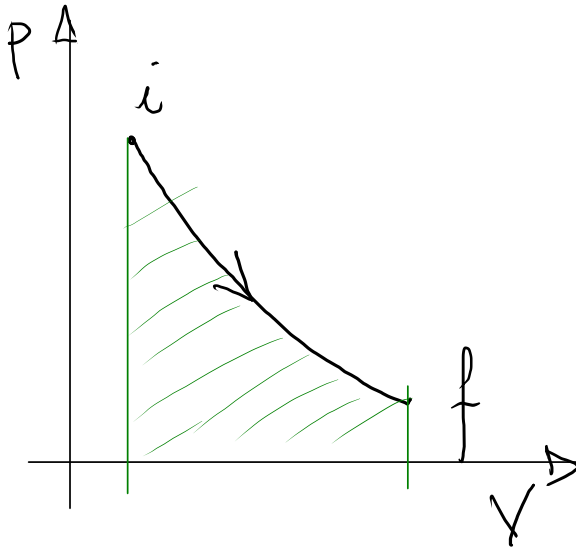
$$L = 0$$

$$Q = \Delta E_{int}$$

ISOTHERME

$T = \text{const}$

$pV = \text{const.}$



$$Q + L = \Delta E_{\text{int}}$$

$$\Delta E_{\text{int}} = 0$$

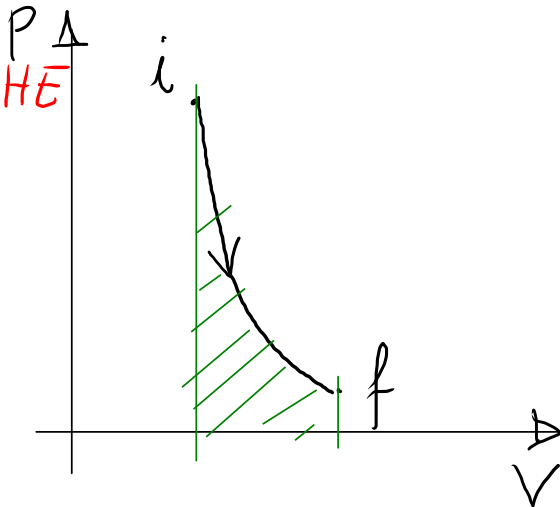
$$Q = -L$$

ADIABATISCHE

$Q = 0$

$pV^\gamma = \text{const}$

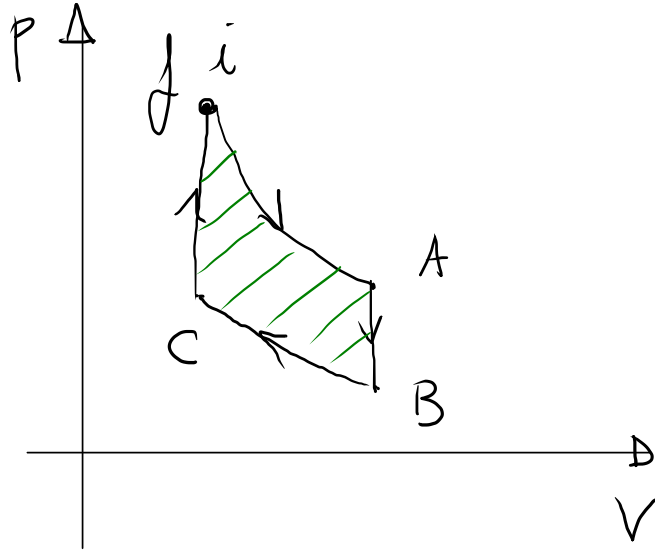
$\gamma > 1$



$$Q + L = \Delta E_{\text{int}}$$

$$L = \Delta E_{\text{int}}$$

CICLICHE  
 $i=f$



$$Q + L = \Delta E_{int}$$

$$\Delta E_{int} = 0$$

$$Q = -L$$

orario ↻  $L < 0$   $Q > 0$

antiorario ↺  $L > 0$   $Q < 0$

## CAPACITÀ TERMICA (di un corpo)

$$Q = C_T (T_2 - T_1)$$

$$C_T = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

## CALORE SPECIFICO (di una sostanza)

$$C_T = m C \quad C \rightarrow \text{calore specifico}$$

$$Q = m C (T_2 - T_1)$$

$$C = \frac{Q}{m (T_2 - T_1)}$$

$$C_{H_2O} = \frac{1 \text{ cal}}{1 \text{ g } 1 \text{ K}} = 1 \frac{\text{cal}}{\text{g K}}$$
$$= 4,186 \frac{\text{J}}{\text{g K}} = 4186 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$$

## CALORE SPECIFICO MOLARE

$$C_m = \frac{Q}{m(\bar{T}_2 - \bar{T}_1)} = C \frac{m}{m} = C \text{ PM}$$

↖ peso molecolare

$$C_{m\text{H}_2\text{O}} = \frac{18 \text{ cal}}{\text{mol K}}$$

Per molti solidi  $C_{m\text{SOLIDO}} \cong \frac{6 \text{ cal}}{\text{mol K}}$

## CALORE SPECIFICO MOLARE PER I GAS (PERFETTI)

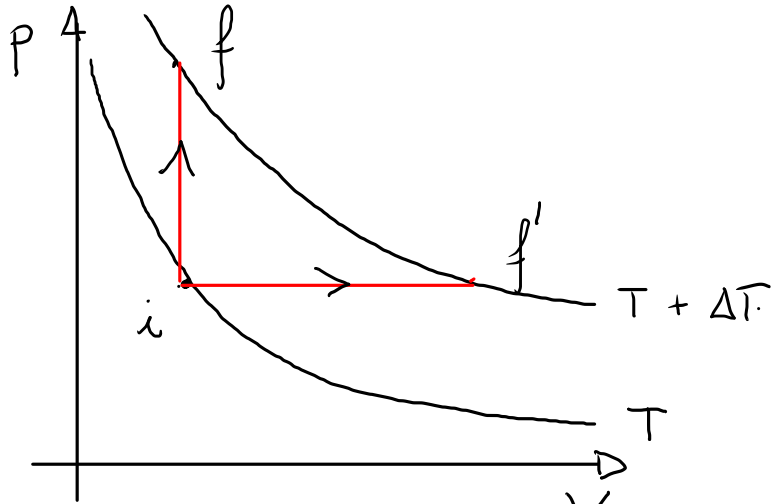
$C_v$   $C_v = \frac{Q}{m \Delta T}$  transf. a  $V$  costante (isocore)

$C_p$   $C_p = \frac{Q}{m \Delta T}$  " "  $p$  costante (isobare)

$$C_v < C_p$$

$$C_p - C_v = R$$

$$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} = 1,986 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$



if isocora  $Q + \cancel{L} = \Delta E_{\text{int}}$

$$\left\{ \begin{array}{l} Q = \Delta E_{\text{int}} \\ Q = n C_v \Delta T \end{array} \right. \rightarrow \Delta E_{\text{int}} = n C_v \Delta T \quad (\text{I})$$

if' isobara  $Q + L = \Delta E_{\text{int}}$

$$Q - p \Delta V = \Delta E_{\text{int}}$$

$$Q = n C_p \Delta T$$

$$pV = nRT$$

$$p \Delta V = nR \Delta T$$

$$n C_p \Delta T - n R \Delta T = \Delta E_{\text{int}} \quad (\text{II})$$

$$\Delta E_{\text{int}}^{(\text{I})} = \Delta E_{\text{int}}^{(\text{II})}$$

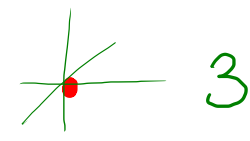
$$\cancel{n C_v \Delta T} = \cancel{n C_p \Delta T} - \cancel{n R \Delta T}$$

$$C_v = C_p - R$$

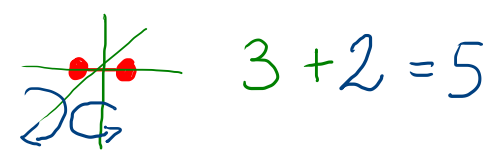
$$C_p - C_v = R$$

$C_v$  e  $C_p$  pu i gas perfetti

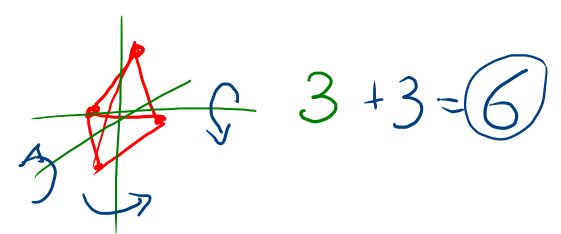
monoatomico  $C_v$   $3/2 R$   $C_p$   $5/2 R$



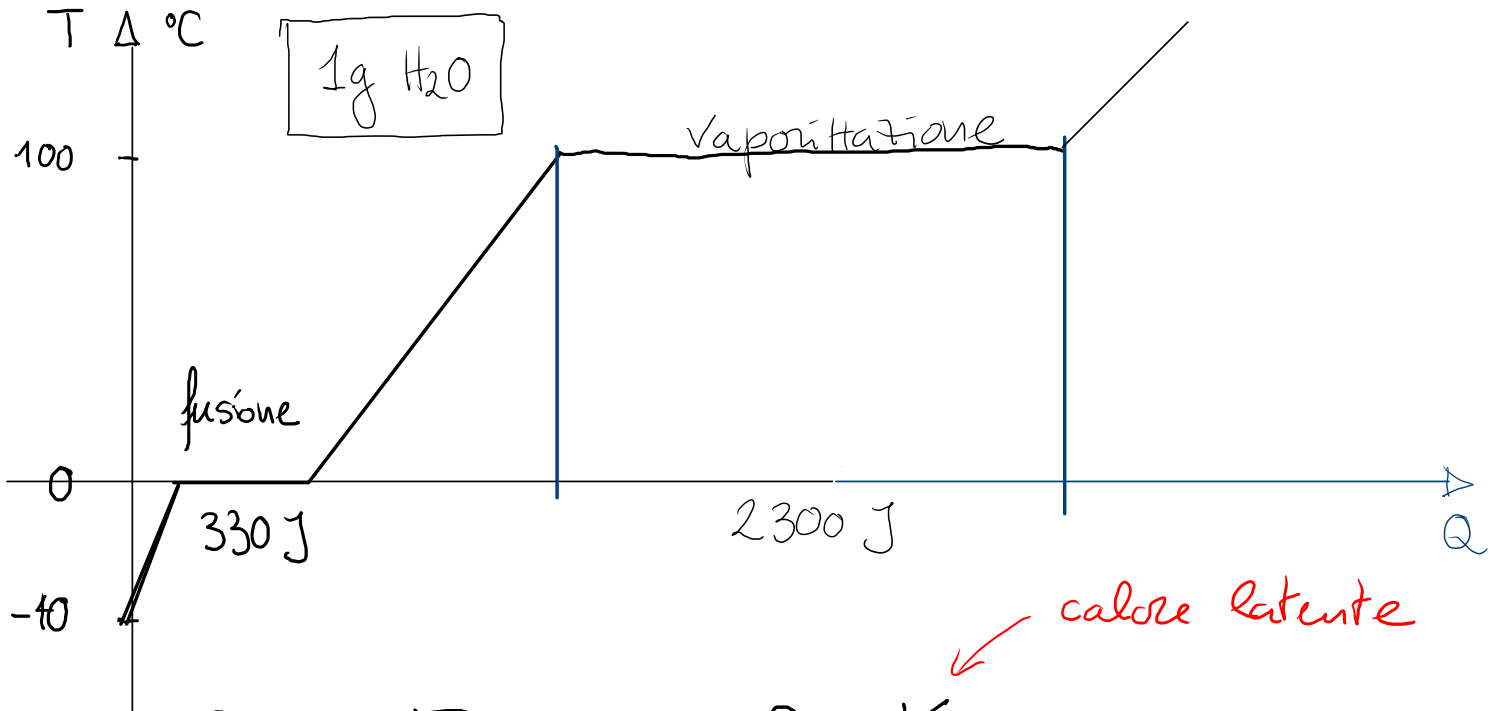
bi-atomico  $C_v$   $5/2 R$   $C_p$   $7/2 R$



poli-atomico  $C_v$   $3R$   $C_p$   $4R$



# CALORE LATENTE



$$Q = m_g C_g \Delta T$$

$$Q = \pm K m$$

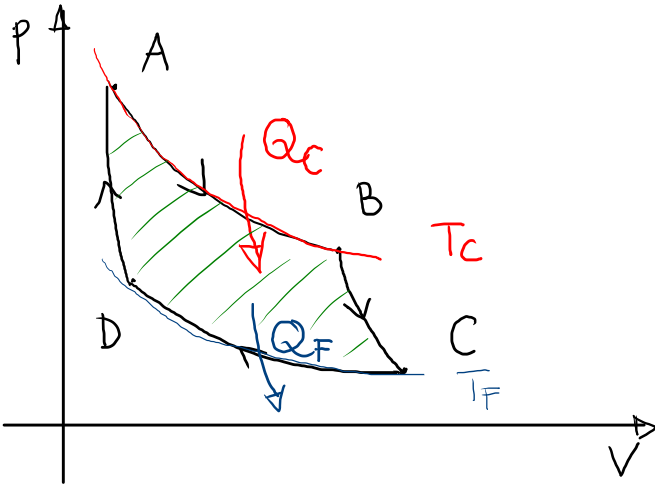
ceduto o assorbito  
- +

$$K_{fus} = \frac{330 \text{ kJ}}{\text{kg}}$$

$$K_{vap} = \frac{2300 \text{ kJ}}{\text{kg}}$$



# CICLO DI CARNOT



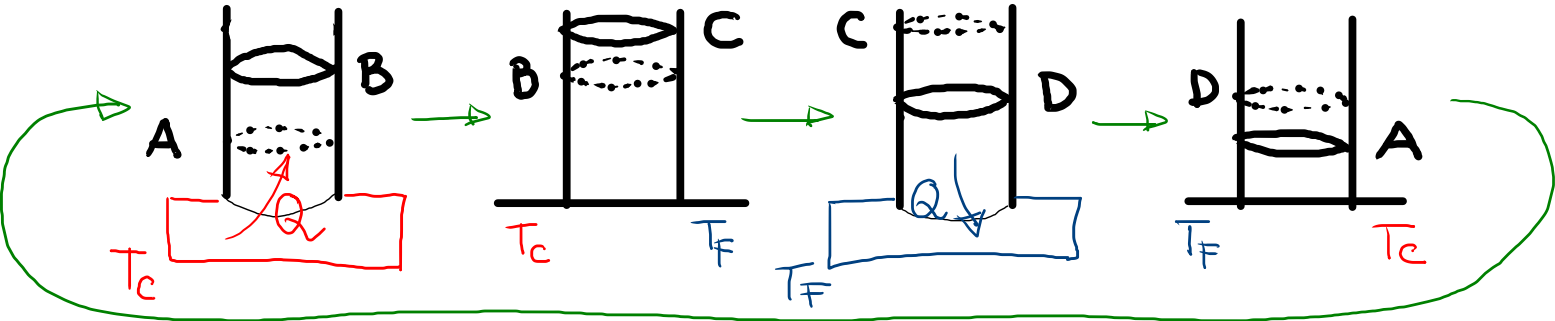
AB esp. isoterma  
 BC " adiabatica  
 CD comp. isoterma  
 DA " adiabatica

} reversibili!

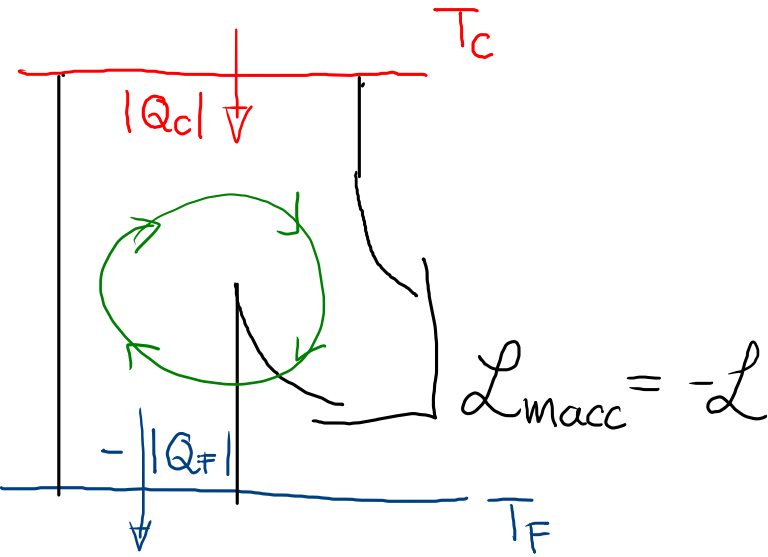
$$\frac{|Q_C|}{|Q_F|} = \frac{T_C}{T_F} > 1$$

$$\mathcal{Q} < 0 \quad \curvearrowright$$

— isolante



MACCHINA TERMICA operante tra  $T_C$  e  $T_F$   
 $T_C > T_F$



$$Q = -L$$

$$* \quad |Q_C| - |Q_F| = -L \equiv L_{macc} > 0$$

$$L < 0$$

rendimento  $\eta$  di una macchina termica

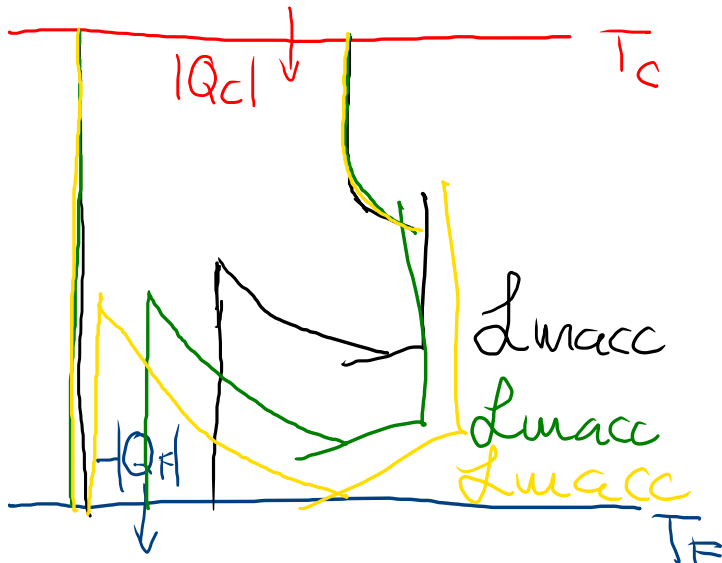
$$\eta = \frac{L_{macc}}{|Q_C|}$$

$$* \quad = \frac{|Q_C| - |Q_F|}{|Q_C|} = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|}$$

per macchina di Carnot

$$\eta = 1 - \frac{T_F}{T_C} \quad \frac{|Q_F|}{|Q_C|} = \frac{T_F}{T_C}$$

# SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA (K.P.)



$$\eta = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_c|}$$

$$\eta > \eta > \eta$$

$$L_{macc} > L_{macc} > L_{macc}$$



Kelvin - Planck

~~$$\eta = 1$$~~

$$\eta < 1$$

# "TERZO PRINCIPIO" DELLA TERMODINAMICA)

$$\eta < 1$$

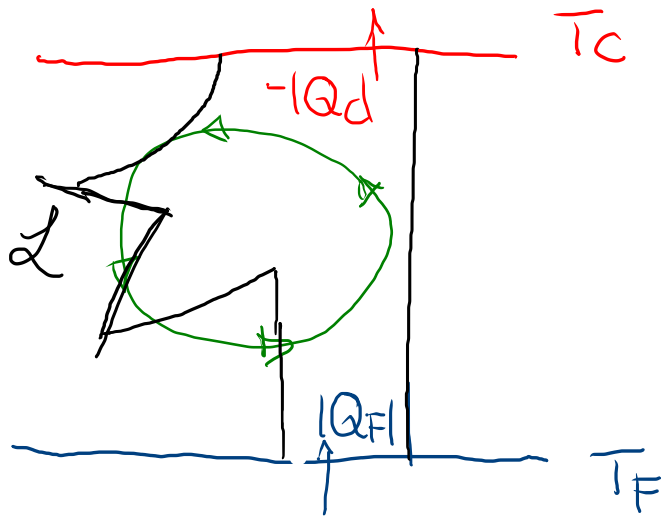
$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

macchina di Carnot  
(e tutte le macchine reversibili)

~~$$T_F = 0 \text{ K} \Rightarrow \eta_{\max} = 1$$~~

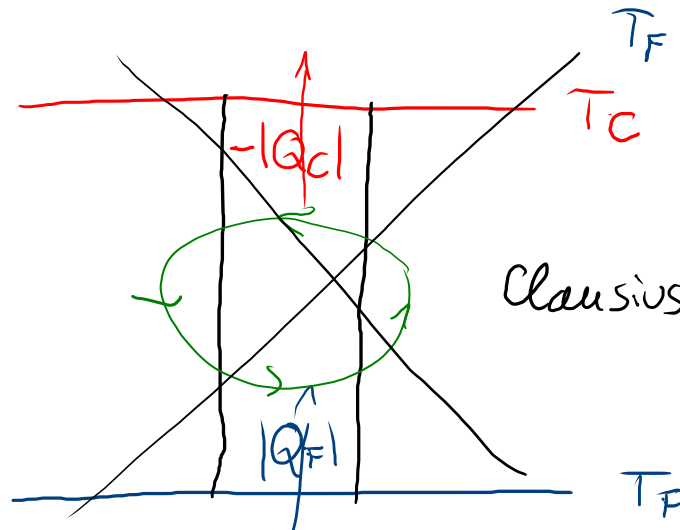
(Teorema di Nernst)

# MACHINE REFRIGÉRAUTI



$$|Q_F| - |Q_C| = -L$$

$$L = |Q_C| - |Q_F| > 0$$



# ENTROPIA (in una trasf. isoterma)

Trasformazione isoterma reversibile

$\left(\frac{Q}{T}\right)_{\text{rev}}$  dipende solo da stato iniz. e fin  
(1) (2)

$\Rightarrow S$  tale che  $\Delta S = S_2 - S_1 = \left(\frac{Q}{T}\right)_{\text{rev}}$

$S$  è funzione di stato: Entropia

Disuguaglianza di Clausius

$$\left(\frac{Q}{T}\right)_{\text{irr}} < \left(\frac{Q}{T}\right)_{\text{rev}}$$

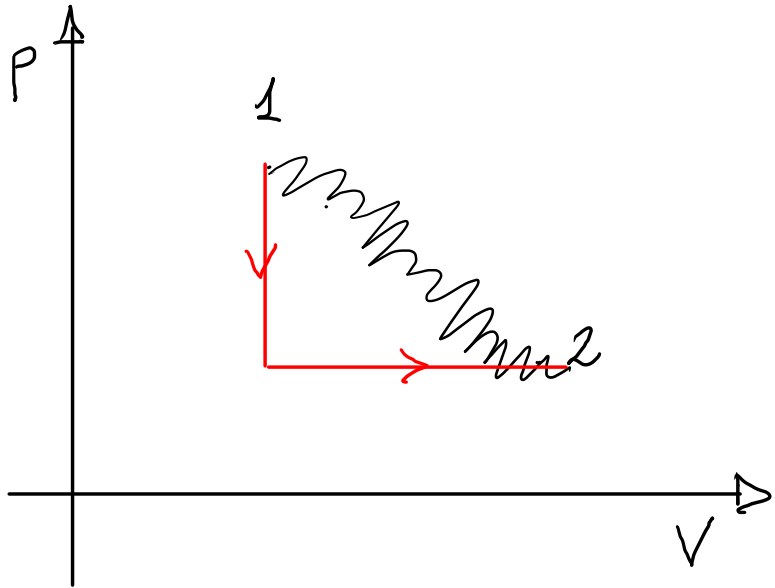
# ENTROPIA (in una trasf. qualsiasi)

Trasf. infinitesimale:  $dS = \left. \frac{dQ}{T} \right|_{\text{rev}}$

Trasf. reversibile  $\Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \left. \frac{dQ}{T} \right|_{\text{rev}}$

Trasf. irreversibile

invento una trasf. REVERSIBILE che inizi in 1 e finisca in 2, e calcolo  $\Delta S$  sulla trasformazione da me inventata.



## SECOUDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA (enunciato basato sull'entropia)

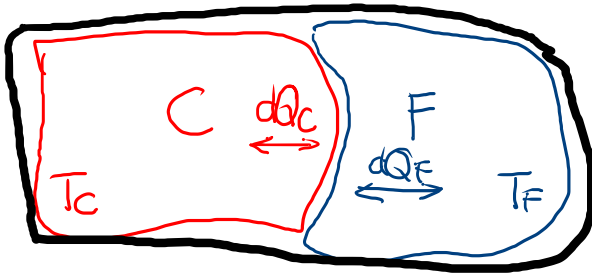
In un sistema isolato, nelle trasformazioni naturali,

$$\Delta S \geq 0$$

e il segno = si ha se e solo se la trasf. è reversibile



ESEMPIO



C+F è sistema isolato

$$dQ_C + dQ_F = 0$$

$$dQ_F = -dQ_C$$

$$dS_C = \frac{dQ_C}{T_C}$$

$$dS_F = \frac{dQ_F}{T_F}$$

$$dS = dS_C + dS_F = \frac{dQ_C}{T_C} + \frac{dQ_F}{T_F} \geq 0$$

$$\frac{dQ_C}{T_C} - \frac{dQ_C}{T_F} \geq 0$$

$$dQ_C \underbrace{\left( \frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_F} \right)}_{< 0} \geq 0 \Rightarrow \begin{aligned} dQ_C &< 0 \\ dQ_F &> 0 \end{aligned}$$

$$T_C > T_F$$

$$S = k \ln W$$

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} = \frac{R}{N_A}$$

$W$  # di stati che corrispondono ad uno stato termodinamico



# 2 DADI

macrostato

$\mu$  stati

$w$

2



1

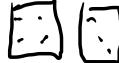
⋮



7



6



⋮



⋮

12



1