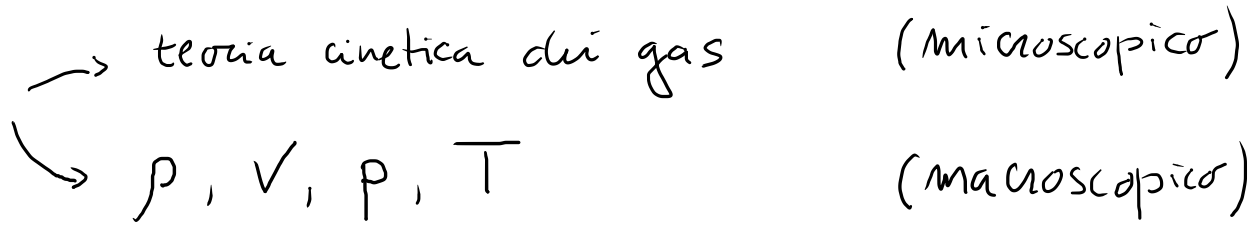


1 GAS

$\sim 10^{23}$



gas perfetto

1. le molecole del gas NON interagiscono tra di loro
2. le molecole sono puntiformi
volume è trascurabile rispetto a quello del gas

equazione di stato dei gas perfetti

$$pV = nRT$$

↑
0,082

$\frac{\text{l atm}}{\text{mol K}}$

← NON SI

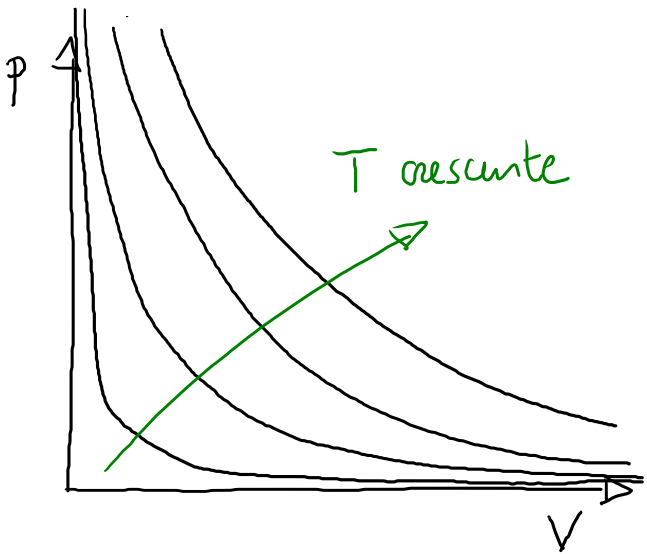
8,314

$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$

← SI

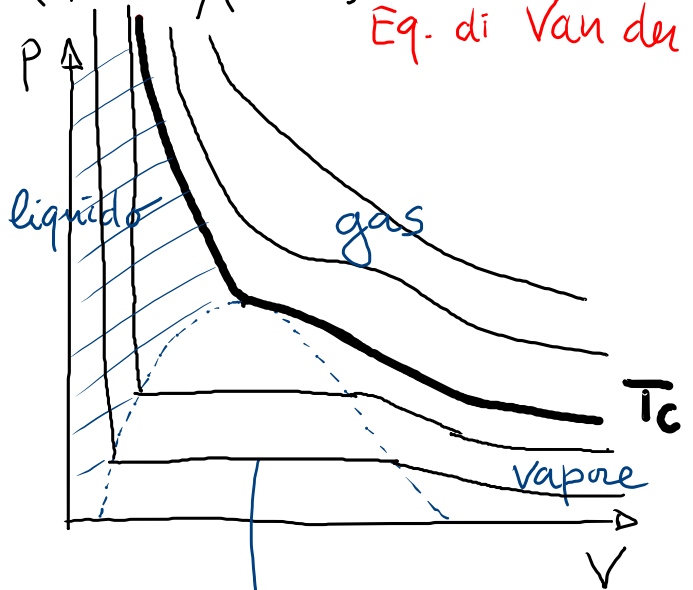
GAS PERFETTI E GAS "REALI"

$$pV = nRT$$



$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$
$$v = \frac{V}{n} \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

Eq. di Van der Waals

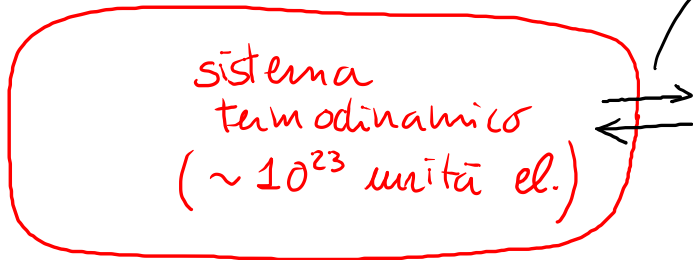


liquido in equilibrio col vapore saturo

TERMODINAMICA

Equilibrio \Rightarrow trattazione macroscopica \Rightarrow
parametri termodinamici
(variabili di stato)
 p, V, T

Sistema termodinamico



possibili scambi
di energia e materia

ambiente

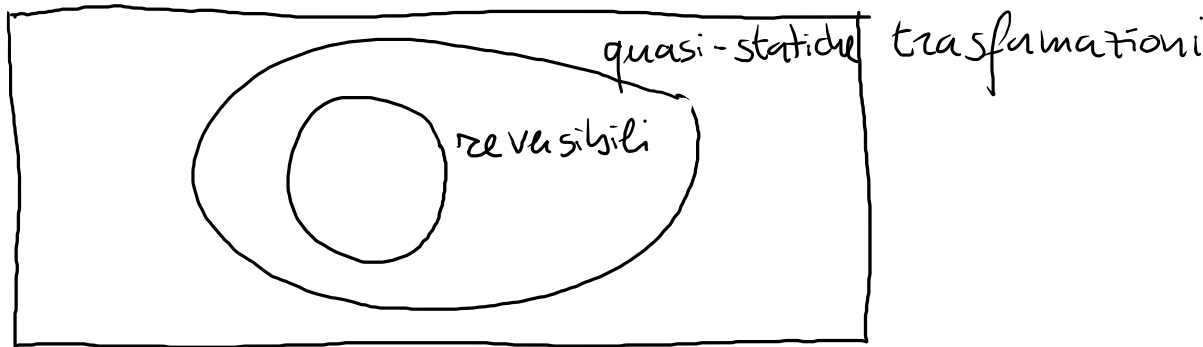
isolato: se non scambia né energia né materia

chiuso: non scambia materia ma può scambiare energia

TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE

reversibile: se sistema ed ambiente possono essere ricondotti alle condizioni iniziali

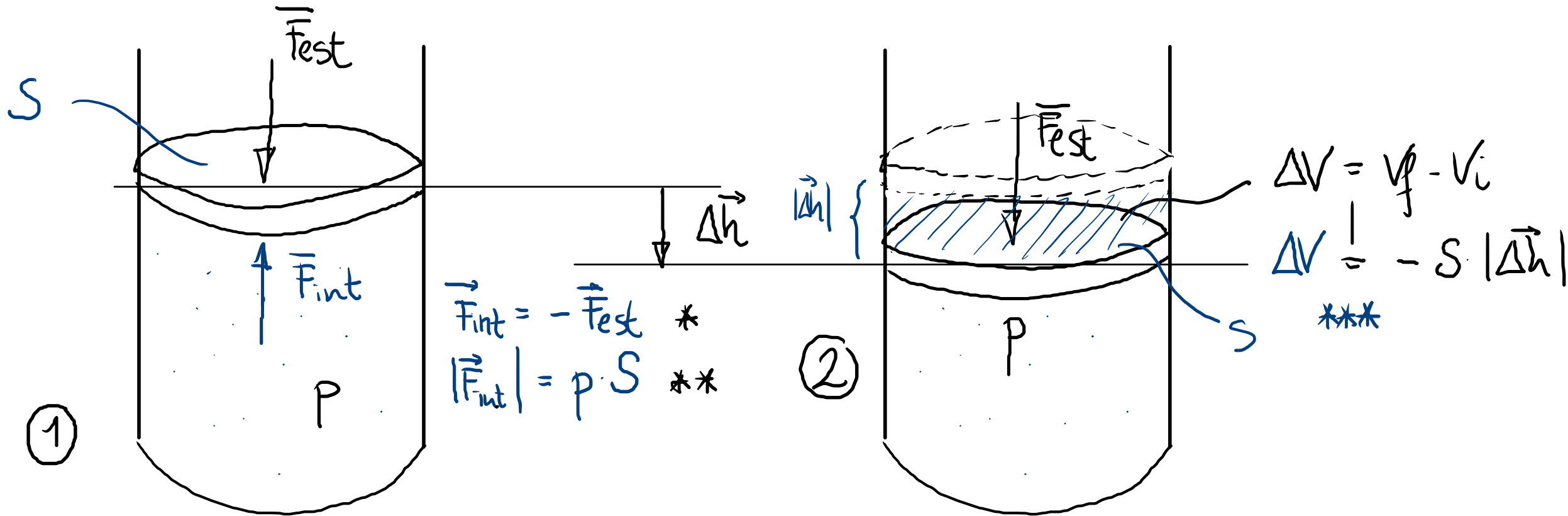
quasi-statica: se avviene attraversando stati intermedi di equilibrio



infinitesime: variazioni infinitesime delle variabili termodinamiche

LAVORO

\vec{F}_{est} costante



① → ② Trasf. quasistatica e reversibile (compressione)

$$\mathcal{L} = \vec{F}_{est} \cdot \Delta \vec{h} \quad * = -\vec{F}_{int} \cdot \Delta \vec{h} = -|\vec{F}_{int}| \cdot |\Delta \vec{h}| \cdot \underbrace{\cos \pi}_{-1} = |\vec{F}_{int}| \cdot |\Delta \vec{h}| \quad **$$

$$= pS \cdot |\Delta \vec{h}| \quad *** = -p \Delta V$$

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

e $\mathcal{L} > 0$ poiché $\Delta V < 0$

Espansione: ② → ①

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

ma $\mathcal{L} < 0$ perché ΔV è positivo

CONVENZIONE SUL SEGNO

A) Compressione: Test fanno lavoro sul sistema
 $\Delta V < 0$

$$\mathcal{L} > 0$$

B) Espansione: sistema che fa lavoro contro Test

$$\Delta V > 0$$

$$\mathcal{L} < 0$$

In ogni caso vale la formula $\mathcal{L} = -p \Delta V$

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

↑

p è costante

perché

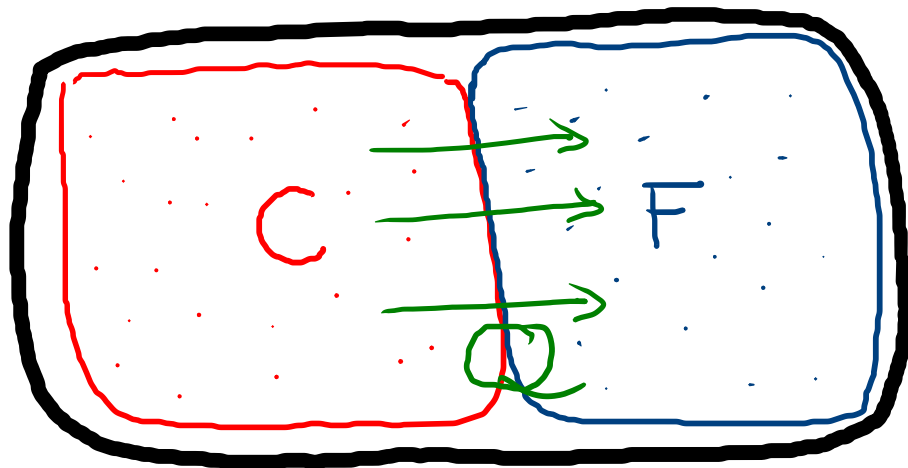
Fest \bar{v} costante

sistema in equilibrio

Se p non è costante \rightarrow trasf. infinitesima (dV)

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

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



$C+F$ è sistema isolato

$T_C > T_F$ inizialmente ...

... dopo un tempo sufficientemente lungo $T_C' = T_F' = T_e$
 si raggiunge l'equilibrio termico

\Rightarrow il calore Q si è spostato da C ad F

1 cal 1 g di H_2O da $14,5^\circ$ a $15,5^\circ$

1 Kcal 1 Kg " " "

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

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

CONVENZIONE SU SEGNO:

$Q > 0$ calore ceduto al sistema

$Q < 0$ calore ceduto dal sistema

I PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

✓ trasformazione $i \rightarrow f$ si ha $L + Q$ indipendente dalla particolare trasformazione (dipende solo da i e da f)

\Rightarrow introduciamo E_{int} tale che

$$L + Q = \Delta E_{int} = E_{int} f - E_{int} i$$

- E_{int} è una funzione di stato:
definito lo stato (con le opportune variabili di stato: ~~p, V, T, n, \dots~~)
 \Rightarrow è definito il valore di E_{int}
- E_{int} è la somma di tutte le energie, cinetiche e potenziali, delle molecole del gas

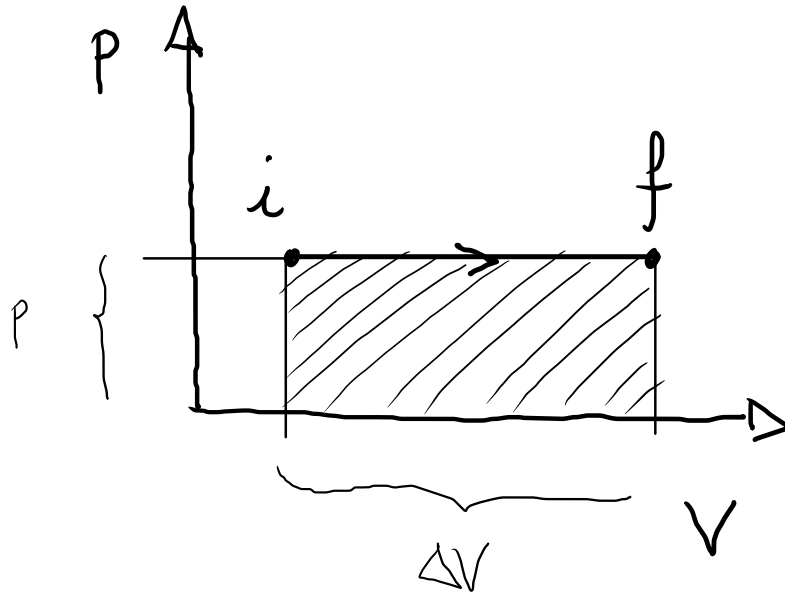
$$dE_{int} = \underbrace{dQ}_{\substack{\uparrow \\ \text{differenziale} \\ \text{esatto}}} + \underbrace{dL}_{\substack{\uparrow \\ \text{diff. non esatti}}}$$

\downarrow E_{int} è funzione di stato \Downarrow Q ed L NON sono funzioni di stato !!!

$$\Delta E_{int} = \int_i^f dE_{int}$$

TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE

- isobara
 $p = \text{cost}$



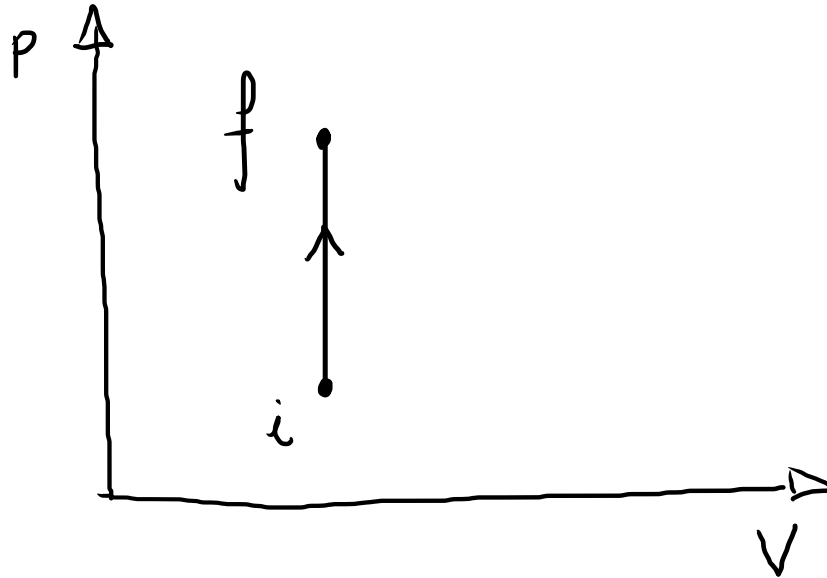
$$\mathcal{L} = -p \cdot \Delta V$$

\mathcal{L} è l'area con
segno - !!!

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

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

- isocora
 $V = \text{cost}$



$$\mathcal{L} = 0$$

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

spoiler:

$$E_{\text{int}} = n \cdot C_v \cdot T$$

calore specifico molare a V costante

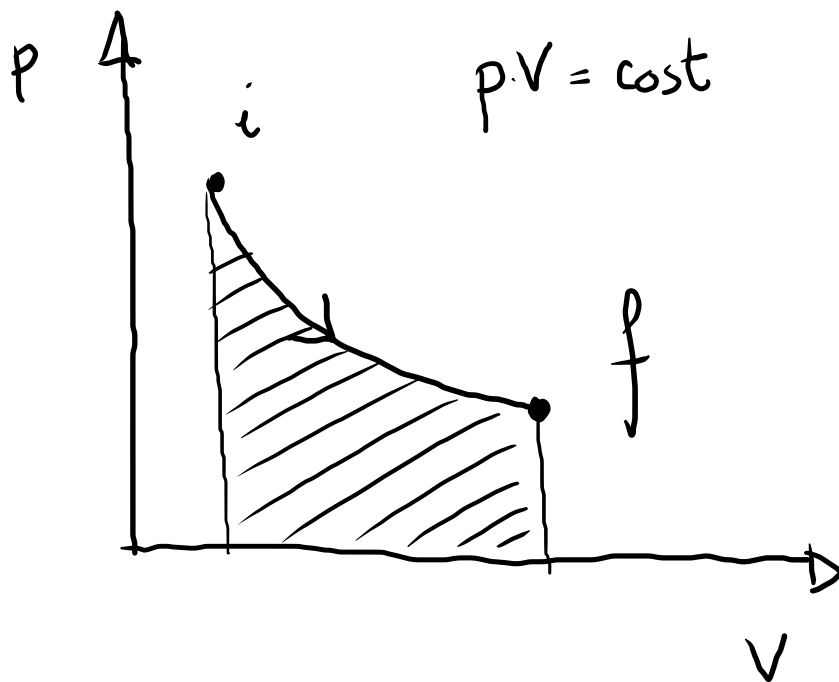
costante
che
dipende
dal gas

• isoterma

$$T = \text{const}$$

$$\Rightarrow E_{\text{int}} = \text{const}$$

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



$$\mathcal{L} + Q = 0$$

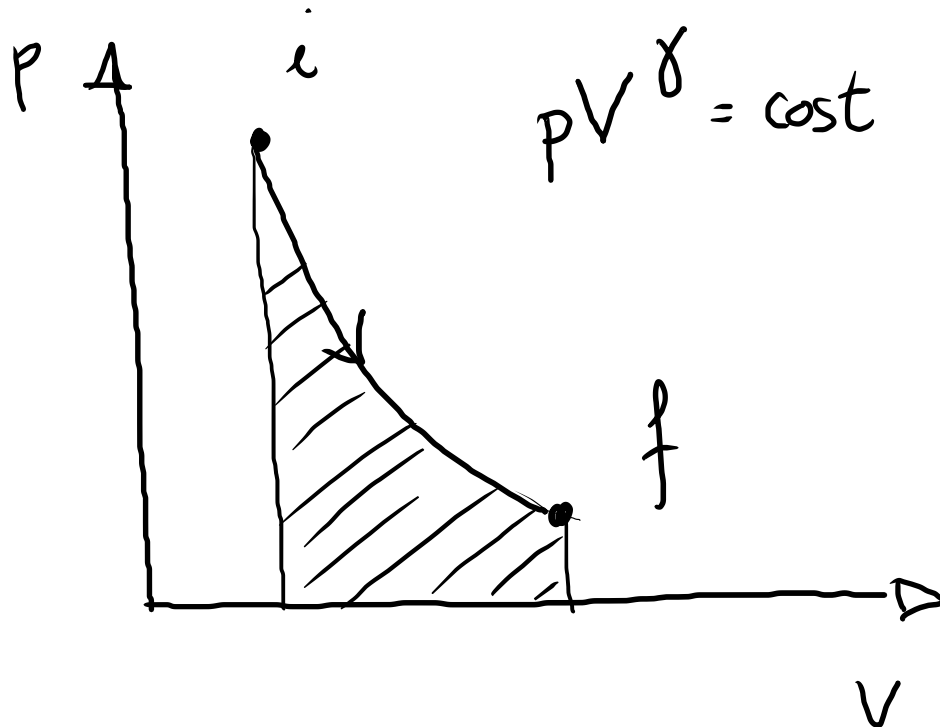
$$\mathcal{L} = -Q$$

$$\mathcal{L} = -\int_i^f p dV$$

$$Q = \int_i^f p dV$$

• adiabatica

$$Q = 0$$



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

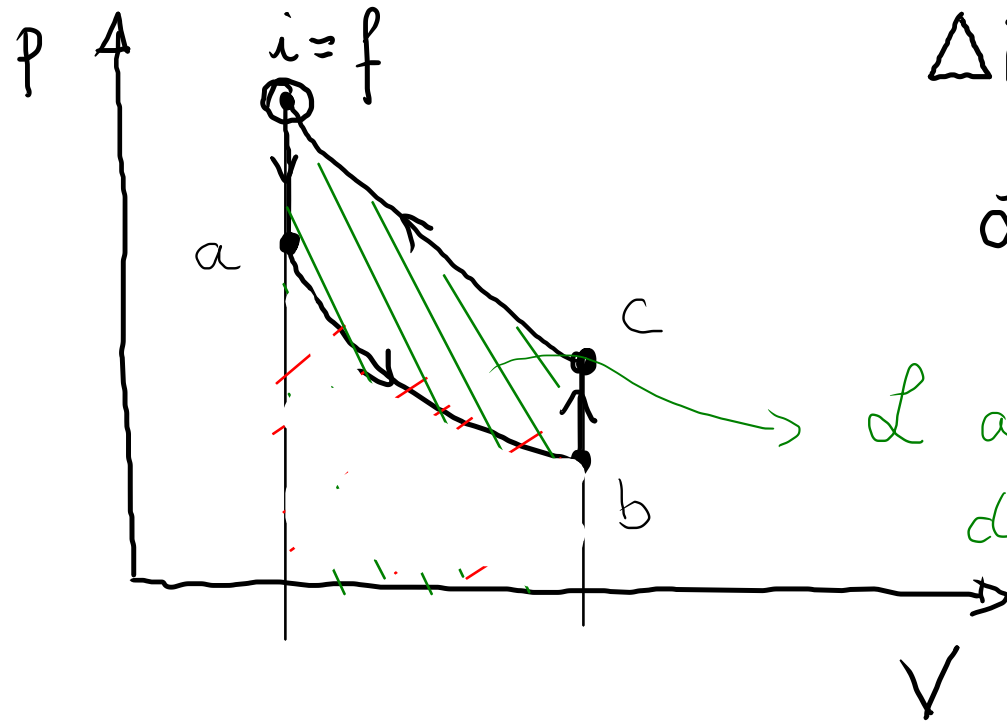
$$\mathcal{L} = -\int_i^f p dV$$

• trasformazioni cicliche

$$i = f$$

⇓

$$E_{int} i = E_{int} f$$



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

$$L + Q = 0$$

L area all'interno del ciclo
(cambiata di segno)

nel caso in figura



$$L > 0$$

iabcf

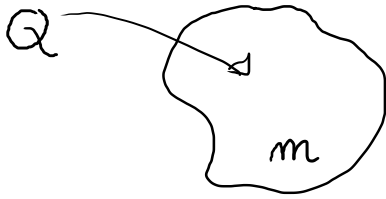


$$L < 0$$

icbaf

$$L = - \int_i^f p dV = \cancel{\int_i^a} + \int_a^b + \cancel{\int_b^c} + \int_c^f$$

CAPACITÀ TERMICA



$$\Delta T = T_f - T_i$$

$$Q = C_T \cdot \Delta T$$

$$\Delta T = \frac{Q}{C_T}$$

↑ capacità termica

$$C_T = \frac{Q}{\Delta T} \quad *$$

CALORE SPECIFICO

$$C_T = C m$$

**

↑ calore specifico

* + **

$$\frac{Q}{\Delta T} = C m$$

$$C = \frac{Q}{\Delta T \cdot m} \quad \frac{\text{Joule}}{\text{K} \cdot \text{kg}}$$

$$C_{H_2O} = \frac{1 \text{ kal}}{1^\circ\text{C} \cdot 1 \text{ kg}} = 4186 \frac{\text{J}}{^\circ\text{C} \cdot \text{kg}}$$

CALORE SPECIFICO MOLARE

$$Q = n C_m \cdot \Delta T$$

$$C_m = \frac{Q}{\Delta T \cdot n} \quad \frac{\text{Joule}}{\text{K mol}}$$

$$C = \frac{Q}{\Delta T \cdot m}$$

$$C_m = C \left(\frac{m}{n} \right)$$

massa molare

$$C_{m \text{ H}_2\text{O}} = \frac{1 \text{ cal}}{1 \text{ K} \cdot \cancel{1 \text{ g}}} \cdot \frac{18 \cancel{\text{ g}}}{\text{mol}} = \frac{18 \text{ cal}}{\text{K mol}}$$

$$C_m \cong \frac{6 \text{ cal}}{\text{K mol}}$$

valore tipico per molte
sostanze allo stato solido

CALORE SPECIFICO MOLARE PER I GAS

C_p calore specifico molare a p costante
 C_v " " " a V costante

$$C_p > C_v$$

$$C_p - C_v = R$$

costante fondamentale dei gas
 $8,314 \frac{J}{K \text{ mol}}$

x i gas perfetti

monoatomico

$$C_v = \frac{3}{2} R$$

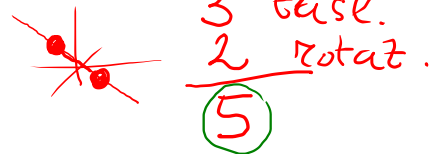
$$C_p = \frac{5}{2} R$$



biatomico

$$C_v = \frac{5}{2} R$$

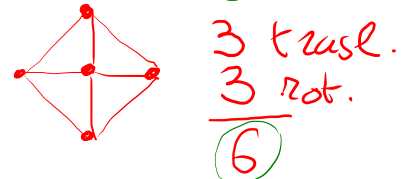
$$C_p = \frac{7}{2} R$$



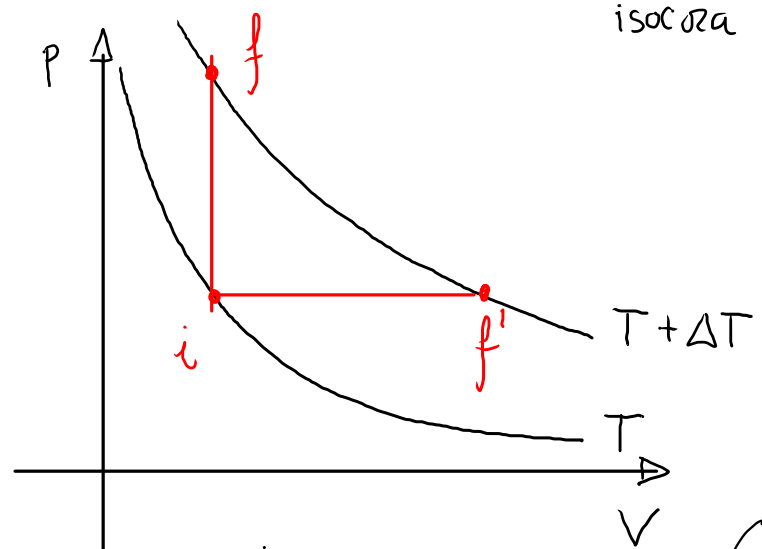
poliatomico

$$C_v = 3R$$

$$C_p = 4R$$



dim: $C_p - C_v = R$



isocora "if" :

$Q + \cancel{L} = \Delta E_{int}$
 $Q = n C_v \cdot \Delta T$

$\Delta E_{int} = n \cdot C_v \cdot \Delta T$ *

$\Rightarrow E_{int} = n C_v T$
 $\Rightarrow \text{vale sempre} \Leftarrow$

isobara "if"

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

I $p V_i = n R T_i$

II $p V_{f'} = n R T_{f'}$

II-I $p (V_{f'} - V_i) = n R (T_{f'} - T_i)$

$p \cdot \Delta V = n R \Delta T$

$Q - n R \Delta T = \Delta E_{int}$

$n C_p \Delta T - n R \Delta T = \Delta E_{int}$ **

$E_{int f} = E_{int f'} \Rightarrow * = **$

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

$C_p - R = C_v$

PASSAGGI DI FASE

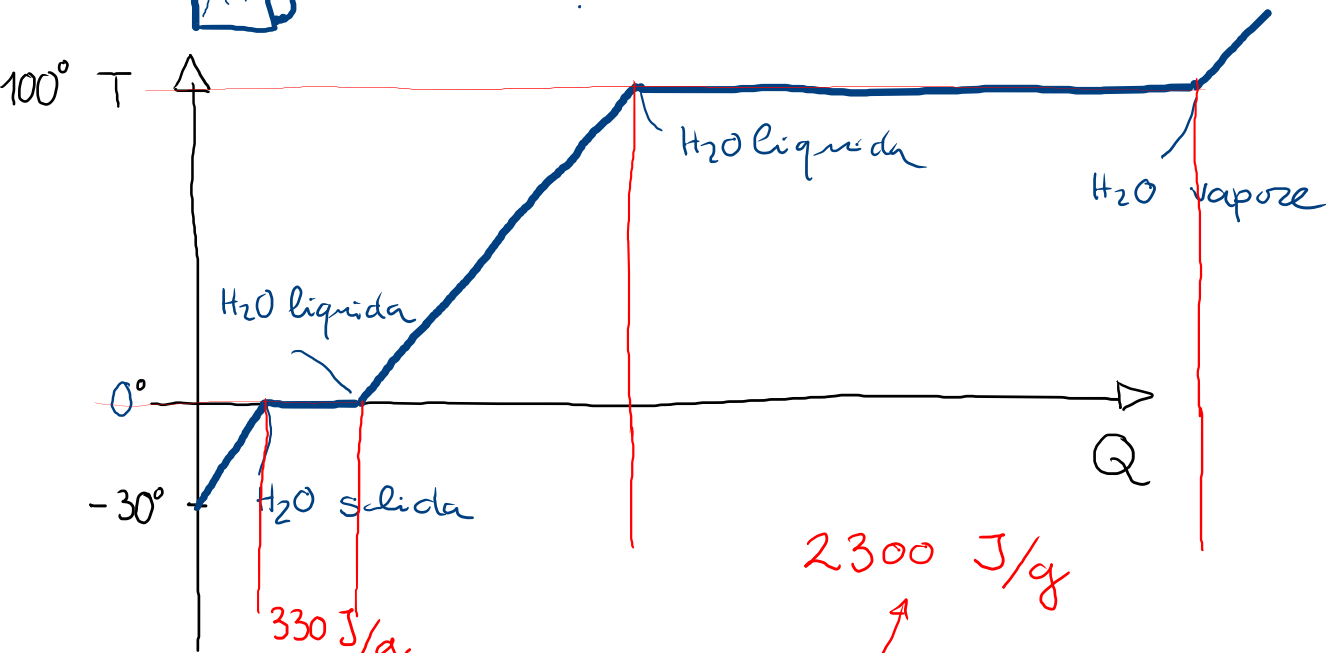
$$m = 1g$$



cubetto di ghiaccio

$$T_c = -30^\circ C$$

$p = p_{atm}$



$$2300 \text{ J/g}$$

calore latente di vaporizzazione

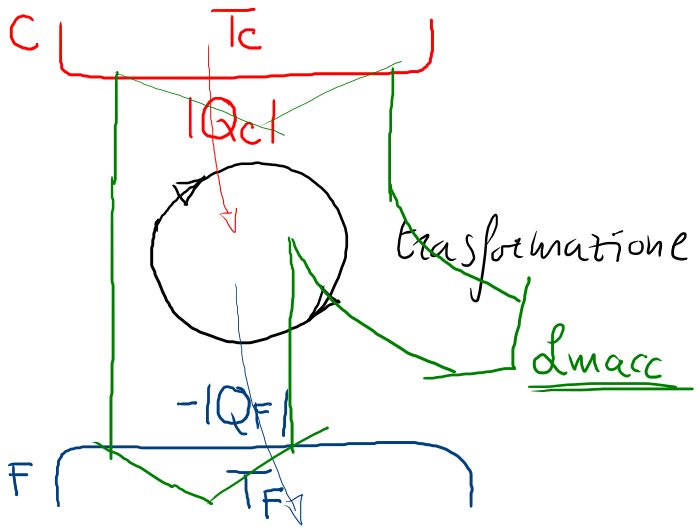
CALORE LATENTE

calore latente di fusione

$$Q = (\pm) K m$$

calore assorbito (+) o ceduto (-)

MACCHINE TERMICHE



$$|Q_c| > |Q_f|$$

$$\underline{L_{macc}} = |Q_c| - |Q_f|$$

$$\eta = \frac{L_{macc}}{|Q_c|} = \frac{|Q_c| - |Q_f|}{|Q_c|} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|}$$

$$T_c > T_f$$

C ed F sono tenostati
(capacità termica infinita)

trasformazione ciclica : I principio

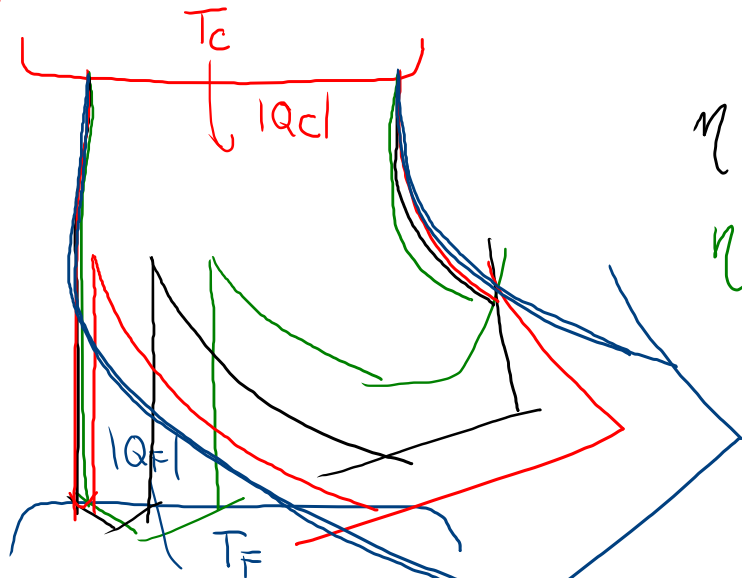
$$Q + L = \Delta E_{int} = 0$$

$$Q = -L$$

$$\underline{|Q_c| - |Q_f| = -L \equiv L_{macc}}$$

$$\left. \begin{aligned} L &= |Q_f| - |Q_c| < 0 \\ L_{macc} &> 0 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{lavoro} \\ \text{fatto} \\ \text{DAL} \\ \text{SISTEMA} \end{array}$$

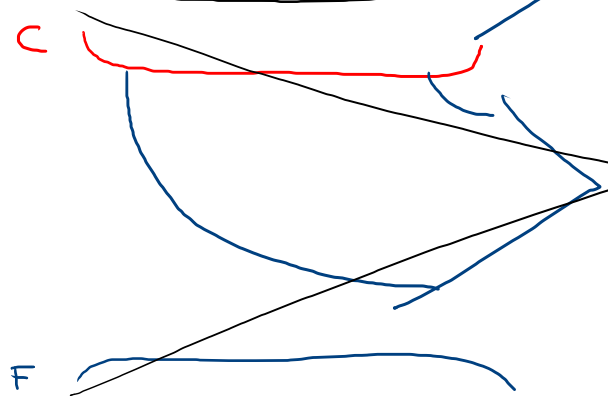
II PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA



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

$$\eta < \eta < \eta$$

NON ESISTE (Kelvin-Planck)

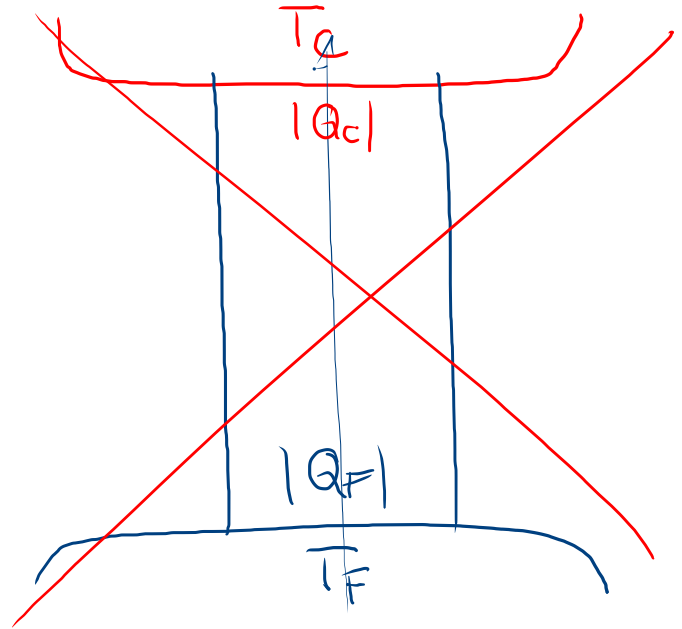
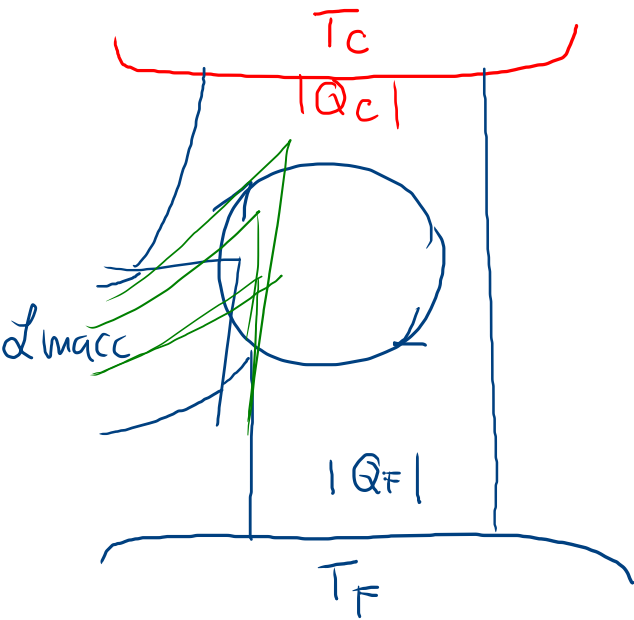


$$|Q_f| = 0$$

$$L_{\text{max}} = |Q_c|$$

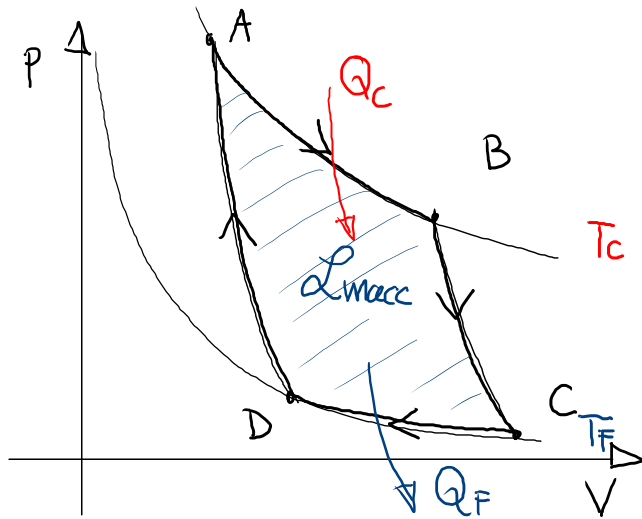
$$\eta = 1$$

II PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA (en. alternativo)



non esiste!
(Clausius)

CICLO DI CARNOT

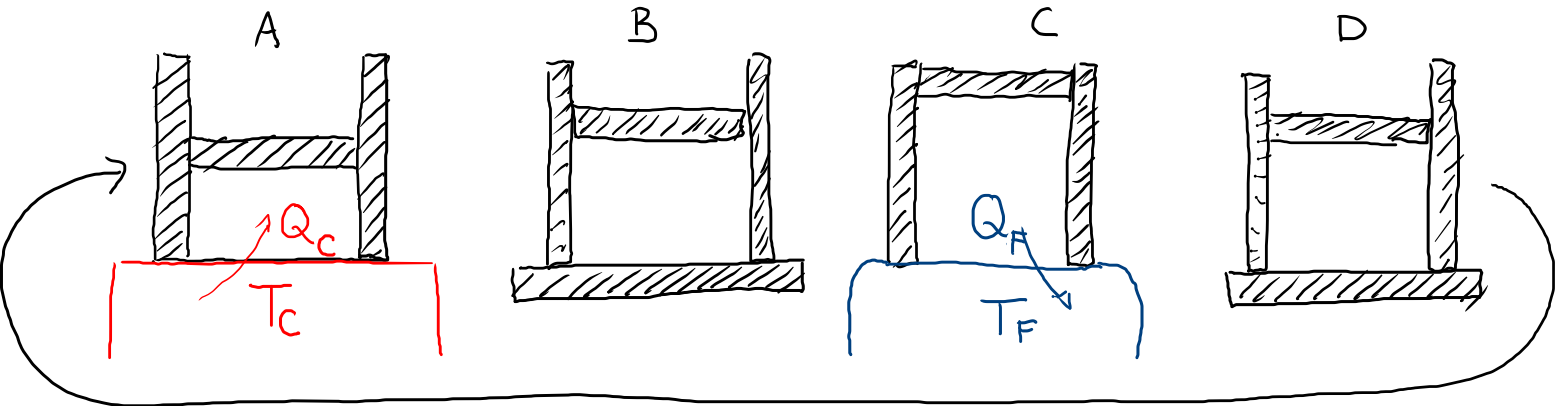


- isoterme ($A \rightarrow B, C \rightarrow D$): $pV = \text{cost}$
- adiabatiche ($B \rightarrow C, D \rightarrow A$): $pV^\gamma = \text{cost}$
(TUTTE REVERSIBILI)

$$\gamma > 1 \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1$$

$$L_{\text{macc}} = |Q_c| - |Q_f| > 0$$

$$\eta = \frac{L_{\text{macc}}}{|Q_c|} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|}$$

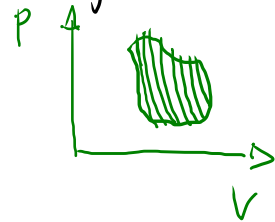


$$1) \quad \frac{|Q_F|}{|Q_C|} = \frac{T_F}{T_C} \quad (\text{in Kelvin})$$

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

vale per il ciclo di Carnot E
per tutti i cicli che utilizzano trasformazioni
REVERSIBILI

$$2) \quad \eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$



è il rendimento massimo σ
per una macchina termica che
opera tra T_C e T_F .

Teorema di Nernst : $T_F \neq 0$ e quindi $\eta < 1$
NERNST

ENTALPIA H

$$H = E_{int} + pV$$

è funzione di stato

• Se p è cost.

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta E_{int} + p\Delta V \\ &= Q + \cancel{d} + p\Delta V \\ &= Q - \cancel{p\Delta V} + \cancel{p\Delta V} \\ &= Q \end{aligned}$$

$$\Delta H < 0 \quad \text{esotermica}$$

$$\Delta H > 0 \quad \text{endotermica}$$

• Nel caso di trasformazione che non coinvolge la fase gassosa $\Delta V \rightarrow 0$

e p cost.

$$\Delta H = \Delta E_{int} + \cancel{p\Delta V} \rightarrow 0$$

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

ENTROPIA S

isoterme reversibili $\Rightarrow \frac{Q}{T}$ dipende solo da stato i e stato f \Rightarrow

$$\Delta S = S_f - S_i = \left(\frac{Q}{T}\right)_{\text{rev}}$$

Disuguaglianza di Clausius:

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

non-isoterma reversibile \Rightarrow transf. infinitesimale

$$dS = \left(\frac{dQ}{T}\right)_{\text{rev}}$$

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \left(\frac{dQ}{T}\right)_{\text{rev}}$$

isobara $dQ = n c_p dT$

isocora $dQ = n c_v dT$

adiabatica $dQ = 0$

....

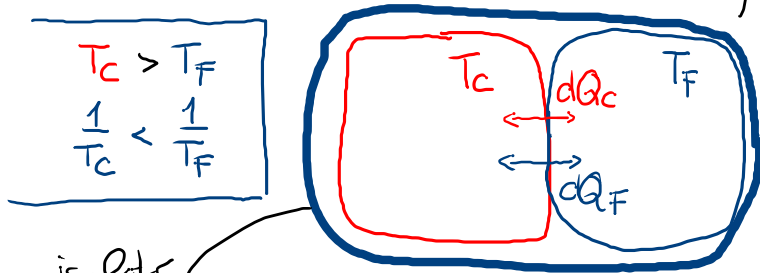
$$\int \frac{1}{x} dx = \ln|x| + c$$

ENTROPIA & II PRINCIPIO

In un sistema isolato, nelle trasformazioni naturali:

$$\Delta S \geq 0$$

e $\Delta S = 0$ solo se la trasformazione è reversibile.



$$dS = dS_c + dS_f \geq 0$$

$$dS_c = \frac{dQ_c}{T_c} \quad dS_f = \frac{dQ_f}{T_f}$$

$$\rightarrow dQ_{TOT} = 0 = dQ_c + dQ_f = 0$$

$$\Rightarrow dQ_c = -dQ_f \quad \Rightarrow dQ_f = -dQ_c$$

$$\rightarrow dS \geq 0$$

$$dS_c + dS_f \geq 0$$

$$\frac{dQ_c}{T_c} + \frac{dQ_f}{T_f} \geq 0$$

$$\frac{dQ_c}{T_c} - \frac{dQ_c}{T_f} \geq 0$$

$$\boxed{dQ_f > 0}$$

$$\Leftarrow \boxed{dQ_c < 0}$$

$$\Leftarrow dQ_c \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_f} \right) \geq 0$$

ENERGIA LIBERA

di Gibbs $G = H - TS$

di Helmholtz $F = E_{int} - TS$

p cost, no fase gassosa $\Delta V \rightarrow 0 \Rightarrow \Delta G \cong \Delta F$

sistema chiuso e T costante

$$\Delta G < 0$$
$$(\Delta G > 0$$

esotergoniche
endotergoniche)

$$\Delta G = \Delta H - \underbrace{T \Delta S}_{\text{imputante}}$$

RIEPILOGO SULLE FUNZIONI DI STATO

$$E_{int}$$

$$H = E_{int} - pV$$

$$G = H - TS$$

$$F = E_{int} - TS$$

$$E_{int}(V, S)$$

$$H(p, S)$$

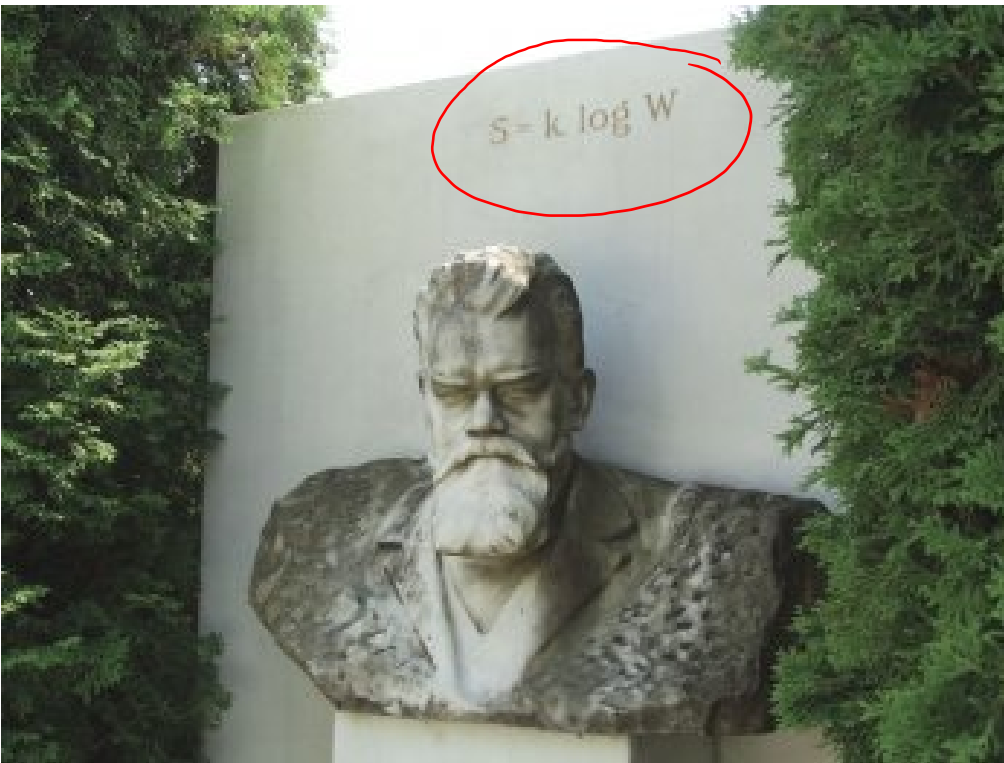
$$G(p, T)$$

$$F(V, T)$$

← è utile
p e T
sono costanti

$$S = k_B \ln W$$

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



W numero di
 μ stati
che corrisponde
ad un
macrostato