

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**:

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

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

- χ : 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:

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

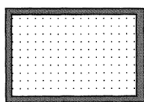
- 1 Introduzione
- 2 Sistemi termodinamici e variabili termodinamiche**
- 3 Principio zero della termodinamica e definizione di temperatura
- 4 Risultati della meccanica classica

Sistemi e variabili termodinamiche

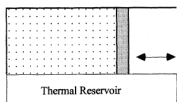
Definizioni

sistemi termodinamici

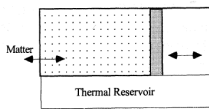
- Sistema **isolato**: il suo stato non è influenzato dall'ambiente
 - **nessuno** scambio di materia e/o energia
- Sistema **chiuso**: può scambiare energia con l'ambiente; la composizione **può cambiare** (reazioni chimiche)
 - **nessuno** scambio di materia con l'ambiente
- Sistema **aperto**: scambia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

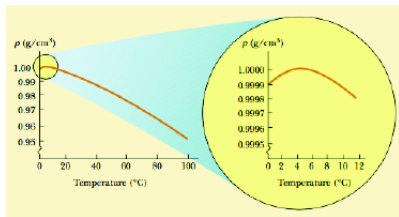
- **fase:** porzione di un sistema **spazialmente uniforme**
 - in tutte le sue proprietà
- Esempio: liquido in equilibrio con il suo vapore:
 - due fasi omogenee
 - si trascura l'interfase
 - si trascurano gli effetti del campo gravitazionale

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 (ρ), pressione (p), temperatura, (T), viscosità (η) ...
 - 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**



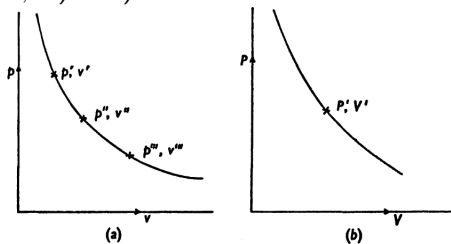
vaso di Dewar

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
 $(f(p, v) = F(P, V) = \theta)$



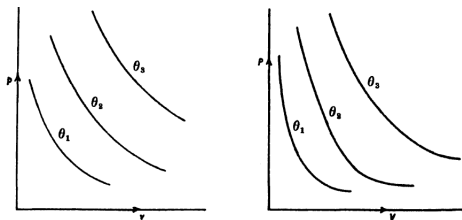
isoterme dei corpi A e B

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

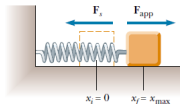
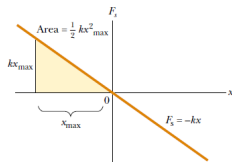
Lavoro

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**