

Introduzione alla fisica 261SM I principi della termodinamica

Prof. Pierre Thibault
pthibault@units.it



Calore



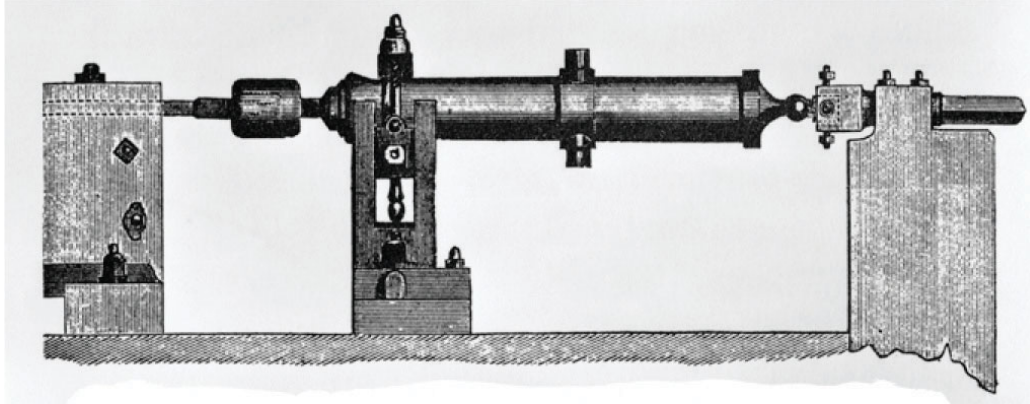
Antoine-Laurent de Lavoisier
(1743-1794)

(...) Nous savons, en général, que tous les corps de la nature sont plongés dans le calorique, qu'ils en sont environnés, pénétrés de toutes parts, et (...) que le plus souvent il en écarte les molécules, il exerce sur elles une force répulsive (...)

(...) Sappiamo, in generale, che tutti i corpi della natura sono immersi nel calorico, che ne sono circondati, penetrati da ogni parte, e (...) che il più delle volte ne allontana le molecole, esercitando su di esse una forza repulsiva (...)

Lavoisier, *Traité élémentaire de Chimie*, 1789.

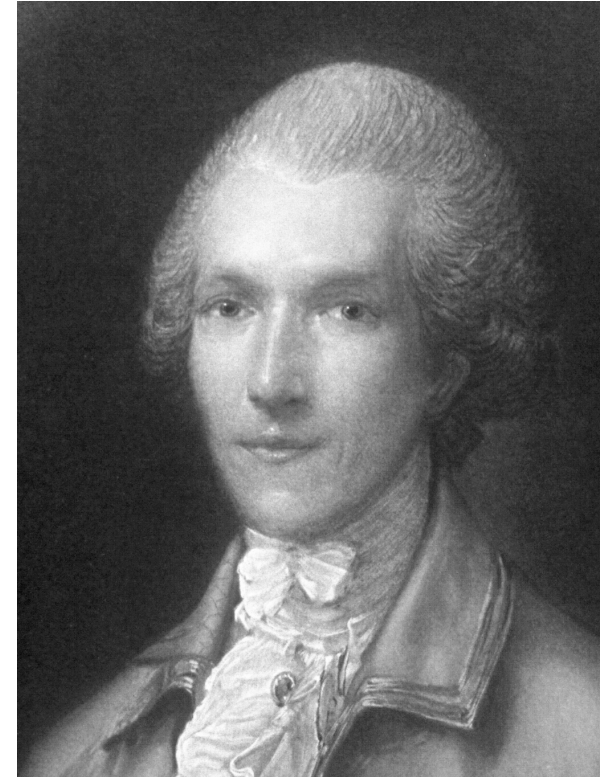
Calore



"(...) it appears to me to be extremely difficult, if not quite impossible, to form any distinct idea of anything capable of being excited and communicated in the manner the Heat was excited and communicated in these experiments, except it be motion."

"(...) mi sembra estremamente difficile, se non addirittura impossibile, farsi un'idea distinta di qualcosa che possa essere eccitato e comunicato allo stesso modo in cui il Calore è stato eccitato e comunicato in questi esperimenti, a meno che non si tratti di moto."

Rumford, Philosophical Transactions (1798).



Benjamin Thomson,
count Rumford
(1753-1814)

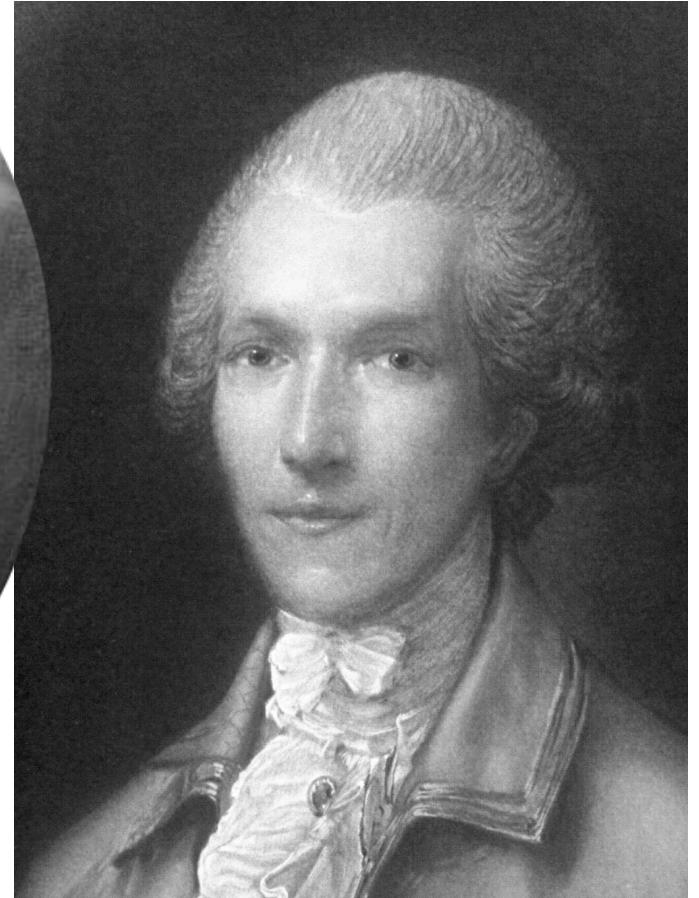
Calore



Antoine-Laurent de Lavoisier
(1743-1794)



Marie-Anne Paulze
(1758-1836)



Benjamin Thomson,
count Rumford
(1753-1814)

Calore e lavoro

Calore

- Energia trasferita tra un sistema e l'ambiente (o tra due sistemi) a causa di una differenza di temperatura.

Lavoro

- Energia trasferita tra un sistema e l'ambiente attraverso un cambiamento di parametri ~~a change of external parameters~~ (più comunemente volume e pressione). "Energia utile": può sollevare un peso.

Lavoro

$$W = \int \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

$$F = P \cdot A$$

← area del pistone

$$dV = dx A$$

$$W = - \int P dV$$

convenzione:

W è il lavoro compiuto dall'ambiente
sul gas e no dal gas sull'ambiente

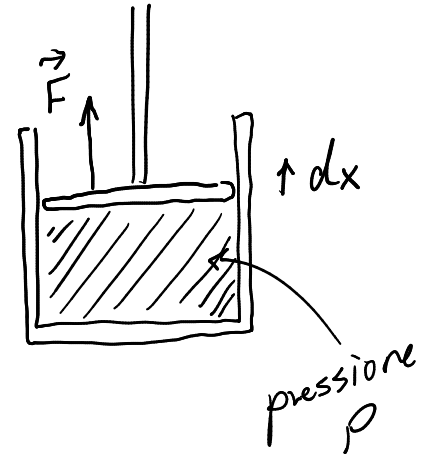
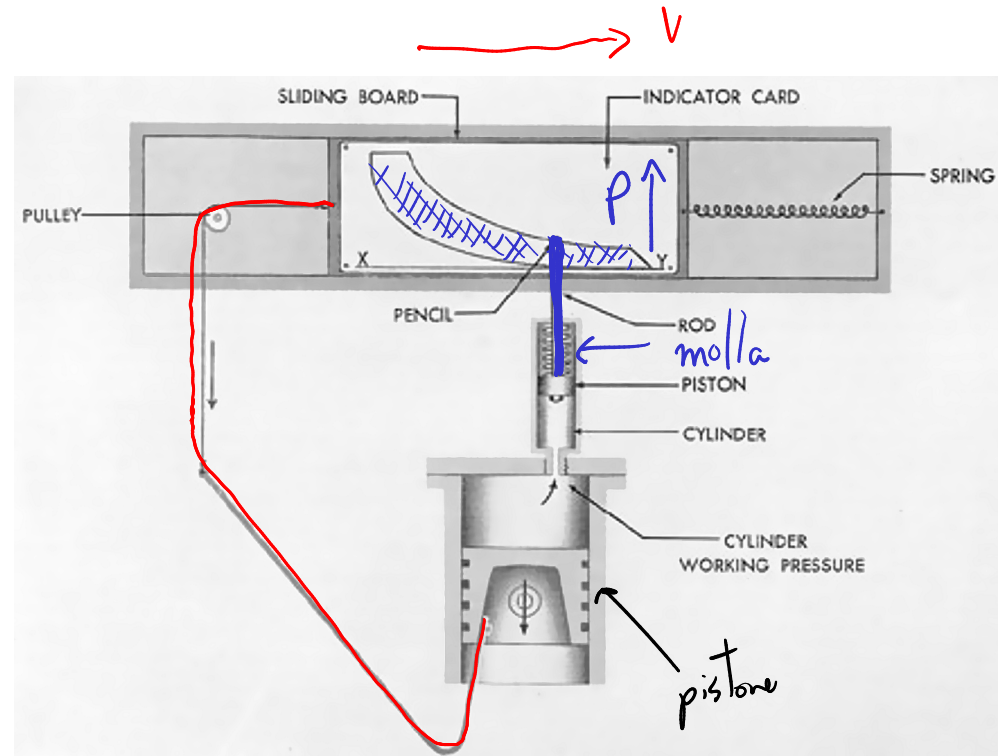
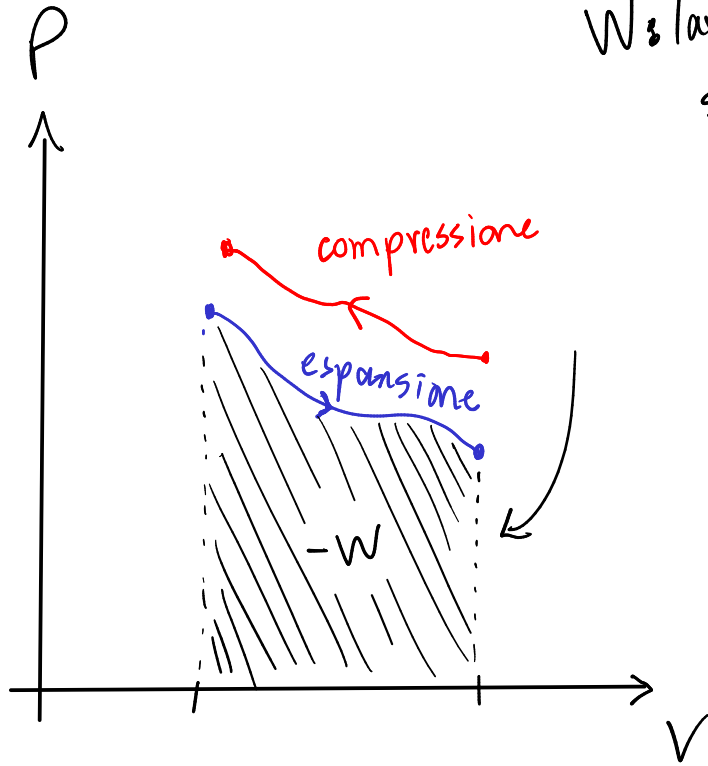
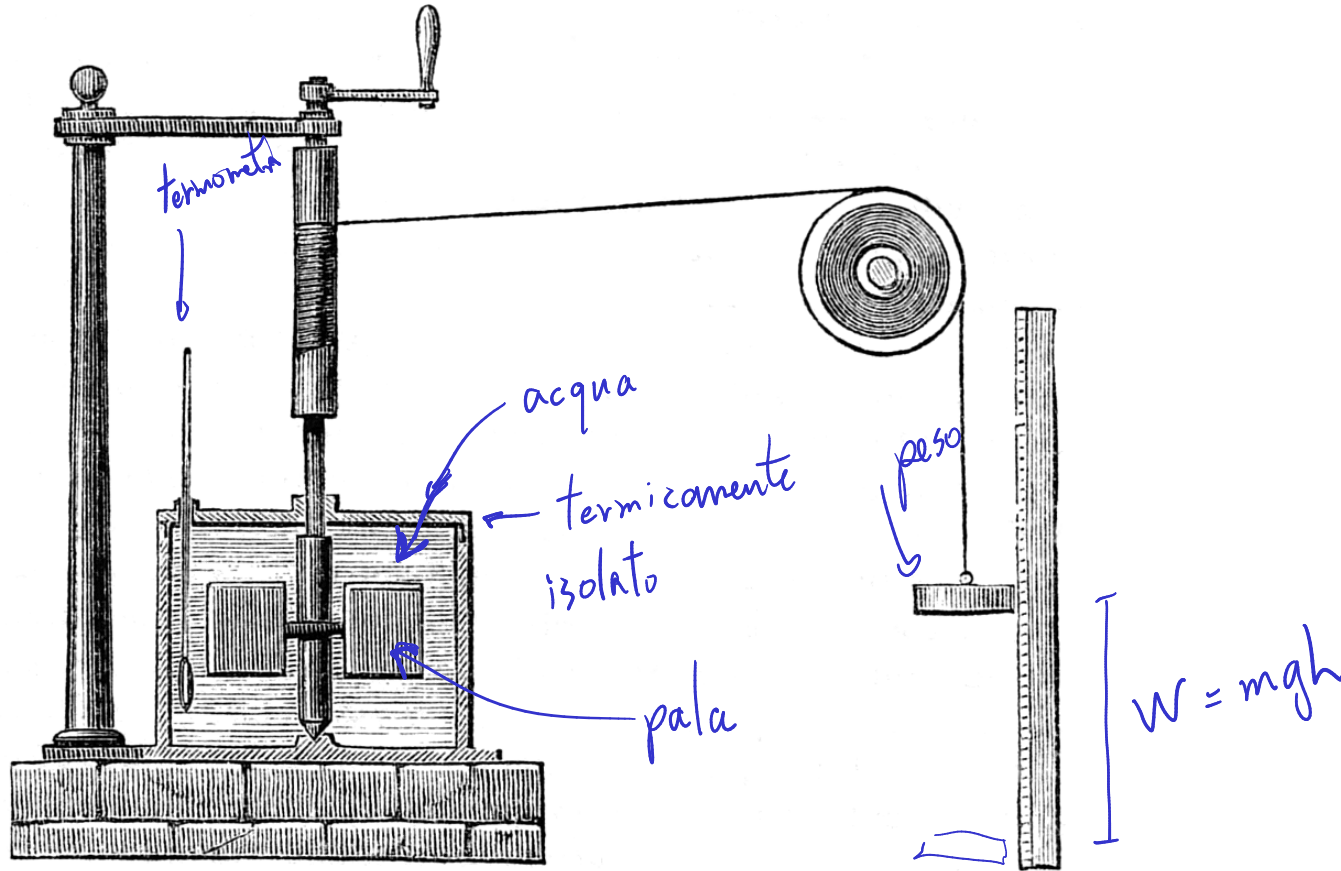


Diagramma PV

W lavoro compiuto sul gas



L'esperimento di Joule



$$\Delta U = mgh \leftarrow$$

$$\Delta U = C \Delta T \leftarrow$$

Joule ha dimostrato
che questi sono
uguali

Il primo principio della termodinamica

Conservazione dell'energia

calore dentro il sistema

$$\Delta U = Q + W$$

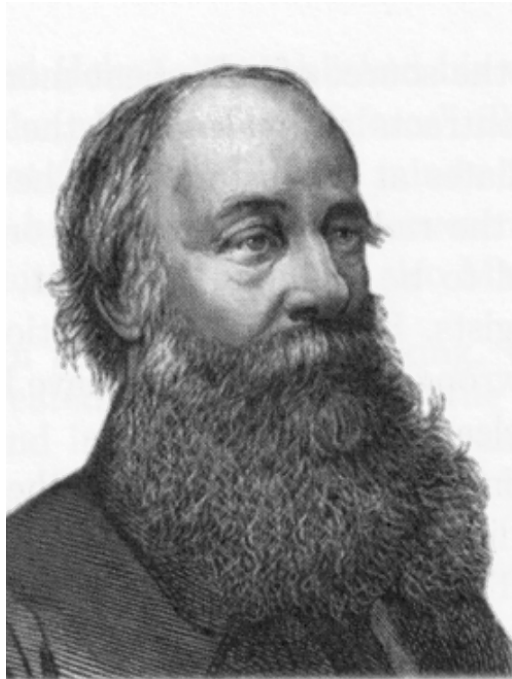
↑
variazione dell'energia
interna

↑
lavoro fatto sul sistema

versione infinitesimale: $dU = \underline{\delta Q} + \underline{\delta W} !$

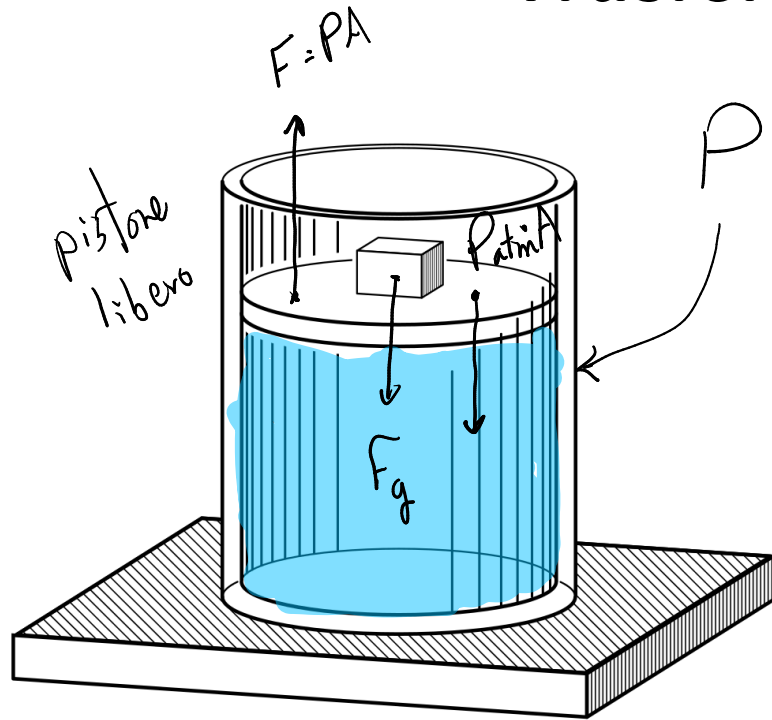
"Since I hold the view that only the Creator has the power to destruct, I agree with (...) Faraday, that any theory that leads to the destruction of force is necessarily False."

"Poiché ritengo che solo il Creatore abbia il potere di distruggere, concordo con (...) Faraday, che ogni teoria che porti alla distruzione della forza sia necessariamente falsa."



John Prescott Joule
(1818 - 1889)

Trasformazione isobara, = pressione costante



piastra \downarrow

temperatura passa da T_i
a T_f

$$P = P_{atm} + \frac{F_g}{A} \quad \text{equilibrio meccanico}$$

\Rightarrow pressione costante

costante \downarrow $PV = nRT$

$$PV_i = nRT_i$$

$$PV_f = nRT_f$$

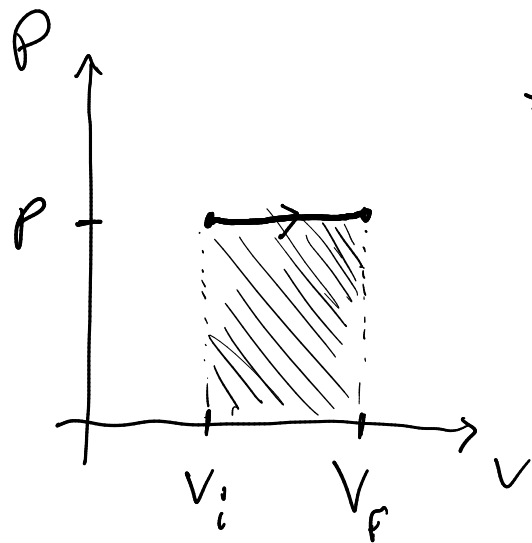
variazioni di volume

$$P \Delta V = nR \Delta T$$

$$\Delta V = \frac{nR}{P} \Delta T$$

variazioni di temperatura \uparrow

Trasformazione isobara



* lavoro fatto sul gas = $W = - \int_i^f P dV$
 $= -P \Delta V$

$$W = -n R \Delta T$$

* variazione di energia interna:

$$\Delta U = n c_v \Delta T$$

Relazione di
Mayer

$$c_p - c_v = R$$

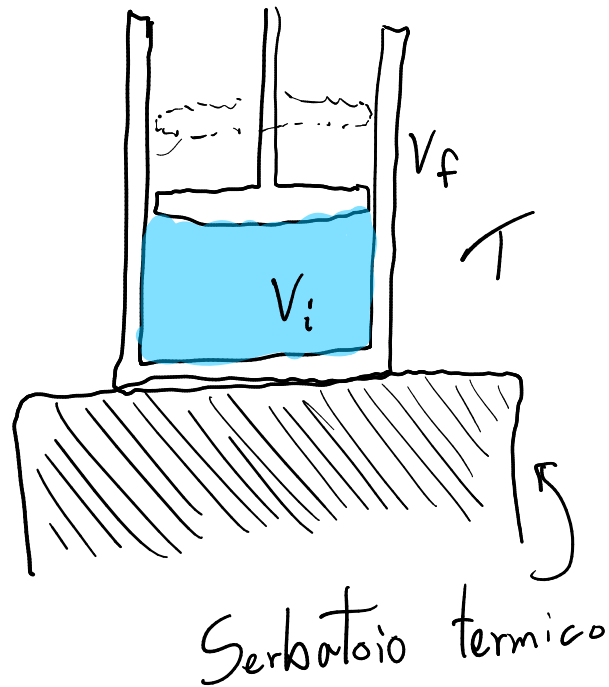
* primo principio: $\Delta U = Q + W$

$$Q = \Delta U - W = n (R + c_v) \Delta T$$

Definizione generale del calore specifico: $c_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V$ $c_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P$
pressione costante \underline{P}

Espansione isoterma

temperatura
costante



sistema mantenuto a temperatura costante

$$\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = n c_v \Delta T = 0$$

$$\Delta U = Q + W \Rightarrow Q = -W$$

$$PV = nRT$$

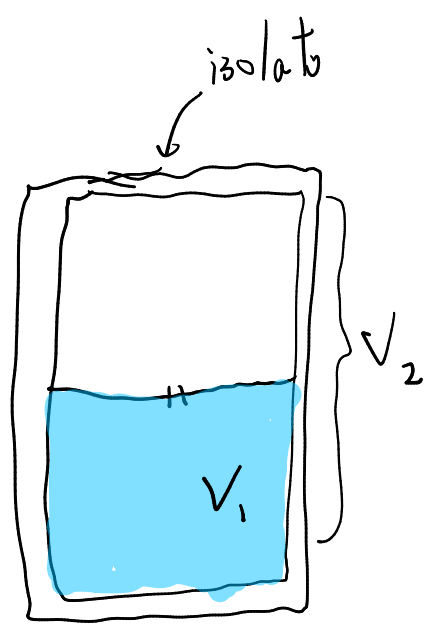
↑ costante

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV = - \int_{V_i}^{V_f} nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$Q = nRT \left(\frac{V_f}{V_i}\right) \leftarrow \text{calore dentro il gas}$$

Espansione libera (di Joule)



gas: inizialmente di volume V_1

sistema isolato; $Q = 0$, $W = 0$

parete rimossa: $V_1 \rightarrow V_2$

$\Delta U = 0 \Rightarrow \Delta T = 0$, solo variazioni di pressione

$$\Delta U = Q + W$$

$$0 = 0 + 0$$

espansione isoterma: reversibile

espansione libera: spontanea!

Termodinamica

Variabile di stato

Variabile che descrive lo stato di un sistema: P, T, V, n, U, S

Equazione di stato

equazione che collega parametri macroscopici di un sistema (variabili di stato)

Equilibrio

termico

due sistemi in eq. termico hanno la stessa temperatura

termodinamico

||

termico + meccanico

tutti i parametri sono costanti

meccanico

risultante delle forze è nulla: no scambio lavoro

Trasformazione (processo)

cambio di stato

Trasformazione quasi-statica

processo idealizzato in cui un sistema rimane in equilibrio "infinitesimalmente" vicino all'equilibrio

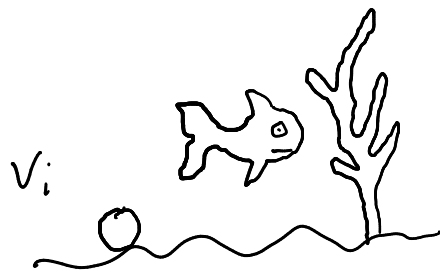
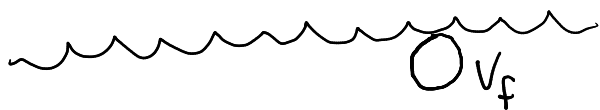
Ciclo termodinamico

trasformazioni che inizia e finisce nello stesso stato

W, Q non sono variabili di stato

δW invece di dW

16. ••• Una bolla d'aria con un volume di 20 cm^3 si trova sul fondo di un lago profondo 40 m , nel quale la temperatura è $4,0 \text{ }^\circ\text{C}$. La bolla sale in superficie, dove la temperatura è $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Supponete che la temperatura della bolla sia la stessa dell'acqua circostante. Proprio all'istante in cui la bolla raggiunge la superficie, qual è il suo volume?



$$V_f = \frac{nRT_f}{P_f}$$

* prima: $\frac{dP}{dz} = -\rho g \Rightarrow$

$$P(z) = P_{atm} - \rho g z$$

$$= P_{atm} \left(1 - \frac{z}{L}\right)$$

$$L = \frac{P_{atm}}{\rho g}$$

$$n = \frac{V_i P_i}{RT_i}$$

$$V_f = V_i \frac{P_i}{P_f} \frac{T_f}{T_i}$$

$$= V_i \frac{P_{atm} \left(1 + \frac{40}{10.3}\right)}{P_{atm}} \frac{273.15 + 20}{273.15 + 4}$$

$$= 5.2 V_i$$

$$\approx 100 \text{ cm}^3$$

Trasformazioni reversibili e irreversibili

- Una trasformazione **reversibile** è un percorso termodinamico che rimane costantemente infinitesimale vicino all'equilibrio (trasformazione "quasi-statica") e **che può essere ripercorso all'indietro** per ottenere esattamente lo stato iniziale.
- Un processo **spontaneo** avviene senza intervento esterno. È **irreversibile**.



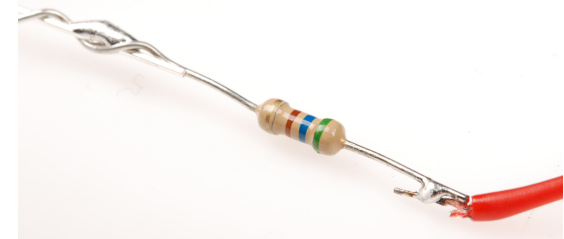
Moto con attrito



Mescolamento



Trasformazioni con grande variazioni di temperatura



Corrente in una resistenza

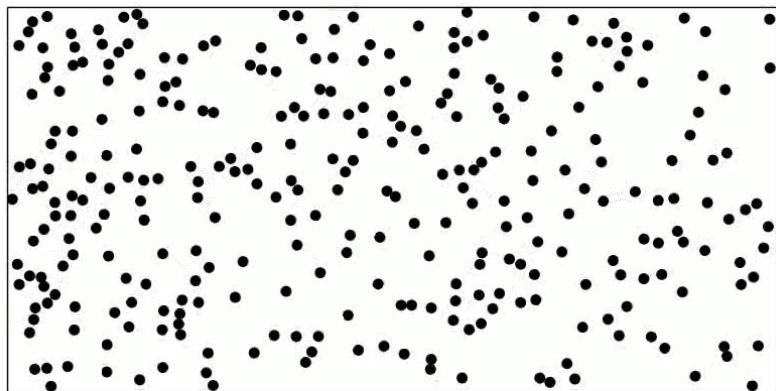
Microstati e probabilità

Quale di questi stati è più probabile?

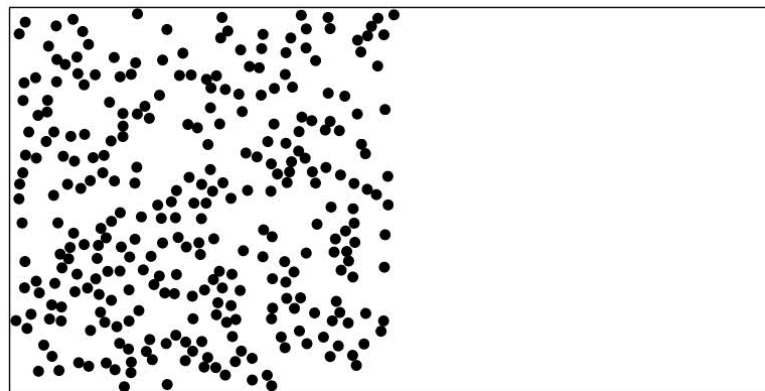
micro

probabilità
uguale

A



B



microstato: elenco di tutte le posizioni e velocità

Microstati e molteplicità

Microstati: informazione completa

$$\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots$$

$$\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \dots$$

(Ipotesi fondamentale: un sistema isolato può essere trovato con uguale probabilità in ciascuno dei suoi microstati accessibili)

probabilità per uno microstato:

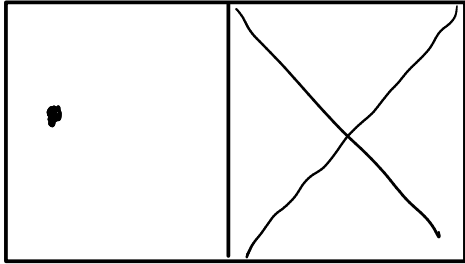
$$p = \frac{1}{\Omega}$$

$\Omega = \text{molteplicità} = \text{numero totale di microstati}$

Quanti microstati ci sono?

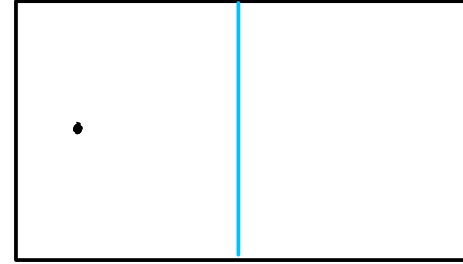
Multiplicità e espansione libera

1 molecola



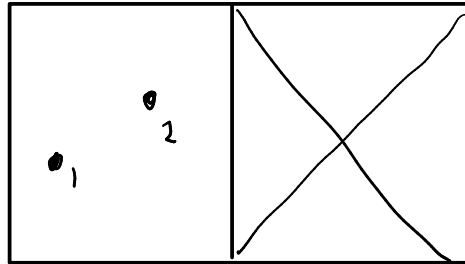
$$\Omega_1 = \Omega_0$$

1 molecola



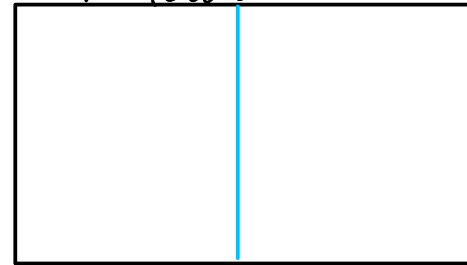
$$\Omega_0' = \frac{V_2}{V_1} \Omega_0$$

V_1
2 molecole



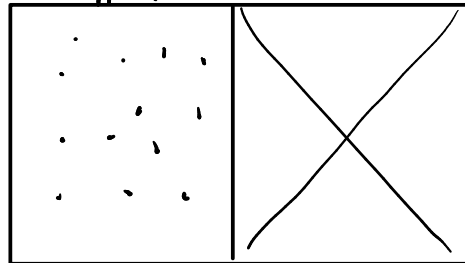
$$\Omega_2 = \Omega_0^2$$

V_2
2 molecole

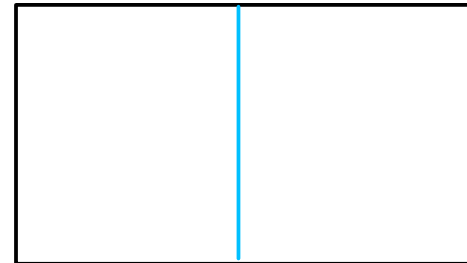


$$\Omega_0' = \left(\frac{V_2}{V_1} \Omega_0 \right)^2$$

N molecole



$$\Omega_N = \Omega_0^N$$



$$\Omega_N' = \left(\frac{V_2}{V_1} \Omega_0 \right)^N$$

L'entropia di Boltzmann

$$S = k_B \ln(\Omega)$$

Valore assoluto di S è difficile a calcolare (o misurare)

Quello che più spesso ci interessa: variazione di entropia

$$\Delta S = S' - S$$

$$= k_B \ln(\Omega') - k_B \ln(\Omega)$$

$$= k_B \ln\left(\frac{\Omega'}{\Omega}\right)$$

\Rightarrow espansione libera:

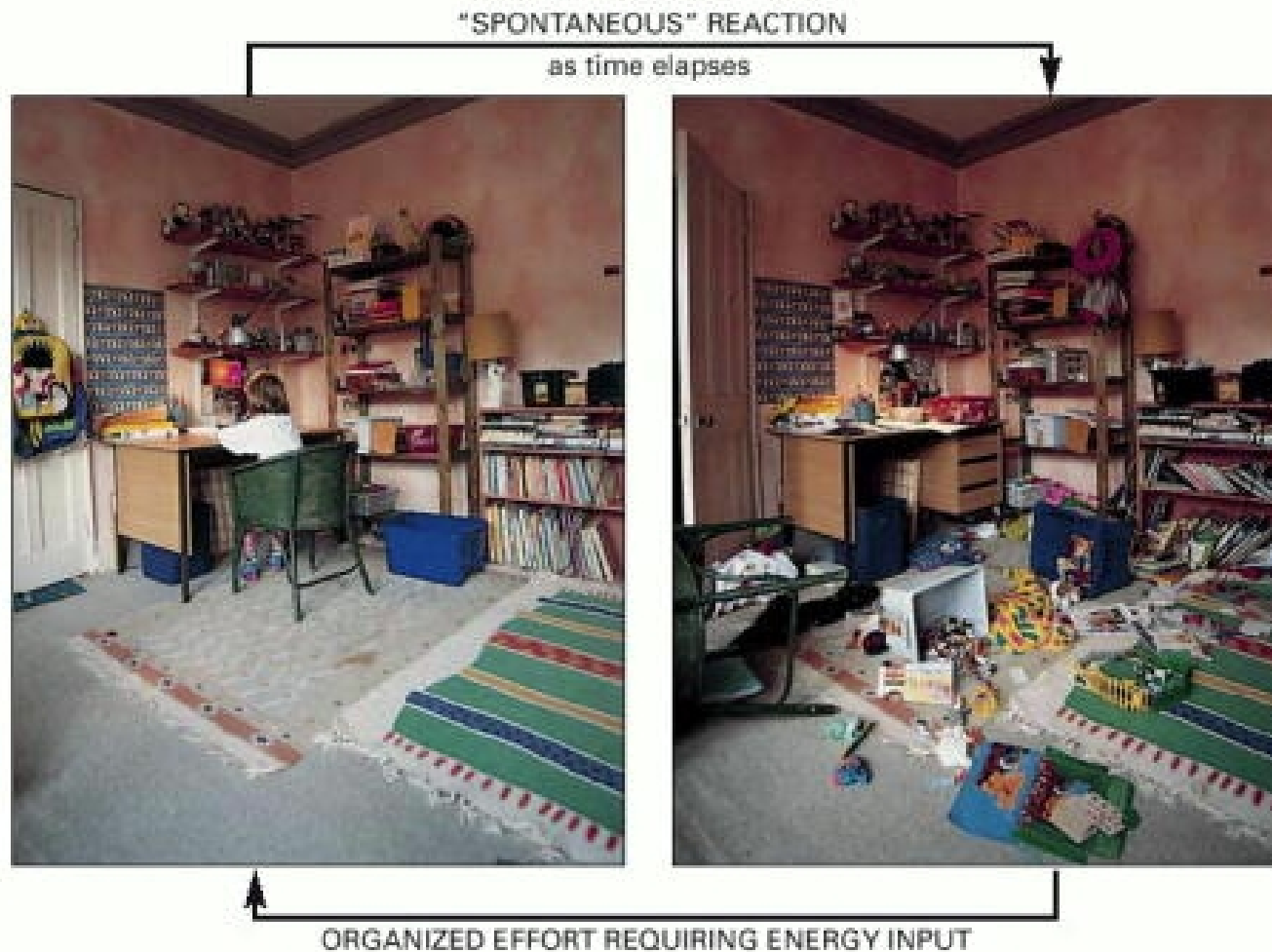
$$\Delta S = k_B N \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

L'entropia di Boltzmann



- L'entropia è una misura del "disordine". Le condizioni che consentono meno microstati limitano maggiormente il sistema ("ordine")
- L'entropia è una variabile di stato. Il suo valore dipende solo dallo stato attuale del sistema, non dai processi passati.

Entropie e disordine



L'entropia di Clausius

Variazione di entropia in una trasformazione reversibile:
espansione isoterma

$$\begin{aligned}dS &= k_B \ln\left(\frac{\Omega'}{\Omega}\right) \\ &= k_B N \ln\left(\frac{V+dV}{V}\right) \\ &= k_B N \ln\left(1 + \frac{dV}{V}\right)\end{aligned}$$

$$= k_B N \frac{dV}{V}$$

$$= \frac{nR}{V} dV$$

$$\ln(1+x) \cong x$$

↙ aumento infinitesimale del volume

Gas ideale:

$$\frac{nR}{V} = \frac{P}{T} \Rightarrow dS = \frac{P dV}{T} \quad -\delta W$$

isoterma: $dU = 0 \Rightarrow \delta W = -\delta Q$

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

risultato generale
(anche se non l'abbiamo
dimostrato)

L'entropia di Clausius

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \leftarrow \text{reversibile}$$

$$\text{in generale: } dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$



Rudolph Clausius
(1822-1888)

“(...) poiché ritengo sia meglio denominare le importanti grandezze scientifiche con le lingue antiche, in modo che possano essere usate inalterate in tutte le lingue moderne, suggerisco di chiamare la quantità S ‘entropia’, dal greco τροπή (tropé), che significa trasformazione.”

L'entropia può arrivare senza calore, ma il calore non arriva mai senza entropia.

Il secondo principio della termodinamica

$$\Delta S \geq 0 \quad \text{in un sistema} \\ \text{isolato}$$

Dal punto di vista di Boltzmann: ovvio:
perché un sistema non esplorerebbe tutti i
microstati a cui ha accesso?

man die den beiden Hauptsätzen der mechanischen Wärmetheorie entsprechenden Grundgesetze des Weltalls in folgender einfacher Form aussprechen kann.

1) Die Energie der Welt ist constant.

2) Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.

Il secondo principio della termodinamica

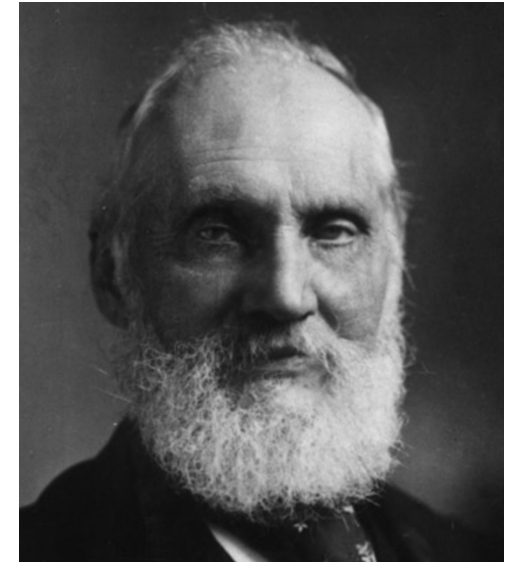


Rudolph Clausius
(1822-1888)

“È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia il passaggio di calore da un corpo più freddo a uno più caldo.”

$$\Delta S \geq 0$$

William Thomson, Lord Kelvin
(1824-1907)



“È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia la completa conversione di calore in lavoro.”

Il primo principio – con entropia

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \leftarrow \text{sempre vero}$$

$$dU = TdS - PdV \quad \leftarrow \text{per un gas, processo reversibile}$$

Una pietra calda con capacità termica C e temperatura T_C viene gettata in un lago a temperatura T_F . Dopo un certo tempo, la pietra si raffredda fino alla temperatura T_F .

- Calcolare la variazione di entropia del lago.
- Calcolare la variazione di entropia della pietra.
- Dato che $T_C > T_F$, commentare sul segno delle variazioni di entropia appena calcolate.
- Dimostrare che la variazione di entropia *totale* è sempre positiva (o nulla), anche per una pietra inizialmente più fredda del lago!

$$a) \quad dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S_{\text{lago}} = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T_F} \int \delta Q = \frac{Q}{T_F}$$

$$Q = C \Delta T \quad \leftarrow \text{calore ceduto dalla pietra}$$

$$= C(T_C - T_F)$$

$$\Delta S_{\text{lago}} = C \frac{T_C - T_F}{T_F} = C \left(\frac{T_C}{T_F} - 1 \right) > 0$$

$$b) \quad dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S_{\text{pietra}} = \int \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_C}^{T_F} \frac{C dt}{T} = C \ln \frac{T_F}{T_C} < 0$$

$$c) \Delta S_{\text{lago}} > 0 \quad \Delta S_{\text{pietra}} < 0$$

$$d) \Delta S = \Delta S_{\text{lago}} + \Delta S_{\text{pietra}} = C \left(\frac{T_c}{T_F} - 1 \right) + C \ln \frac{T_F}{T_c}$$

$$= C \left[\frac{T_c}{T_F} - 1 - \ln \left(\frac{T_c}{T_F} \right) \right]$$

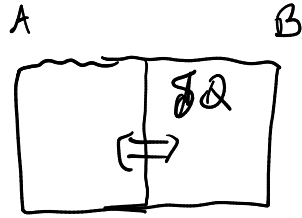
$f\left(\frac{T_c}{T_F}\right)$ dove $f(x) = x - 1 - \ln x$

domanda: come si comporta $f(x)$?

$$\ast \frac{df}{dx} = 1 - \frac{1}{x} \quad \frac{df}{dx} = 0 \Rightarrow x = 1 \quad \text{massimo/minimo unico a } x = 1$$

$$\ast \frac{d^2f}{dx^2} = \frac{1}{x^2} > 0 \quad \forall x \quad \ast f(x=1) = 0 \quad \Rightarrow \Delta S \geq 0$$

Flusso di calore spontaneo



sistema chiuso (isolato)

A in contatto termico con B

$$1^{\circ} \text{ principio: } \delta Q_{\text{totale}} = 0 = \delta Q_A + \delta Q_B$$

$$\delta Q_A = -\delta Q_B$$

$$dS = dS_A + dS_B$$

$$= \frac{\delta Q_A}{T_A} + \frac{\delta Q_B}{T_B} = \delta Q_A \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \geq 0$$

2° principio

Se $\delta Q_A > 0$, allora

$$\delta Q_A \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \geq 0 \Rightarrow \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) > 0 \Leftrightarrow T_B > T_A$$

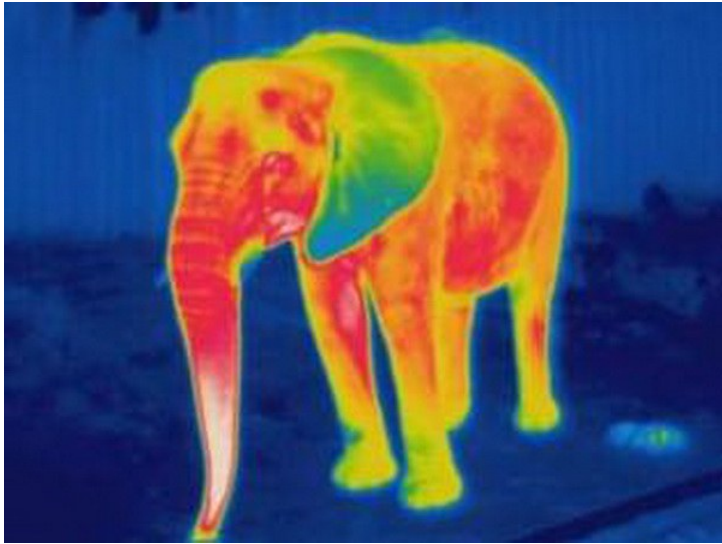
Il calore passa sempre da T più alto a T più basso

Entropia e flusso di calore

$$\delta Q_{\text{rev}} = T dS$$

il calore è ~~una~~ tipo di flusso di energia necessariamente accompagnato da un flusso di entropia

⇒ l'entropia di un sistema può decrescere solo tramite un flusso di calore verso l'ambiente



⇒ Tutti gli organismi viventi mantengono un stato di entropia bassa scaricando entropia dell'ambiente.

L'entropia e la vita



Ludwig Boltzmann
(1844 - 1906)

“Der allgemeine Daseinskampf der Lebewesen ist daher nicht ein Kampf um die Grundstoffe - die Grundstoffe aller Organismen sind in Luft, Wasser un Erdboden im Überflusse vorhanden - auch nicht um Energie, welche in Form von Wärme leider unverwandelbar in jedem Körper reichlich enthalten ist, sondern ein Kampf um die Entropie, welche durch den Übergang der Energie von der heissen Sonne zur kalten Erde disponibel wird.”

"La lotta generale per l'esistenza degli esseri viventi non è quindi una lotta per le materie prime – che sono, per gli organismi l'aria, l'acqua e il suolo, tutti abbondanti – né per l'energia, che è abbondantemente contenuta in ogni corpo sotto forma di calore, purtroppo non convertibile, ma una lotta per l'entropia, che viene resa disponibile dal passaggio dell'energia dal Sole caldo alla Terra fredda."

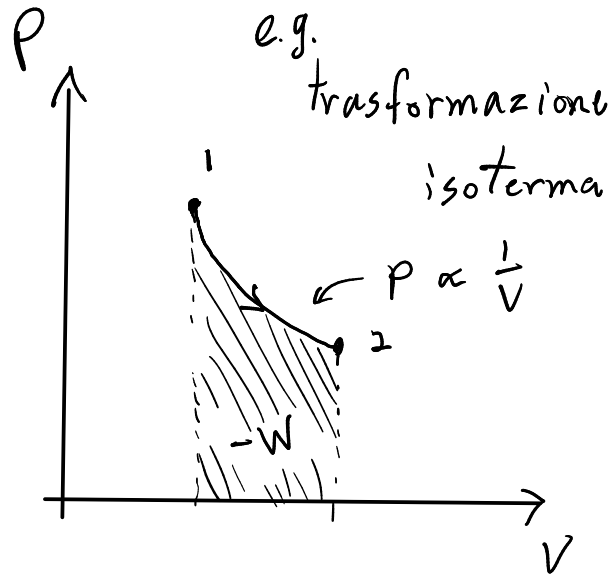
La morte termica dell'universo



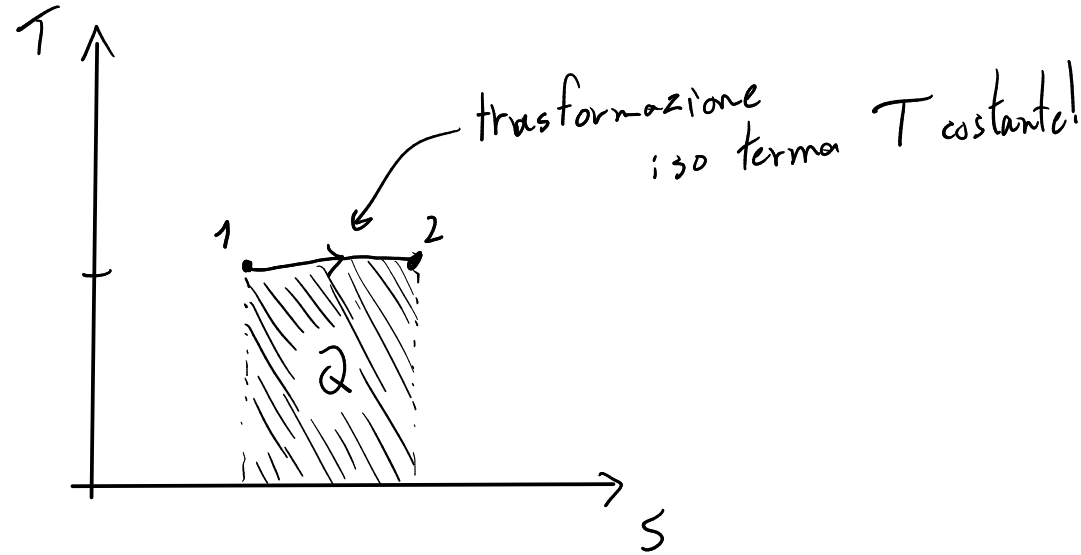
Rudolph Clausius
(1822-1888)

“Si dice spesso che il mondo gira in cerchio (...) in modo tale che gli stessi stati vengano sempre riprodotti. Pertanto, il mondo potrebbe esistere per sempre. Il secondo principio contraddice quest'idea in modo più risoluto (...) L'entropia tende verso un massimo. Più ci si avvicina a quel massimo, meno motivi di cambiamento ci sono. E quando il massimo viene raggiunto, non possono più verificarsi cambiamenti; il mondo è allora in uno stato morto e stagnante.”

Diagramma TS



$$W = - \int_1^2 P dV$$



$$Q = \int_1^2 T dS$$

calore dentro
il sistema

Entropia di un gas perfetto

1° principio:

$$dU = TdS - PdV$$

← sempre valido
per un gas

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$$

per un gas ideale:

$$(1) PV = nRT$$

$$(2) dU = nC_v dT$$

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$$

costante di
integrazione

$$dS = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

→

$$S = nC_v \ln T + nR \ln V + S_0$$

Trasformazioni adiabatiche

senza trasmissione di calore

$$\delta Q = 0$$

$$\delta Q_{\text{rev}} = 0 = T dS \quad \rightarrow \text{isentropica } \underline{dS=0} \Leftrightarrow S \text{ è costante}$$

$$S = \text{costante} = n c_v \ln T + n R \ln V + S_0$$

$$\text{costante} = \frac{c_v}{R} \ln T + \ln V$$

$$= \ln \left(T^{c_v/R} \right) + \ln V$$

$$= \ln \left(V T^{c_v/R} \right)$$

$$\text{costante} = V T^{c_v/R}$$

Trasformazioni adiabatiche

senza trasmissione di calore

$$\delta Q = 0$$

$$\delta Q_{rev} = 0 = T dS \quad \Rightarrow \text{isentropica } \underline{dS=0} \Leftrightarrow S \text{ è costante}$$

$$S = \text{costante} = n c_v \ln T + n R \ln V + S_0$$

$$\ln(nRT) = \ln(PV) \quad \leftrightarrow \quad \ln(T) = \ln P + \ln V - \ln(nR)$$

$$S = \text{costante} = n c_v (\ln P + \ln V) + n R \ln V$$

$$\text{costante} = n (c_v + R) \ln V + n c_v \ln P$$

$$\text{costante} = \frac{c_v + R}{c_v} \ln V + \ln P = \gamma \ln V + \ln P = \ln(PV^\gamma)$$

Trasformazioni adiabatiche

$$R = c_p - c_v \quad \Rightarrow \quad \frac{c_v}{R} = \frac{c_v}{c_p - c_v} = \frac{1}{\frac{c_p}{c_v} - 1} = \frac{1}{\gamma - 1}$$

$$T = \frac{PV}{nR} \quad \left. \begin{array}{l} \gamma = \frac{c_p}{c_v} \\ \text{costante} = VT^{c_v/R} \end{array} \right\} = V \left(\frac{PV}{nR} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

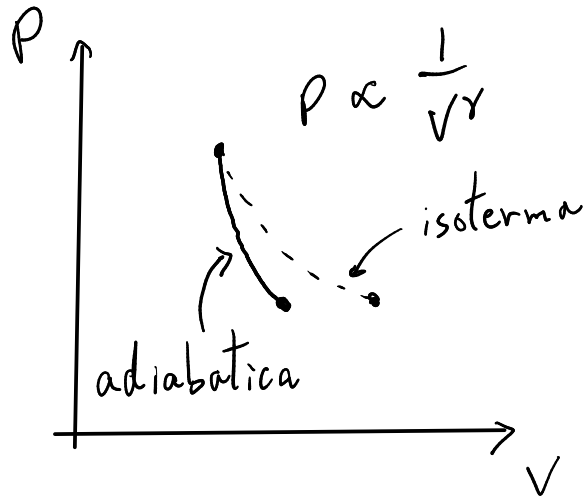
$$\left[\text{costante} \right]^{\gamma-1} = \left[V (PV)^{\frac{1}{\gamma-1}} \cdot \left(\frac{1}{nR} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \right]^{\gamma-1}$$

$$\text{costante} = V^{\gamma-1} PV = PV^{\gamma}$$

$PV^{\gamma} = \text{costante}$

Trasformazioni adiabatiche

$$C_p = C_v + R \rightarrow \frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v} > 1$$



$$* PV^\gamma = \text{costante}$$

$$* TV^{\gamma-1} = \text{costante}$$

$$* P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{costante}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$\text{monoatomico: } C_v = \frac{3}{2} R \quad C_p = C_v + R = \frac{5}{2} R \quad \gamma = \frac{5}{3}$$

$$\text{biatomico: } C_v = \frac{7}{2} R \quad C_p = \frac{9}{2} R \quad \gamma = \frac{9}{7}$$

$$\text{aria} \approx \frac{7}{5}$$

Riassunto

* Energia interna: U dipende solo da T per un gas ideale

* Entropia: Boltzmann: $S = k_B \ln(\Omega)$ ↑ molteplicità

Clausius: $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$

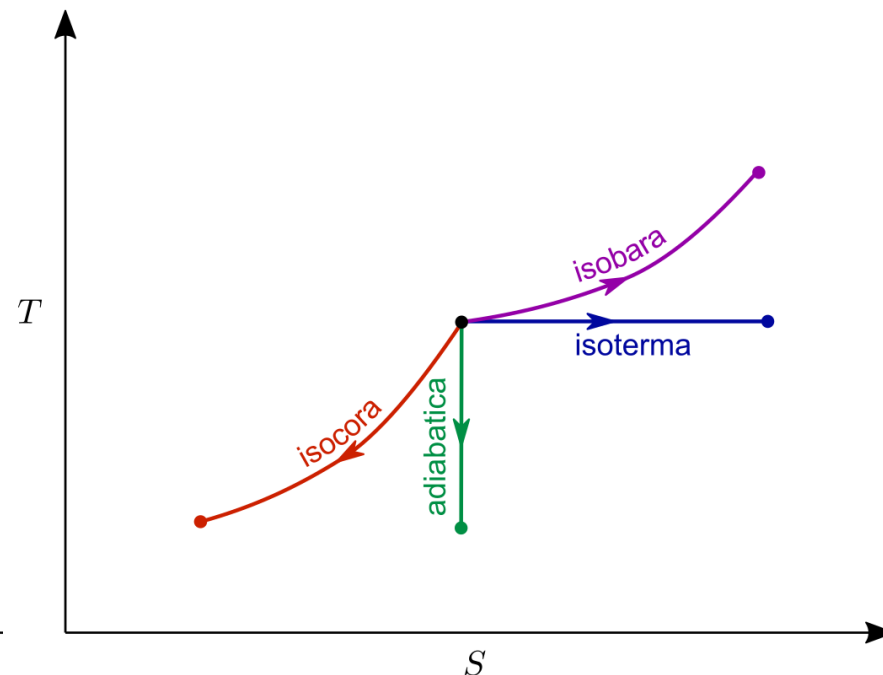
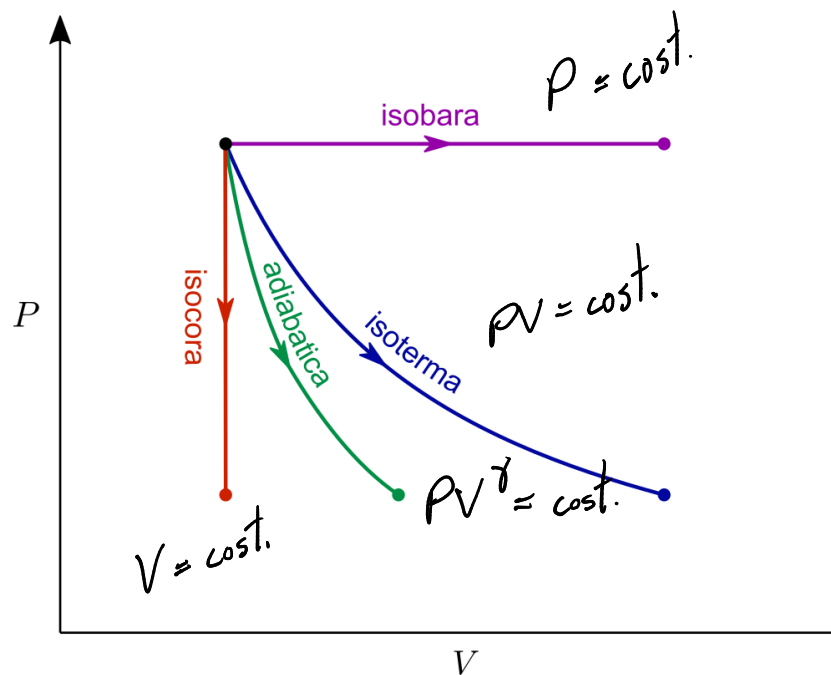
* Primo principio:

$$\Delta U = W + Q \quad dU = \delta W + \delta Q \quad dU = TdS - PdV$$

* Secondo principio:

$$\Delta S \geq 0 \quad \text{in un sistema chiuso}$$

Riassunto - trasformazioni



Isobara: $dU = \delta Q + \delta W$

Isoterma: $dU = 0$ $\delta Q = -\delta W$

Adiabatrica: $\delta Q = 0$ $dU = \delta W$

Isocora: $\delta W = 0$ $dU = \delta Q$