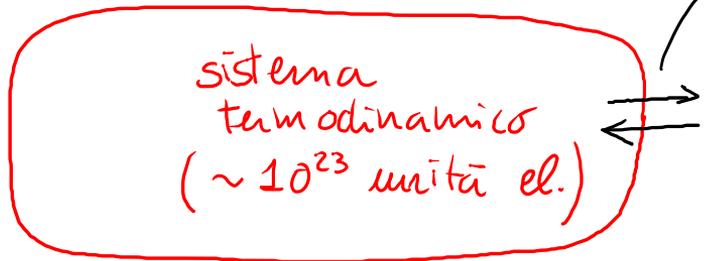


# TERMODINAMICA

NOTA: Le prime 11 slide di questo file sono tratte dalle lezioni dell'anno scorso, in quanto quest'anno gli stessi argomenti sono stati fatti alla lavagna tradizionale

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

## Sistema termodinamico



possibili scambi  
di energia e materia

ambiente

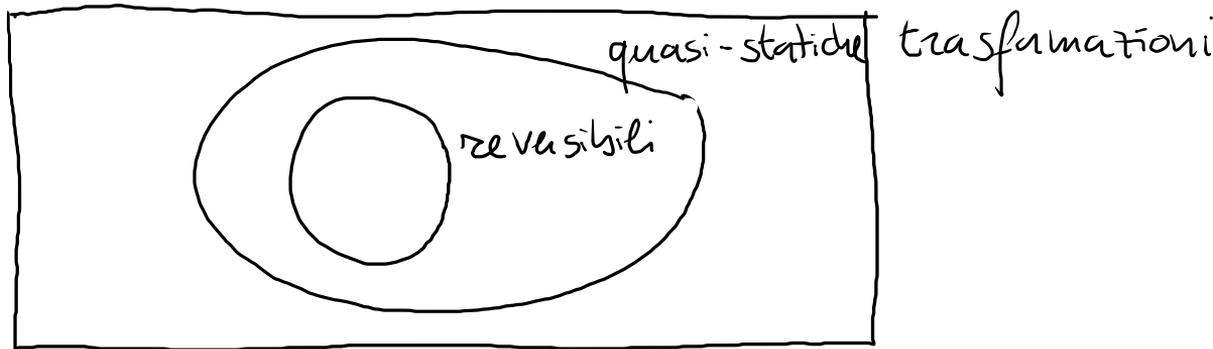
isolato: se non scambia né energia né materia

chiuso: non scambia materia ma può scambiare energia

# TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE

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

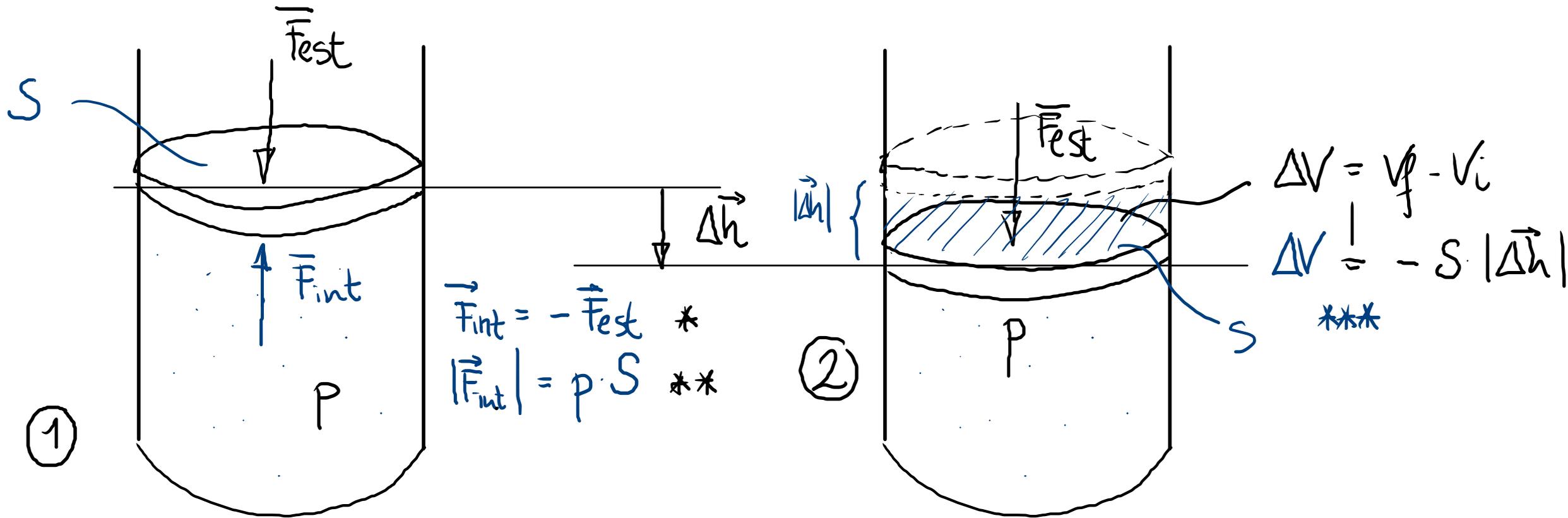
quasi-statica: se avviene attraversando stati intermedi di equilibrio



infinitesime: variazioni infinitesime delle variabili termodinamiche

# LAVORO

$\vec{F}_{est}$  costante



① → ② Trasf. quasistatica e reversibile (compressione)

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L} &= \vec{F}_{est} \cdot \Delta \vec{h} = -\vec{F}_{int} \cdot \Delta \vec{h} = -|\vec{F}_{int}| \cdot |\Delta \vec{h}| \cdot \underbrace{\cos \pi}_{-1} = |\vec{F}_{int}| \cdot |\Delta \vec{h}| = \\
 &= pS \cdot |\Delta \vec{h}| = -p \Delta V
 \end{aligned}$$

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

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

Espansione: ② → ①

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

ma  $\mathcal{L} < 0$  perché  $\Delta V$  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

$T_{est}$  è costante

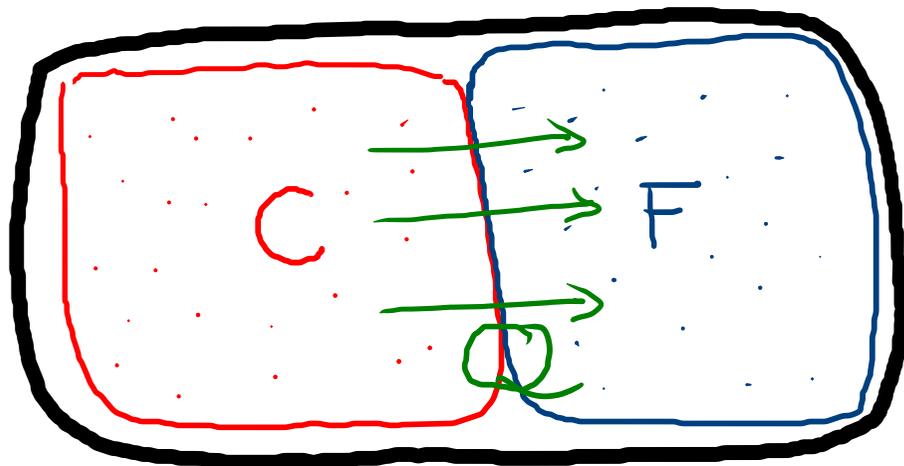
sistema in equilibrio

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

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

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

# CALORE



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

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

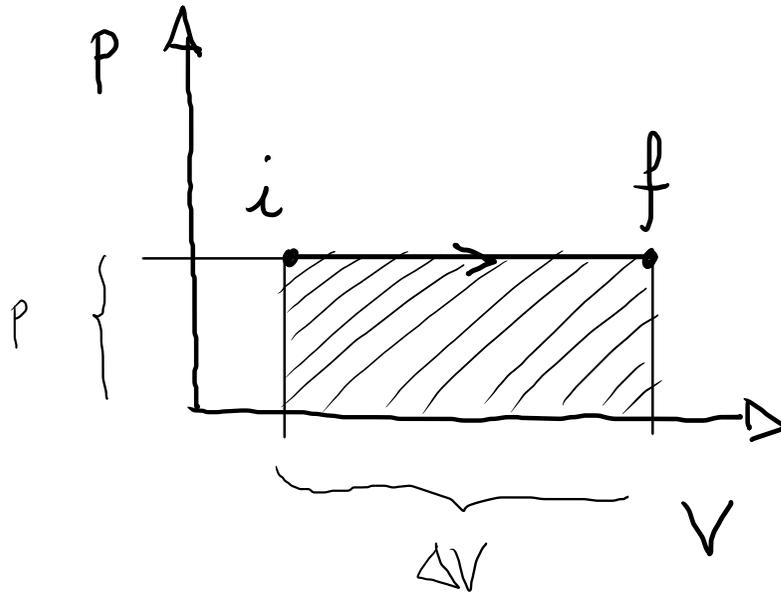
- $E_{int}$  è una funzione di stato:  
definito lo stato (con le opportune variabili di stato:  ~~$p, V, T, n, \dots$~~ )  
 $\Rightarrow$  è definito il valore di  $E_{int}^*$
- $E_{int}$  è la somma di tutte le energie, cinetiche e potenziali, delle molecole del gas

\*Come si vede anche più avanti, per i gas perfetti  $E_{int}$  è una funzione semplice delle sole variabili di stato  $n$  e  $T$ , ovvero:

$$E_{int} = n C_v T \quad \text{con } C_v \text{ calore specifico molare a volume costante (vedi slide 15)}$$

# TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE

- isobara  
 $p = \text{cost}$



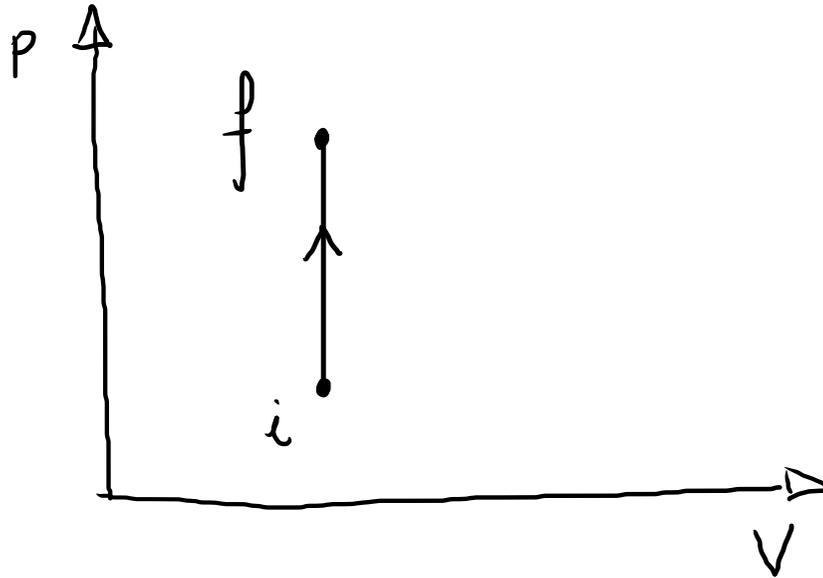
$$\mathcal{L} = -p \cdot \Delta V$$

$\mathcal{L}$  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

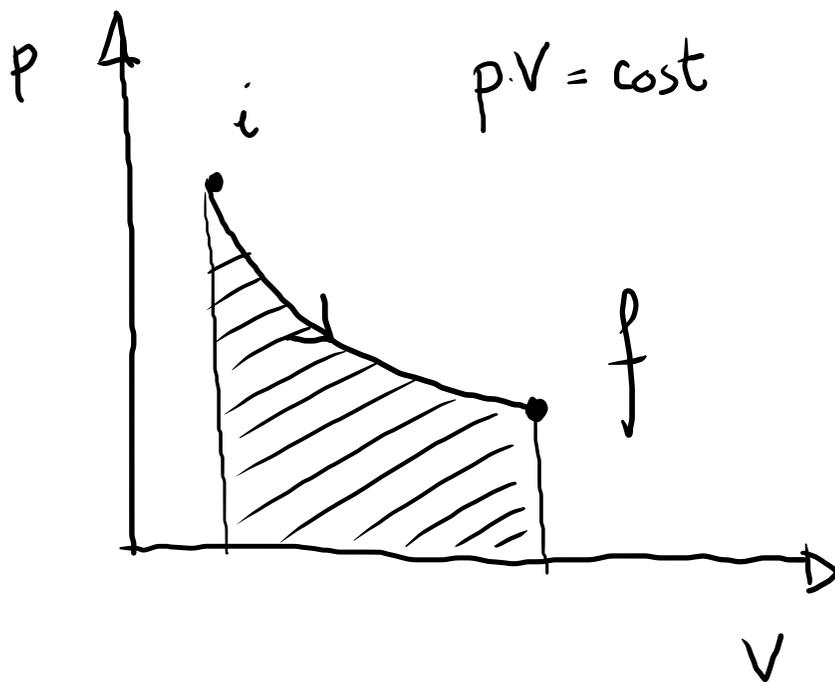
costante  
che  
dipende  
dal gas

• isoterma

$$T = \text{const}$$

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

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



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

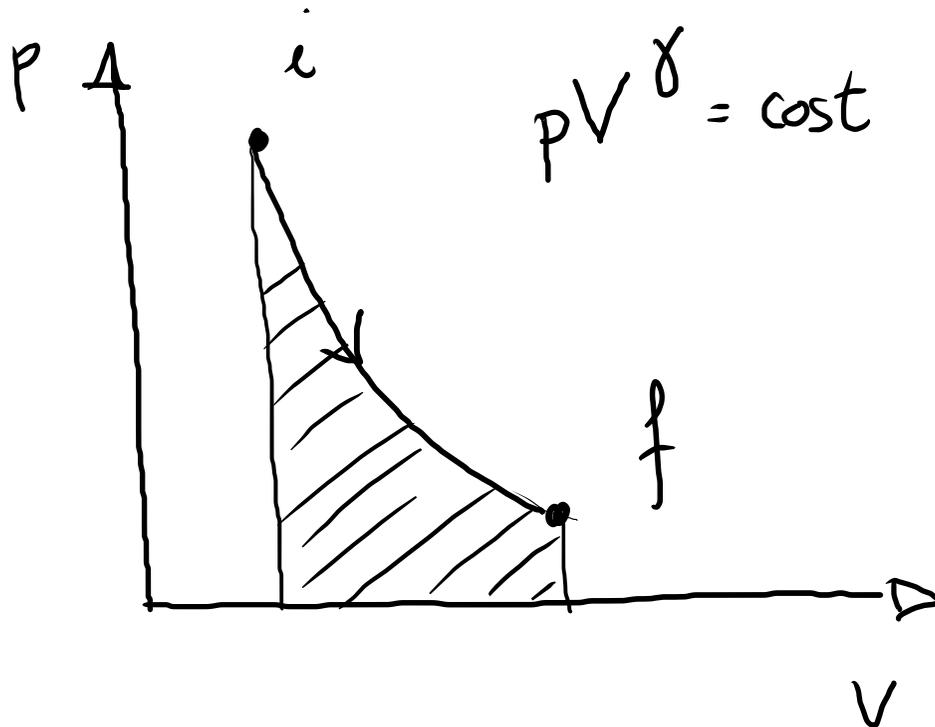
$$\mathcal{L} = -Q$$

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

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

• adiabatica

$$Q = 0$$



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

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

• trasformazioni cicliche

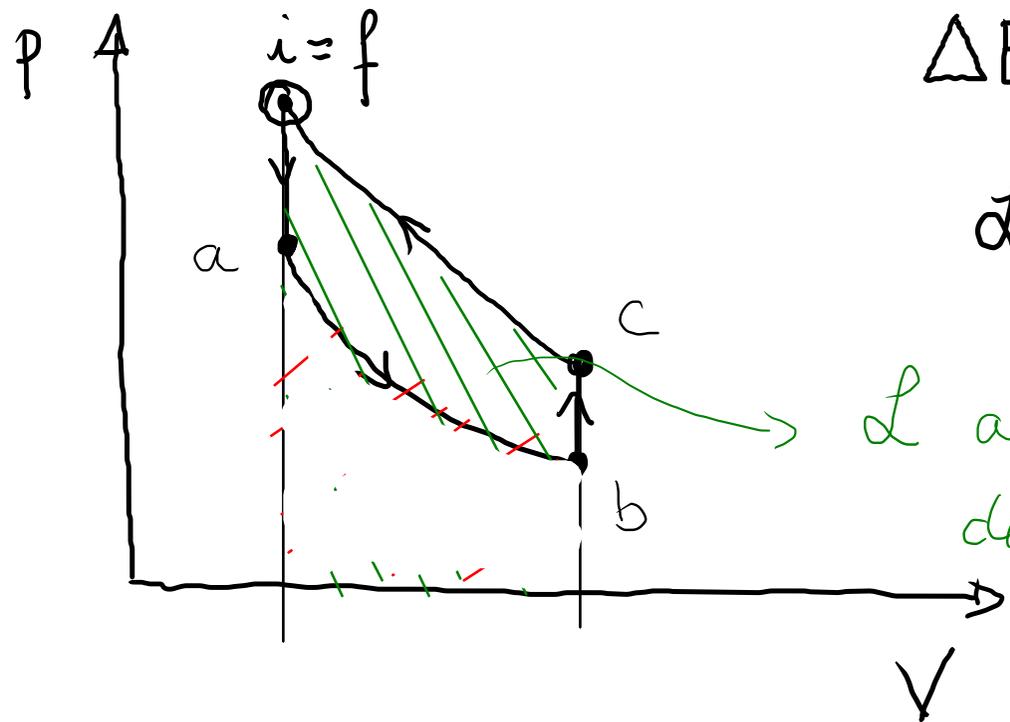
$$i = f$$

⇓

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

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

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



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

nel caso in figura

$$\mathcal{L} > 0$$

iabcf



$$\mathcal{L} < 0$$

icbaf

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

(riepilogo lezione precedente)

# I PRINCIPIO

$E_{int}$  è la somma delle energie delle singole molecole

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

$> 0$  calore ceduto al sistema  
 $< 0$  " " dal "

$> 0$  lavoro effettuato sul sistema  
 $< 0$  " " dal "

$E_{int}$  è  
FUNZIONE  
DI STATO

x i gas perfetti

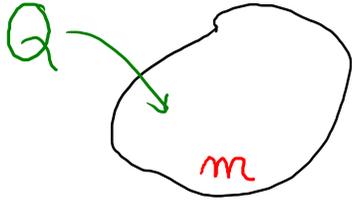
$> 0$  energia che entra  
 $< 0$  " che esce

$$\boxed{E_{int} = n \cdot C_V \cdot T}$$

VALE SEMPRE

(fine riepilogo lezione precedente)

# CAPACITÀ TERMICA (di un corpo / sistema)



$\Delta T$

$$Q = C_T \Delta T$$

↑  
capacità termica

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

$$C_T = \frac{Q}{\Delta T} \quad \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

# CALORE SPECIFICO (di un materiale / sostanza)

$$C_T = m C$$

↑  
calore specifico

$$Q = m C \Delta T$$

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

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

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 \text{ Kcal}}{1 \text{ kg } 1 \text{ K}} = 4186 \text{ J/kg K}$$

# CALORE SPECIFICO MOLARE

$$C_m = \frac{Q}{n \cdot \Delta T}$$

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

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

$$C_m = \frac{Q}{n \Delta T} = \left( \frac{Q}{m \Delta T} \right) \cdot \left( \frac{m}{n} \right)$$

peso molare  $\frac{g}{\text{mol}}$

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

$$C_m \text{ (per molti solidi)} \sim \frac{6 \text{ cal}}{\text{mol K}}$$

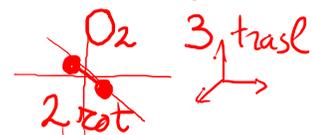
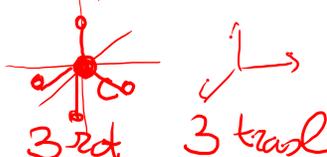
# CALORE SPECIFICO MOLARE PER I GAS PERFETTI

$C_p$  : cal. spec. mol. a **PRESSIONE** costante

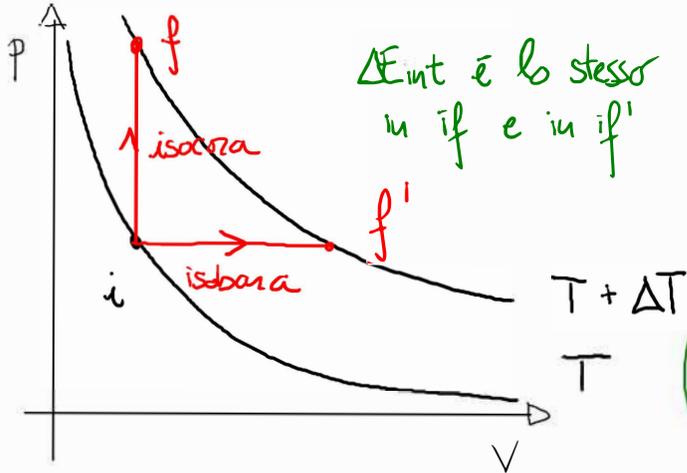
$C_v$  : " " " " **VOLUME** "

$$C_p > C_v$$

$$C_p - C_v = R \quad 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad \left( 0,082 \frac{\text{l. atm}}{\text{mol K}} \right)$$

	$C_v$	$C_p$	$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$	gradi di libertà
monatomico	$\textcircled{3} R$ $\frac{3}{2} R$	$\frac{5}{2} R$	$\frac{5}{3}$	He • $\textcircled{3}$ transl. 
biatomico	$\overset{3+2}{\textcircled{5}} R$ $\frac{5}{2} R$	$\frac{7}{2} R$	$\frac{7}{5}$	O <sub>2</sub>  2 rot 3 transl
poli atomico	$\frac{3+3}{2} \textcircled{3} R$	4 R	$\frac{4}{3}$	CO  3 rot 3 transl

# Dimostrazione di $C_p = C_v + R$



$if'$ :  $\mathcal{L} + Q = \Delta E_{int}$   
 $-p\Delta V + Q = \Delta E_{int}$  isobara

$$\begin{aligned} f': p V_f' &= n R (T + \Delta T) \\ i: p V_i &= n R T \\ \hline f' - i: p \Delta V &= n R \Delta T \end{aligned}$$

$if$ :  $\mathcal{L} + Q = \Delta E_{int}$  (I principio)

$\mathcal{L} = 0$  isocora

$Q = \Delta E_{int}$

$Q = n C_v \Delta T$  (def.  $C_v$ )

↓

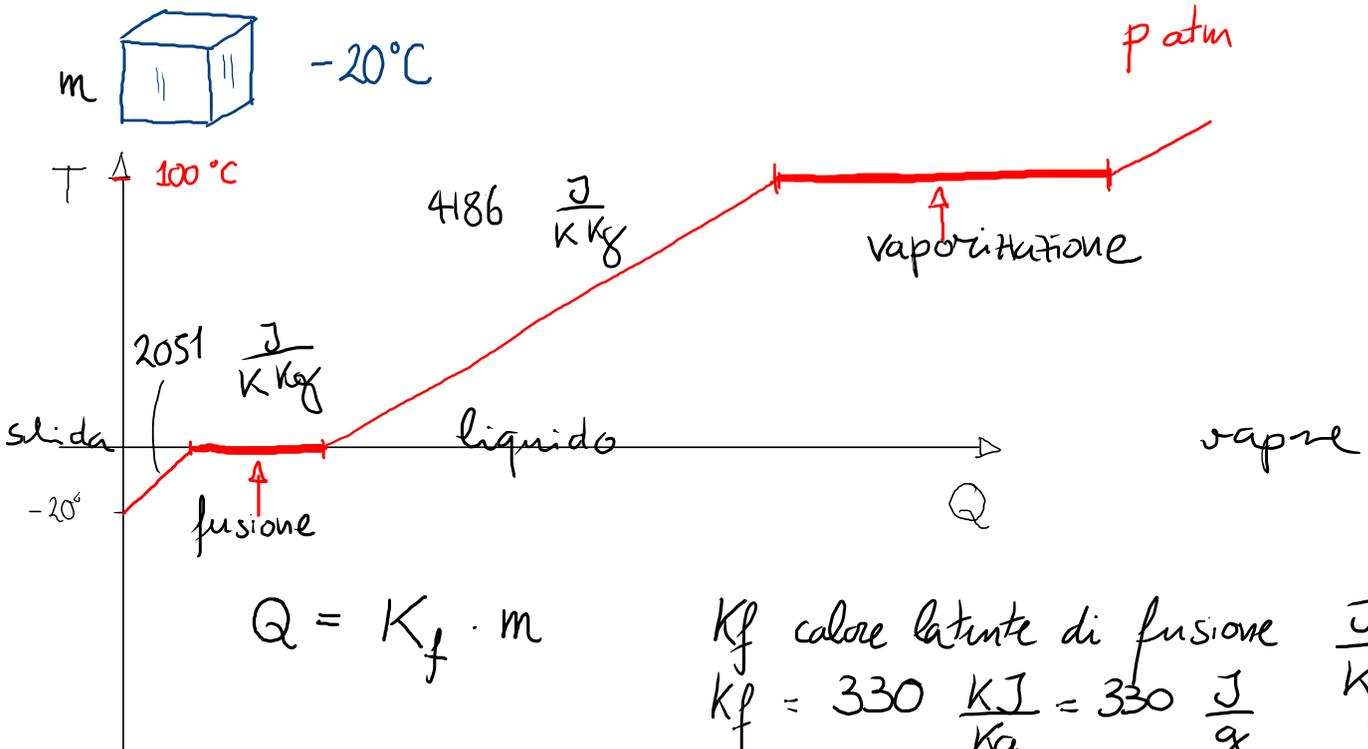
$\Delta E_{int} = n C_v \Delta T$

$-n R \Delta T + Q = \Delta E_{int}$   
 $-n R \Delta T + n C_p \Delta T = \Delta E_{int}$  (def.  $C_p$ )  
 $-n R \Delta T + n C_p \Delta T = n C_v \Delta T$

$C_p - R = C_v$

$C_p - C_v = R$

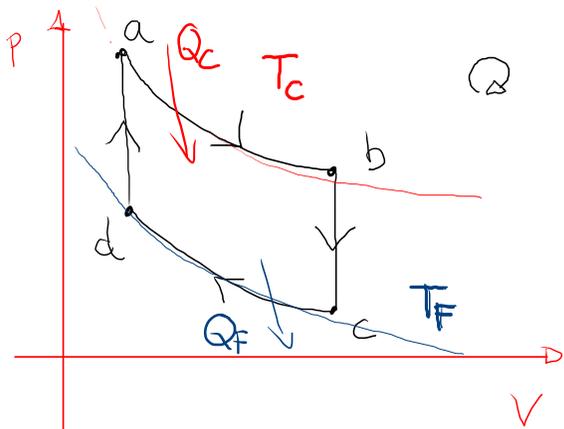
# TRANSIZIONI DI FASE



$$Q = K_v \cdot m$$

$$K_v = 2300 \frac{\text{KJ}}{\text{kg}} = 2300 \frac{\text{J}}{\text{g}}$$

# MACCHINE TERMICHE



$Q \quad L < 0$  il gas compie lavoro contro forze esterne

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

$$L + Q = 0$$

$$L_{macc} \equiv -L$$

$$Q = -L = L_{macc}$$

→ rappresentazione schematica di una macchina termica



temperatura calda

$L_{macc}$

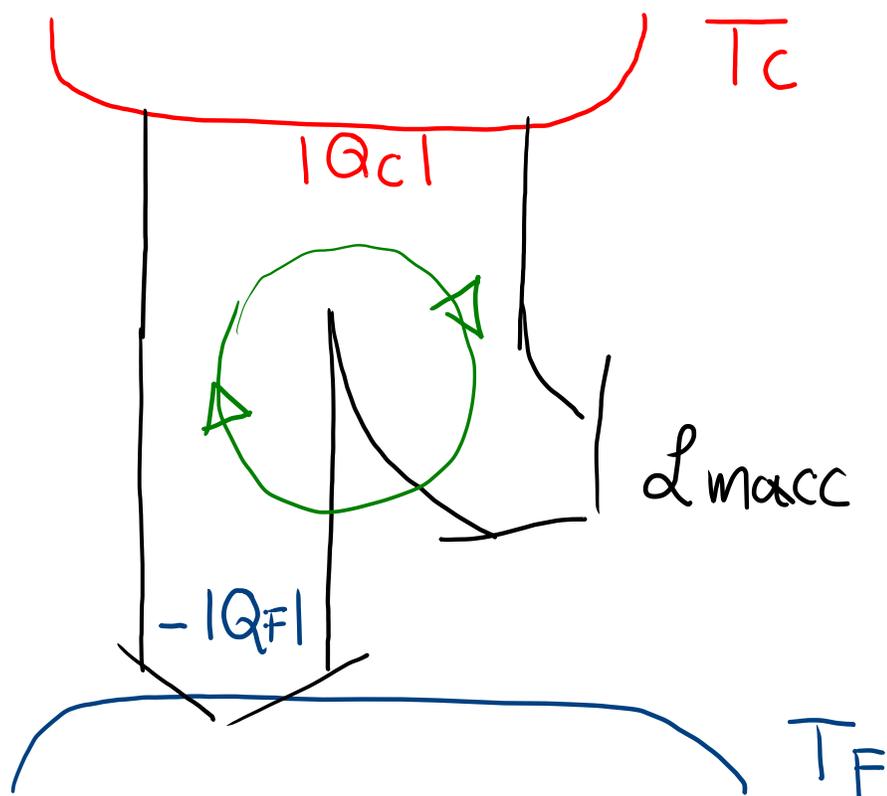
$$|Q_c| - |Q_f| = L_{macc} > 0$$

$|Q_f|$

$T_f$

fredda

# RENDIMENTO



$$\mathcal{L} + Q = \Delta E_{int} = 0 \quad \leftarrow \text{trasf. ciclica}$$

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

$$* \quad |Q_c| - |Q_f| = -\mathcal{L} \equiv L_{macc} > 0$$

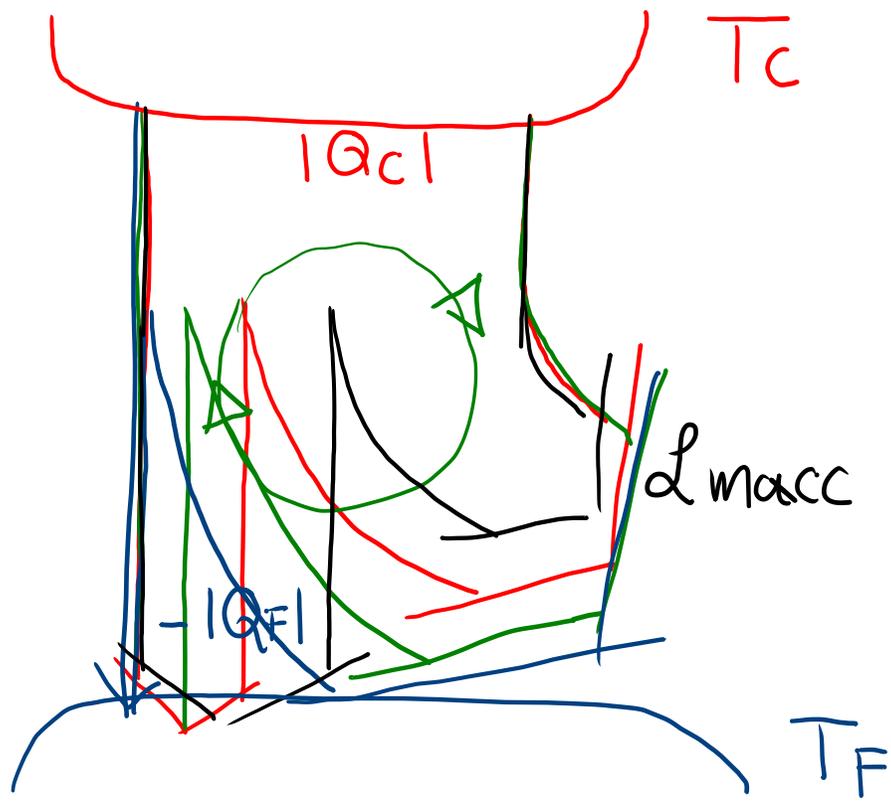
$$\eta = \frac{L_{macc}}{|Q_c|} \quad \leftarrow \text{lavoro erogato}$$

energia prelevata

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

$$\eta < 1$$

## II PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA (em. di K-P)

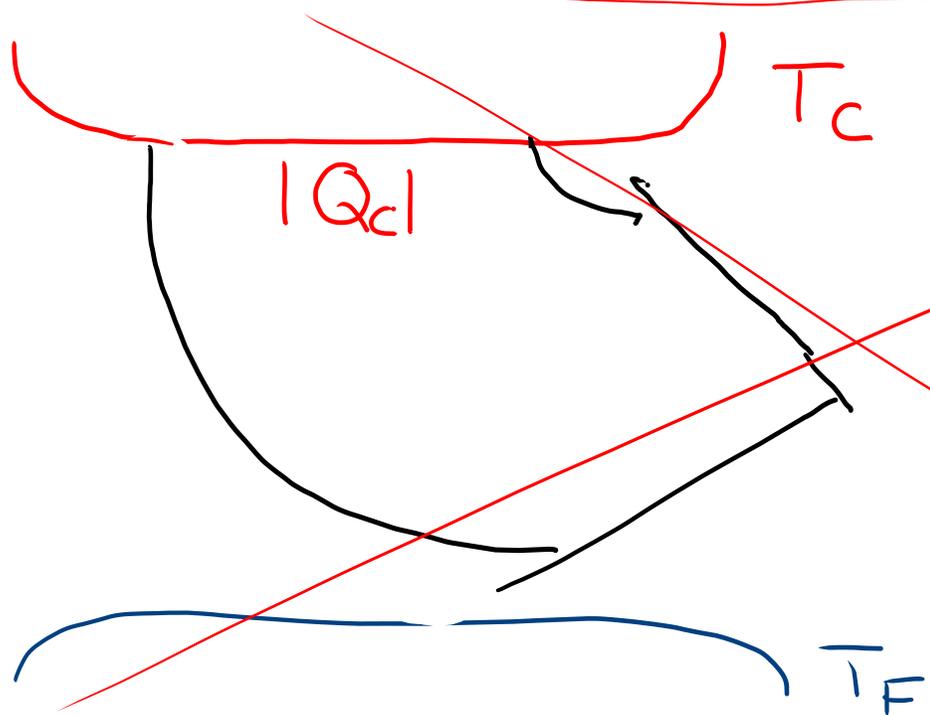


$$\eta = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|}$$

$$\eta \sim 50\%$$

$$|Q_{F1}| < |Q_{F2}| < |Q_{F3}| < |Q_{F4}|$$

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



NON ESISTE!  
(II PRINCIPIO)

$$|Q_F| = 0$$

$$\eta = 100\%$$

Kelvin  
& Planck

# MACCHINE REFRIGERANTI (o POMPE DI CALORE)

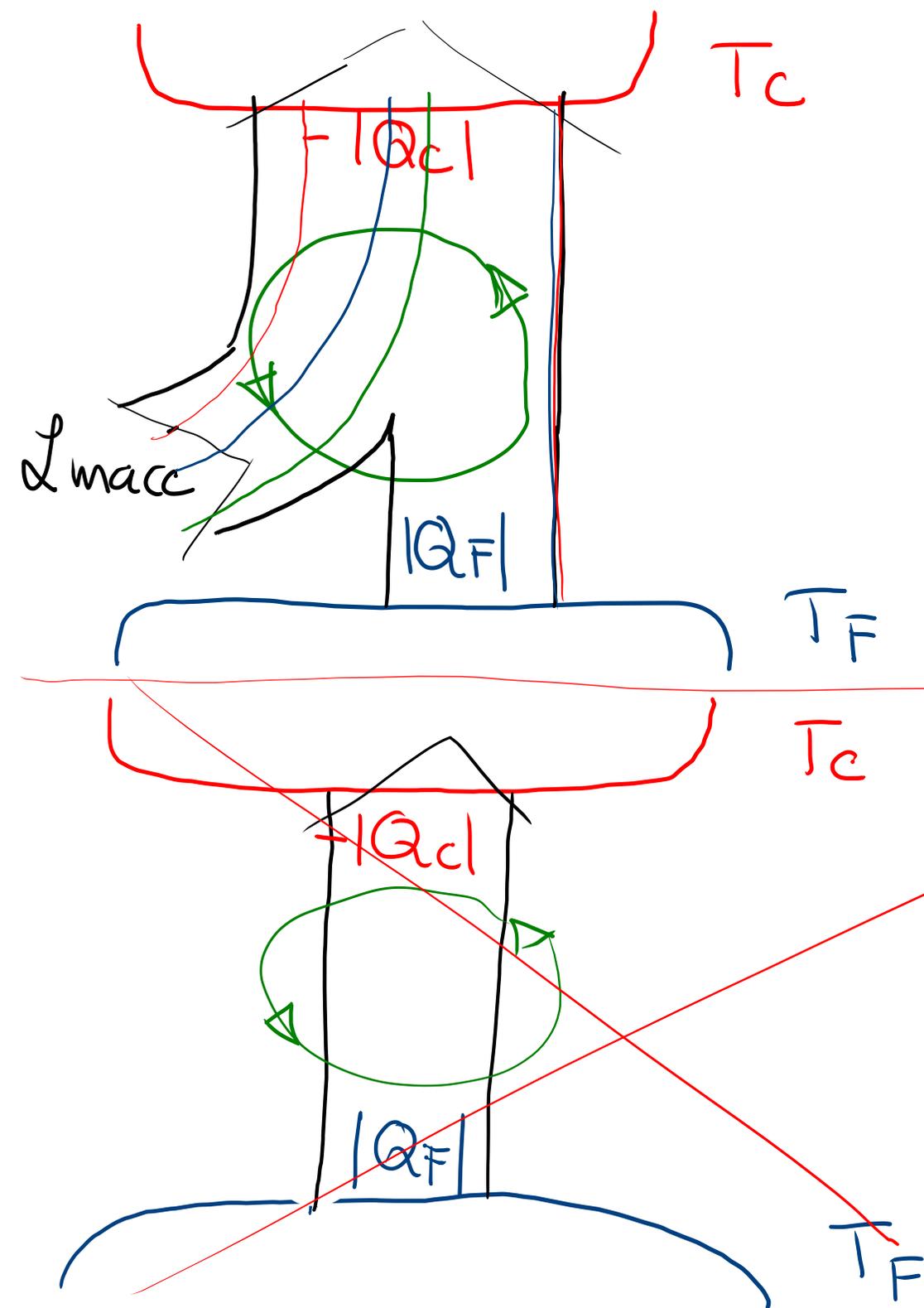
$$Q = -\mathcal{L}$$

$$|Q_F| - |Q_C| = -\mathcal{L} < 0$$

$$\mathcal{L} > 0$$

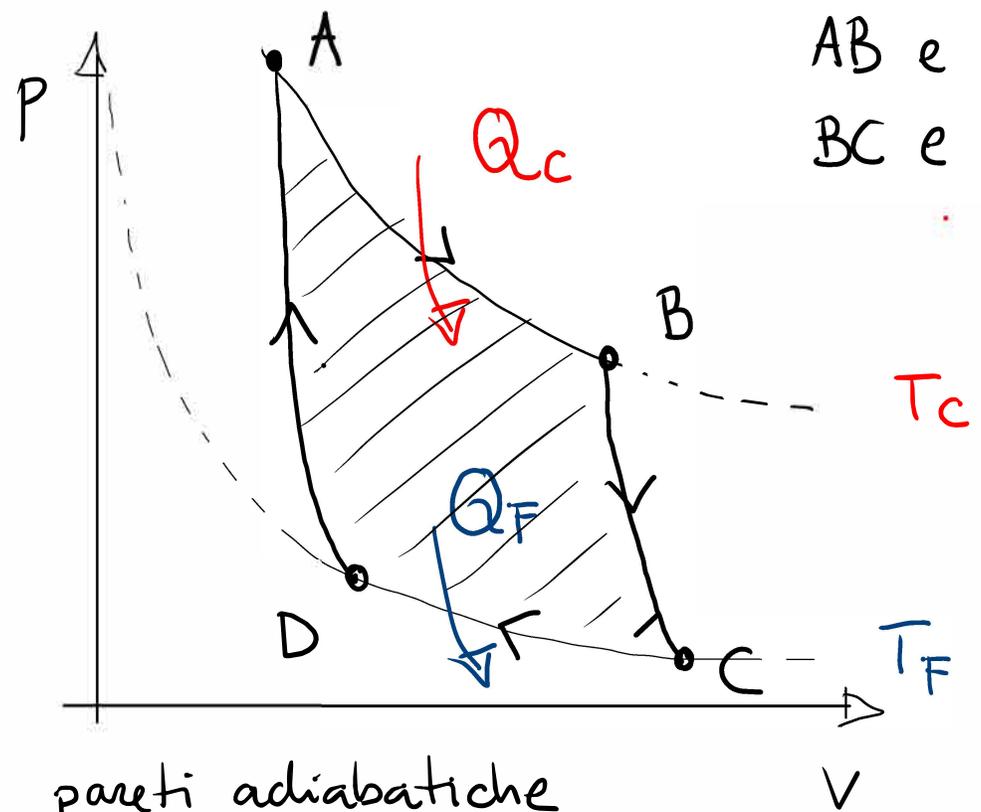
$$\mathcal{L}_{\text{macc}} < 0$$

bisogna fornire energia!



NON esiste!  
Eu. Clausius

# CICLO DI CARNOT



AB e CD isoterme  
BC e DA adiabatiche

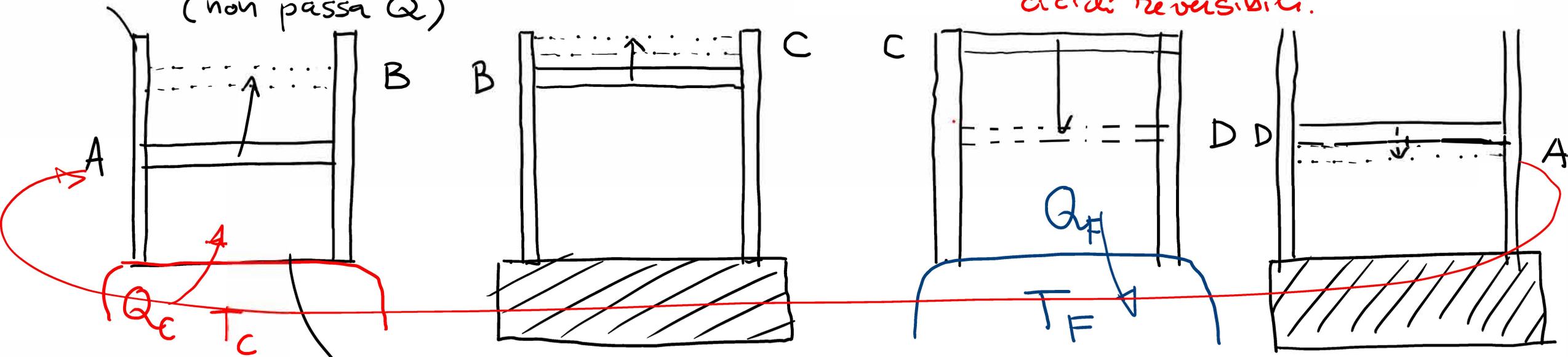
**REVERSIBILI**  
 $pV = \text{cost}$   
 $pV^\gamma = \text{cost}$

$L_{\text{max}} = |Q_c| - |Q_f| > 0$   
 (area /// all'interno del ciclo)

$\eta = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$  con T in K  
**max**

**Carnot**  
 cicli reversibili.

pareti adiabatiche  
 (non passa Q)



if fondo consente passaggio di Q

# ENTALPIA (approfondimento)

$$H \equiv E_{\text{int}} + pV \quad \text{funzione di stato}$$

• se  $p$  è cost.

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

(I principio)  
 $L = -p \Delta V$  con  $p$  cost.

$$\boxed{\Delta H = Q}$$

$$\Delta H > 0$$

endotermica

$$\Delta H < 0$$

esotermica

(in generale  $Q$  non è funz. di stato).

• in reazioni chimiche senza fase gassosa: ( $\Delta V \rightarrow 0$ )

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

$$\Delta H \cong \Delta E_{\text{int}}$$

FINE APPROFONDIMENTO

# ENTROPIA S (IMPORTANTE!)

→ isoterme reversibili:  $\frac{Q}{T}$  dipende solo da i e f

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

[ Disuguaglianza di Clausius ]

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

→ non isoterme reversibili

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

trasf. infinitesima

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

isobora  $dQ = n c_p dT$

isocora  $dQ = n c_v dT$

adiabatica  $dQ = 0$

↑ isentropiche

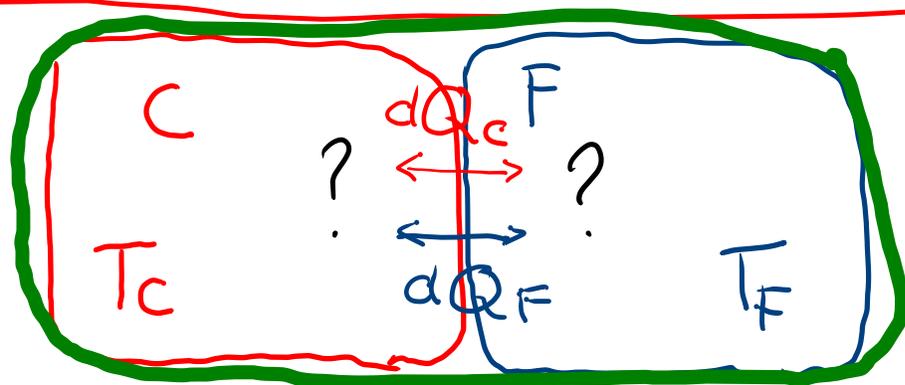
$$\Delta S = 0$$

# ENTROPIA & II PRINCIPIO

In un sistema isolato, nei processi naturali:

$$\Delta S \geq 0$$

e  $\Delta S = 0$  solo se il processo è reversibile



sistema isolato

$$dQ = dQ_c + dQ_f = 0$$

$$dQ_c = -dQ_f \quad **$$

$$dS \geq 0$$
$$T_c > T_f \quad ***$$

$$dS_c = \frac{dQ_c}{T_c}$$

$$dS_f = \frac{dQ_f}{T_f} \quad *$$

$$0 \leq dS = dS_c + dS_f \stackrel{*}{=} \frac{dQ_c}{T_c} + \frac{dQ_f}{T_f} \stackrel{**}{=} \frac{dQ_c}{T_c} - \frac{dQ_c}{T_f} =$$

$$\Rightarrow dQ_c < 0$$

$$= dQ_c \left( \frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_f} \right) < 0 \quad ***$$

# ENERGIA LIBERA (approfondimento)

Gibbs:  $G = H - TS$  Helmholtz  $F = E_{int} - TS$

funzioni di stato

sistema chiuso e  $T$  cost.

$$\Delta G < 0$$

$$\Delta G > 0$$

esoergoniche  
endoergoniche

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

$p$  cost, non. fase gas  $\Delta V \rightarrow 0 \Rightarrow \Delta H \sim \Delta E_{int}$

$$\Delta G \sim \Delta F$$

## Entropia secondo Boltzmann (approfondimento)

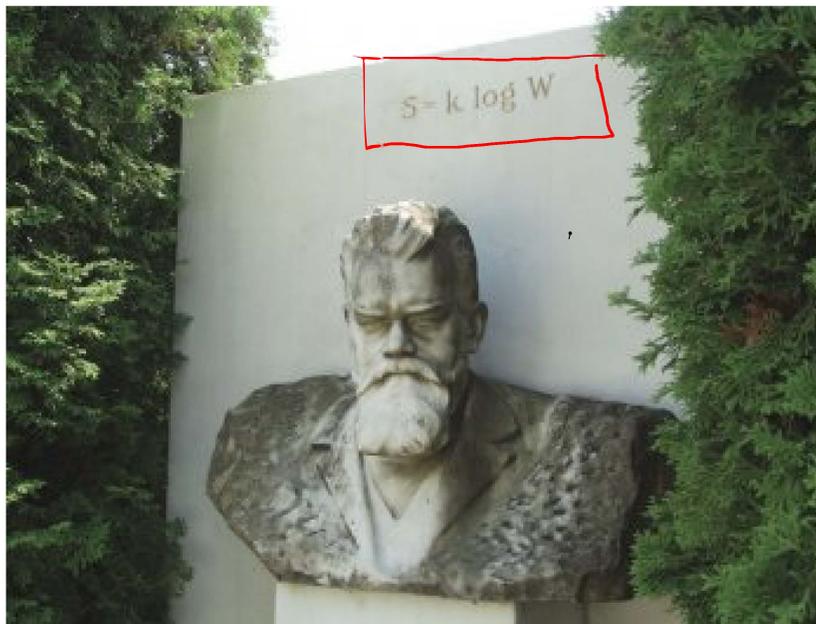
$$S = k \ln W$$

↓                      ↓

entropia                      costante di Boltzmann:

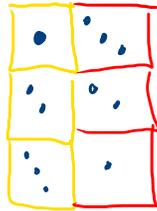
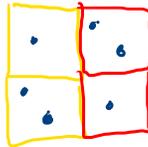
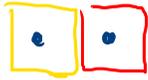
numero di microstati  
che corrispondono ad un macrostato

$$\frac{R}{NA} = \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}}{6.022 \cdot 10^{23} \frac{\text{molecole}}{\text{mol}}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K molecola}}$$



2 dadi

$\mu$  stato



macrostato  
(somma)

2

3

4

...

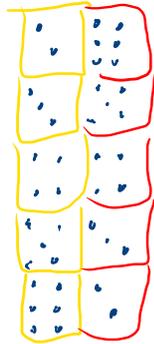
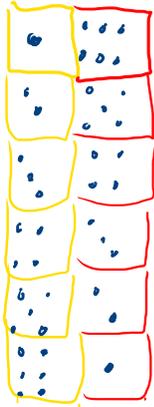
$W$

1

2

3

*m* star



macrostar

7

(vala medio)

8

...

12

*W*

6

(massimo)

5

1