

TERMODINAMICA

STUDIO DEL BILANCIO ENERGETICO COMPLESSIVO DI UN PROCESSO FISICO

→ ESTENSIONE A SCAMBI DI ENERGIA NON MECCANICI. ES. CALORE

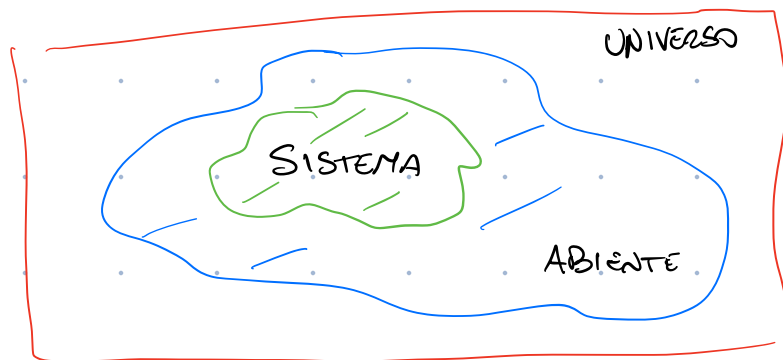
SISTEMA TERMODINAMICO: PORZIONE DI UNIVERSO OGGETTO DI STUDIO.

↓
UNA O PIU' PARTI
ES. VOLUME DI UN GAS, LUNGO IN
EQ. CON VAPORE ECC...

AMBIENTE: L'INSIEME DI PARTI CON CUI IL SISTEMA PUO' INTERAGIRE

ES. CORPI A CONTATTO CON IL SISTEMA

UNIVERSO: SISTEMA + AMBIENTE



EQUILIBRIO TERMODINAMICO \Leftrightarrow VARIABILI TERMODINAMICHE CHE DESCRIVONO

IL SISTEMA (ES. PRESSIONE, TEMPERATURA, VOLUME) COSTANTI NEL TEMPO

→ UN SISTEMA RIMANE IN EQUILIBRIO SE NON CAMBIANO LE CONDIZIONI

ESTERNE

PER AVERE EQUILIBRIO TERMODINAMICO È NECESSARIO AVERE

1) EQUILIBRIO MECCANICO $\leftarrow \sum \vec{F} = 0$

2) EQUILIBRIO TERMICO \leftarrow TEMPERATURA COSTANTE E UGUALE IN TUTTE LE PARTI

3) EQUILIBRIO CHIMICO \leftarrow NESSUNA REAZIONE CHIMICA

PRINCIPIO ZERO DELLA TERMODINAMICA

SE A E B SONO IN EQUILIBRIO TERMICO CON C $\Rightarrow T(A) = T(C)$

E $T(B) = T(C)$ ALLORA A E B SONO IN EQUILIBRIO TERMICO

$$\Rightarrow T(A) = T(B)$$

TEMPERATURA

U.D.M. KELVIN [K]

\rightarrow ESISTE UN LIMITE INFERIORE \rightarrow 0 ASSOLUTO. 0 K

\rightarrow NON ESISTE UN LIMITE SUPERIORE. AL BIG BANG $T_{\text{UNIVERSO}} \approx 10^{38}$ K

CON L'ESPANSIONE SI È RAFFREDDATO E OGGI LA TEMPERATURA È ≈ 3 K

COME SI MISURA? SI SCEGLIE UN FENOMENO TERMICO RIPRODUCIBILE E, IN MODO

ARBITRARIO, ATTRIBUIAMO UNA TEMPERATURA

A LIVELLO INTERNAZIONALE SI È SCELTO IL PUNTO TRIPLO DELL'ACQUA IN CUI

ACQUA LIQUIDA, GHIACCIO E VAPORE COESISTONO ALL'EQUILIBRIO TERMICO.

$$T_3 = 273.16 \text{ K}$$

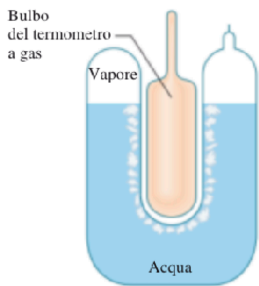


Figura 18.4 Una cella a punto triplo, nella quale ghiaccio solido, acqua liquida e vapore acqueo coesistono all'equilibrio termico. Secondo un accordo internazionale, la temperatura di questo insieme è stata fissata convenzionalmente a 273,16 K. All'interno della cella è mostrato il bulbo di un termometro a gas a volume costante.

QUESTO PUNTO ESISTE SOLO PER UNA PRESSIONE DI 608,28 Pa.

IL GRADO K È DEFINITO COSÌ $\frac{1}{273,16}$ DELLA DIFFERENZA

DI TEMPERATURA TRA IL PUNTO TRIPLO DELL'ACQUA E LO ZERO ASSOLUTO.

TERMOMETRO A GAS A VOLUME COSTANTE

TERMOMETRO STANDARD RISPETTO AL QUALE VENGONO TARATI TUTTI I TERMOMETRI

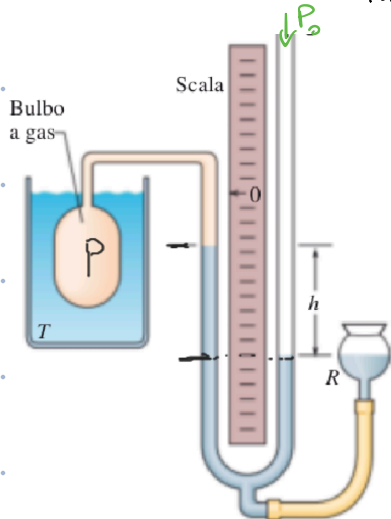


Figura 18.5 Un termometro a gas a volume costante; il suo bulbo viene immerso in un bagno di cui si vuole misurare la temperatura T.

SI BASA SULLA MISURA DI PRESSIONE ESERCITATA DA UN GAS A VOLUME COSTANTE

BULBO DI VETRO PIENO DI GAS

→ ALZANDO ED ABBASSANDO IL SERBATOIO DI MERCURIO

R SI PUÒ PORTARE IL LIVELLO DEL GAS ALLO 0 DELLA

SCALA GRADUATA ⇒ MANTENERSI COSTANTE IL VOLUME DEL GAS!

$$P = P_0 - \rho g h$$

↑
PRESSIONE NEL
PALLONE DI VETRO

COSTANTE

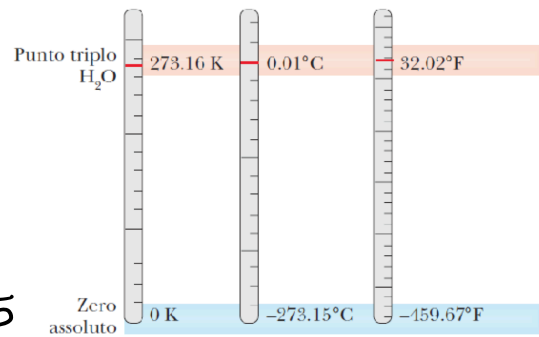
LA TEMPERATURA È PROPORZIONALE ALLA PRESSIONE $T = C P$

QUANDO L'ACQUA È AL PUNTO TRIPLO ⇒ $T_3 = C P_3$ → SI MISURA OSSERVANDO h

$$\Rightarrow C = \frac{T_3}{P_3}$$

$$\Rightarrow T = C P = T_3 \frac{P}{P_3} = 273,16 \text{ K} \frac{P}{P_3}$$

SCALE DI TEMPERATURA



SCALA CELSIUS $T(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273.15$

SCALA FAHRENHEIT $T(^{\circ}\text{F}) = \frac{9}{5} T(\text{K}) - 459.67$
 $= \frac{9}{5} T(^{\circ}\text{C}) + 32$

DILATAZIONE TERMICA

TUTTI GLI OGGETTI CAMBIANO DIMENSIONI AL CAMBIARE DELLA TEMPERATURA

ESEMPIO: BINARI DEL TRENO, ALLENZAMENTO DEL TAPPO DI UN BAMBINO DI VETRO

DILATAZIONE LINEARE

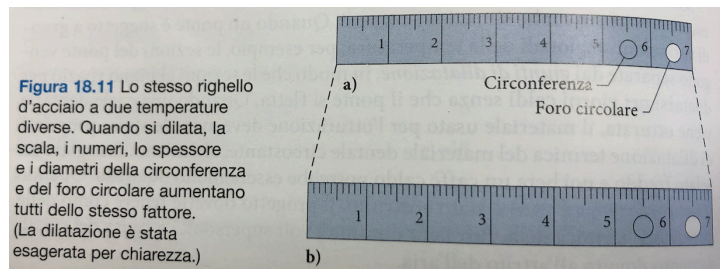
SE LA T. DI UNA BARRA METALLICA DI

LUNGHEZZA L AUMENTA DI ΔT

$$\Rightarrow \Delta L = L \alpha \Delta T$$

α COEFFICIENTE

DI DILATAZIONE LINEARE $[\text{K}^{-1}]$



\rightarrow È COSÌ UN WU-MANDIMENTO FOTOGRAFICO

ESEMPIO



$L = 2 \text{ m}$ ALLUMINIO

$\alpha = 2.3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$

$T_{\text{GIORNO}} = 280 \text{ K}$ $T_{\text{NOTTE}} = 110 \text{ K}$

$\Delta L = ?$ $\Delta L = L \alpha \Delta T = 8.3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
 $\Delta T = 180 \text{ K}$

DILATAZIONE VOLUMICA: LA DILATAZIONE AVVIENE IN TUTTE LE DIREZIONI DI UN SOLIDO.

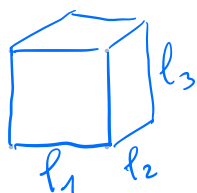
PER UN ΔT PICCOLO $\Rightarrow \Delta V = \beta V \Delta T$

\uparrow
VARIAZIONE
DI VOLUME

\uparrow
COEFFICIENTE DI DILATAZIONE CUBICA $[K^{-1}]$

IN CASO DI SOLIDO ISOTROPO $\beta = 3\alpha \Rightarrow \Delta V = 3\alpha V \Delta T$

DIMOSTRAZIONE



$$V = l_1 l_2 l_3$$

$$\Rightarrow V(T + \Delta T) = V + \Delta V = l_1 (1 + \alpha \Delta T) l_2 (1 + \alpha \Delta T) \times l_3 (1 + \alpha \Delta T)$$

$$= V (1 + \alpha \Delta T)^3 \approx V (1 + 3\alpha \Delta T)$$

$$(1 + \alpha \Delta T)^3 = 1^3 + 3 \cdot 1^2 \alpha \Delta T + 3 \cdot 1 (\alpha \Delta T)^2 + (\alpha \Delta T)^3$$

$\alpha \ll 1$

$$\approx 1 + 3\alpha \Delta T$$

CALORE

IL CALORE È L'ENERGIA TRASFERITA TRA UN SISTEMA E L'AMBIENTE IN CUI ESSO SI TROVA A CAUSA DI UNA DIFFERENZA DI TEMPERATURA TRA ESSI

ESEMPIO: UNA TAZZA DI CAFFÈ SI RAFFREDDA SE LASCIATO SUL TAVOLO.

SISTEMA

AMBIENTE

IN QUESTO CASO $T_S > T_A$

\uparrow
TEMPERATURA
SISTEMA

\nwarrow T AMBIENTE

T_S DIMINUISCE NEL TEMPO FINCHÉ NON ARRIVA IN EQUILIBRIO TERMICO CON

L'AMBIENTE. \Rightarrow IL SISTEMA PERDE ENERGIA CEDENDO CALORE Q

TERMINOLOGIA $Q > 0$ SE L'ENERGIA È ASSORBITA DAL SISTEMA

$Q < 0$ " " " CEDUTA " "

NELL'ESEMPIO DEL CAFFÈ $Q < 0$

UNITÀ DI MISURA CALORIA $[cal] = 4.1868 J$ ← È UN'ENERGIA

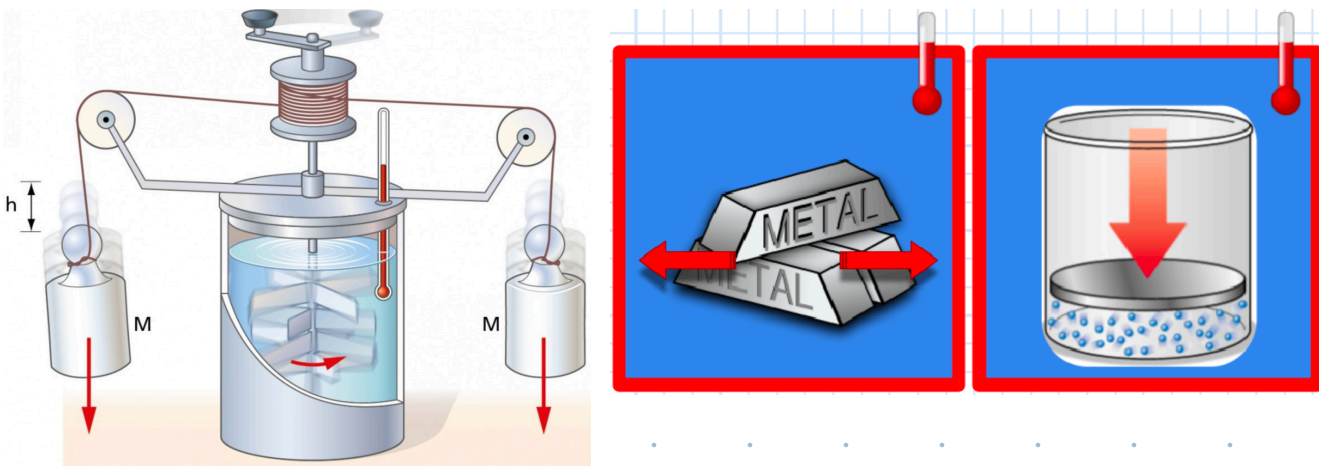
↓
QUANTITÀ DI CALORE PER AUMENTARE LA T DI 1g DI H₂O DA 14.5°C A 15.5°C

EQUIVALENZA CALORE - LAVORO

IL CALORE È ENERGIA E PUÒ ESSERE TRASFERITA TRA UN SISTEMA E L'AMBIENTE SOTTO FORMA DI LAVORO ATTRAVERSO UNA FORZA CHE AGISCE SUL SISTEMA.

N.B. CALORE E LAVORO NON SONO PROPRIETÀ INTRINSECHE DI UN SISTEMA! DESCRIVONO SOLO UN TRASFERIMENTO DI ENERGIA.

ESPERIMENTI DI SOULE



UN LAVORO MECCANICO (AD ESEMPIO LA ROTAZIONE DI PALE, LO STROFINIO O LA COMPRESSIONE) CAUSANO UN AUMENTO DI TEMPERATURA.

$$\Rightarrow W \propto \Delta T$$

$$\Rightarrow \underset{\uparrow}{W} = -\underset{\uparrow}{\Delta U} = U_{in} - U_{fin} \quad (1)$$

LAVORO ADIABATICO
COMPIUTO SUL
SISTEMA

VARIAZIONE DELL'ENERGIA INTERNA

A LIVELLO MICROSCOPICO POSSIAMO IMMAGINARE CHE LE MOLECOLE DEL SISTEMA SI MUOVONO PIÙ VELOCEMENTE (ENERGIA INTERNA)

LA STESSA VARIAZIONE DI TEMPERATURA POSSO OTTENERLA CON UN PROCESSO NON MECCANICO $W=0$, AD ESEMPIO SCALDANDO L'ACQUA CON UN FORNELLO!

IN QUESTO CASO SCAMBIO CALORE Q E CAUSA UNA VARIAZIONE DI ENERGIA INTERNA

$$(2) \quad \underset{\uparrow}{Q}_{W=0} = \Delta U$$

CALORE SCAMBIATO
CON IL SISTEMA SENZA
LAVORO ESTERNO

METTENDO INSIEME (1) e (2) $\Rightarrow \begin{cases} W = -\Delta U \\ Q_{W=0} = \Delta U \end{cases} \Rightarrow Q_{W=0} = -\underset{\substack{\text{LAVORO} \\ \text{ESTERNO}}}{W}$

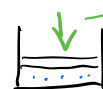
LAVORO IN UN SISTEMA TERMODINAMICO

UN SISTEMA PUÒ COMPIERE LAVORO MECCANICO. AD ESEMPIO UN GAS PUÒ SOLLEVARSI DA UN PISTONE.



CONVENZIONO $W > 0$ SE IL SISTEMA COMPIE LAVORO

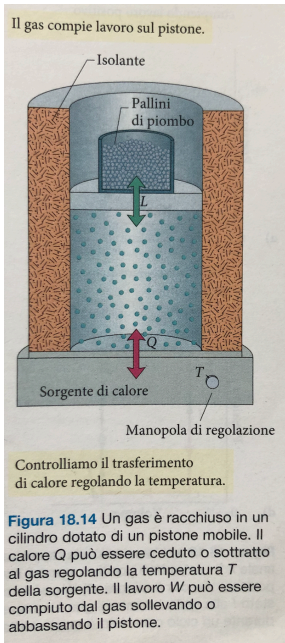
$W < 0$ SE IL LAVORO È COMPIUTO SUL SISTEMA



FORZA CHE SCHIACCIA IL GAS

PER DESCRIVERE IL LAVORO COMPIUTO DA UN SISTEMA TERMODINAMICO.

CONSIDERIAMO IL SEGUENTE SCENARIO



SISTEMA

IL GAS HA UNA PRESSIONE P , È APPOGGIATO SU UNA PIASTRA CHE REGOLA LA TEMPERATURA (FORMANDO O TOGLIENDO CALORE)

PIASTRA + PALLINI + PISTONE = AMBIENTE.

SUPPONIAMO DI TOGLIERE UNO AD UNO I PALLINI DI PIOMBO

⇒ LA PRESSIONE DEL GAS ESERCITA UNA FORZA $F = PA$ CHE FA ALZARE IL PISTONE

SUPPONIAMO CHE LO SPOSTAMENTO SIA PICCOLO ⇒ ds

IL LAVORO INFINITESIMALE È

$$dW = F \cdot ds = PA \, ds = P \, dV$$

dV VARIAZIONE DEL VOLUME DI GAS

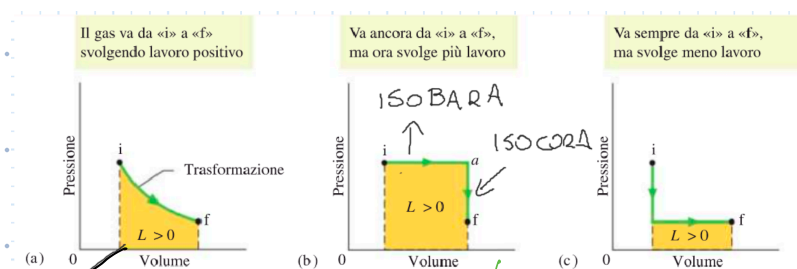
⇒ CONTINUANDO A RITROVARE PALLINI DI PIOMBO PASSIAMO DA UN VOLUME

V_i AD UN VOLUME V_f . IL LAVORO È

$$W = \int_{V_i}^{V_f} dW = \int_{V_i}^{V_f} P \, dV$$

LA PRESSIONE POTREBBE NON ESSERE COSTANTE ANCHE LA TEMPERATURA POTREBBE CAMBIARE

CI SONO MOLTI MODI PER PASSARE DALLO STATO INIZIALE A QUELLO FINALE



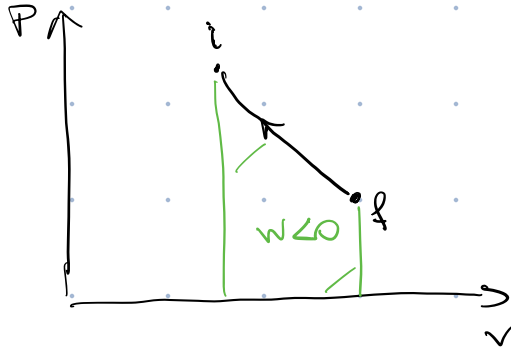
$$W_B > W_A > W_C$$

W AREA SOTTESA ALLA CURVA

IL PIANO P-V È DETTO PIANO DI CLAPEYRON

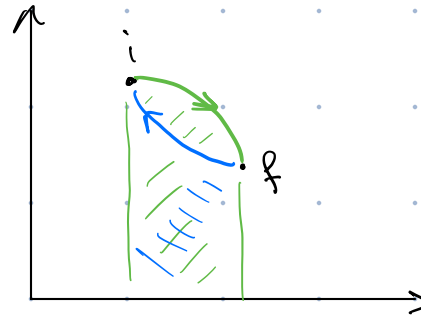
→ IL PASSAGGIO DA i AD f
FATTO A PRESSIONE COSTANTE
(CAMBIA LA TEMPERATURA)

SI PUÒ PERCORRERE IL PASSAGGIO INVERSO



IN QUESTO CASO IL LAVORO È NEGATIVO $\Delta V < 0$
 \Rightarrow UNA FORZA ESTERNA COMPRIME IL GAS \Rightarrow IL GAS
SUBISCE LAVORO.

SI PUÒ ANCHE FARE UN CICLO



$$W_{TOT} = W_{ip} - W_{fi} > 0$$

SE AVESSIMO FATTO IL CONTRARIO \Rightarrow PRIMA DA i AD f LUNGO LA LINEA BLUE E POI

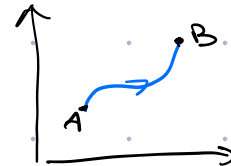
DI NUOVO AD i LUNGO LA VERDE. IL LAVORO TOTALE SAREBBE STATO NEGATIVO.

TRASFORMAZIONI REVERSIBILI ED IRREVERSIBILI

REVERSIBILE: TRASFORMAZIONE QUASI STATICA SENZA FORZE DISSIPATIVE

SI PASSA TRA STATI DI EQUILIBRIO IN CUI SI POSSONO SEMPRE DEFINIRE

LE COORDINATE TERMODINAMICHE



IRREVERSIBILE: TRASFORMAZIONE IN PRESENZA DI FORZE DISSIPATIVE E/O

PASSAGGI A STATI DI NON EQUILIBRIO

→ IN NATURA QUASI TUTTE LE TRASFORMAZIONI SONO IRREVERSIBILI