

TERMODINAMICA

↳ Energia termica dei sistemi e scambi termici con l'ambiente esterno

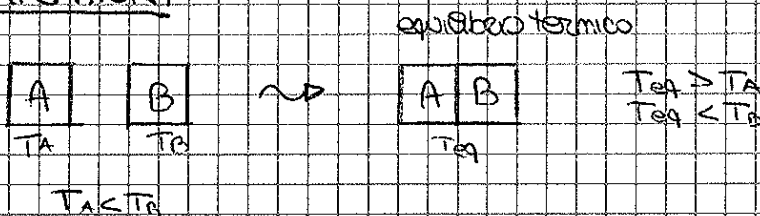
SISTEMA = porzione di materia che analizziamo

AMBIENTE ESTERNO = qualunque cosa fuori dal sistema che abbia diretta influenza sul sistema

Grandezze macroscopiche: proprietà globali del sistema, descrivibile con un numero limitato di variabili

↳ P, V, T, U, S, Q
↑ energia interna ↑ entropia ↑ calore

TEMPERATURA



Se A e B sono entrambi in equilibrio termico con C, sono in equilibrio termico tra loro

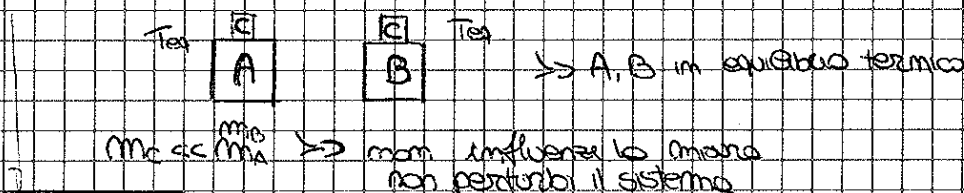
↑ PRINCIPIO 0 DELLA TERMODINAMICA

temperatura: quantità scalare che, se uguale in A e B, A e B in equilibrio termico

ⓐ:

Sostanza termometrica: Hg in un tubo di vetro (Alchocel)

Proprietà termometrica: dilatazione termica



$$T(x) = \alpha x$$

Per determinare α (\Rightarrow tarare il termometro)

Scelgo un valore fisso di T corrispondente ad uno stato termico noto

Scelto il punto triplo dell'acqua, in cui convivono le 3 fasi

$$T(x_{tr}) = T_{tr} = 273,16 \text{ K}$$

$$T_{tr} = \alpha x_{tr} = 273,16 \text{ K}$$

$$T(\rho) = \frac{T_{tr}}{\rho_{tr}} \cdot \rho \quad x = \rho$$

$$\text{per gas a } P = \text{cost} \quad x = V$$

$$T(V) = \frac{T_{tr}}{V_{tr}} \cdot V$$

Kelvin $0^\circ\text{C} \rightarrow 273,15 \text{ K}$
 Temp. a cui l'acqua solidifica
 a $P = 1 \text{ atm}$

$0^\circ\text{F} =$ miscela ghiaccio-sale

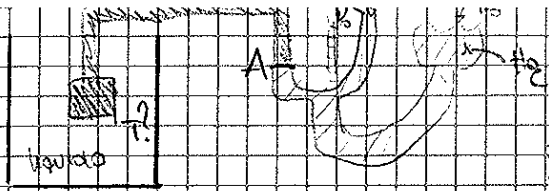
$96^\circ\text{F} =$ temperatura media corpo umano

$$C = \frac{5}{9}(F - 32)$$

Bisogna realizzare un termometro universale di riferimento.

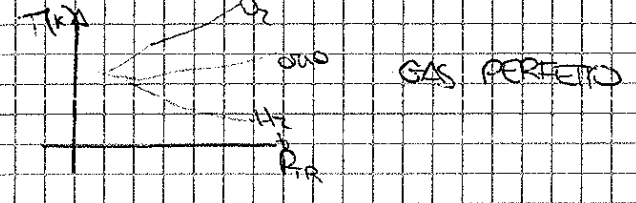
Termometro a gas a volume costante

↳ pressione cresce monotonicamente con T



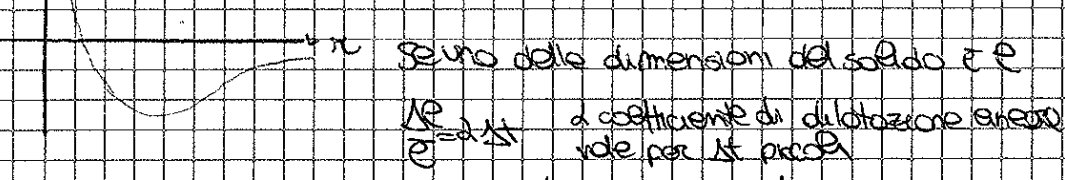
$h = 10 \text{ cm}$
 $P_A = P_A' = P_0 + \rho g h$
 $\Rightarrow T(P) = \frac{273 \cdot 16 \text{ K} \cdot \rho}{P_A}$

Più il gas è rarefatto, più le misure date da gas diversi sono simili
 nel limite in cui $P_{\text{atm}} \rightarrow 0 \Rightarrow$ tutti i gas hanno lo stesso comportamento



VARIABIONE DI DIMENSIONI

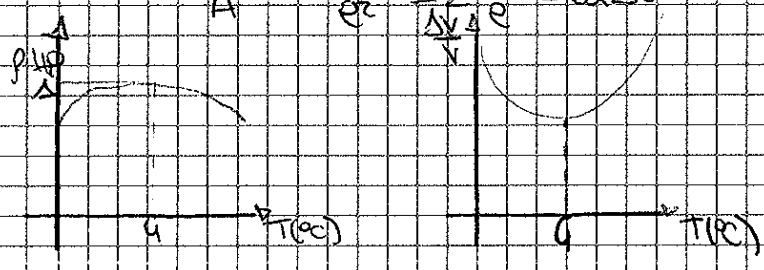
\Rightarrow Sperimentalmente si osserva che quando T aumenta \Rightarrow aumento E_{cin}
 \Rightarrow distanza media tra atomi vicini aumenta



se il solido è isotropo $\Rightarrow \frac{\Delta L}{L} = 2 \frac{\Delta T}{T}$, $\frac{\Delta V}{V} = 3 \frac{\Delta T}{T}$

$A + \Delta A = (L + \Delta L)^2 = L^2 + 2L \frac{\Delta L}{L} + \Delta L^2$ (ΔL^2 trascurabile rispetto a $2L \frac{\Delta L}{L}$)

$\frac{\Delta A}{A} \approx \frac{2 \Delta L}{L} \Rightarrow \frac{\Delta A}{A} = 2 \frac{\Delta T}{T}$



IL CALORE

Cambiamenti di temperatura dovuti a scambio di calore, che è una forma di energia

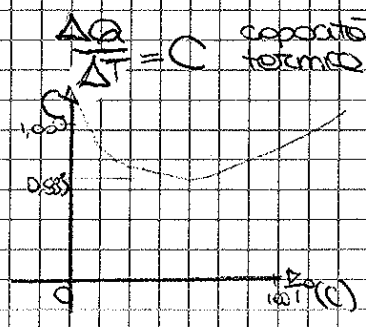
- 1) Richiesta la conservazione del "calorico"
 - 2) Richiesta la conservazione dell'energia meccanica
- \Rightarrow l'ENERGIA TOTALE è conservata

- Thompson (fine '700): calore è energia
- Joule (1850): equivalenza sperimentale tra calore e lavoro
- Helmholtz: tutte le forme di energia sono equivalenti

\Rightarrow L'energia totale è quantità conservata

Q è definito operativamente attraverso ΔT che produce
 S.I. : CALORIA (cal)

ΔQ : quantità di calore che è necessario fornire a 1kg di H_2O affinché la sua T passi da $15.5^\circ\text{C} \rightarrow 15.5^\circ\text{C}$



$\frac{\Delta Q}{\Delta T} = C$ capacità termica
 $c = \frac{C}{m}$ calore specifico
 • Dipende da T
 • Dipende dal processo
 C_p (pressione costante)
 C_v (volume costante)
 $C_p > C_v$

Un bicchero di Cv di massa $m_{\text{Cv}} = 0.075\text{kg}$, preso da una fornace, viene posto in un contenitore di vetro di $m_{\text{Cv}} = 0.2\text{kg}$ contenente H_2O $m_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2\text{kg}$ a $T_{\text{H}_2\text{O}} = 12^\circ\text{C}$. Si osserva $T \rightarrow T_{\text{eq}} = 27^\circ\text{C}$. Qual era T_f ?

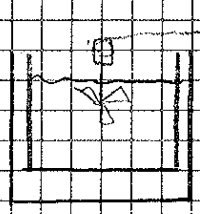
$C_{\text{Cv}} = 0.0933$ calore perso rame = calore acquisito acqua + contenitore
 $C_{\text{H}_2\text{O}} = 1$
 $C_{\text{Cv}} = 0.12$
 $C_{\text{Cv}} \cdot m_{\text{Cv}} \cdot (T_{\text{Cv}} - T_{\text{eq}}) = C_{\text{Cv}} m_{\text{Cv}} (T_{\text{eq}} - T_{\text{H}_2\text{O}}) + C_{\text{H}_2\text{O}} m_{\text{H}_2\text{O}} (T_{\text{eq}} - T_{\text{H}_2\text{O}})$
 $T_{\text{Cv}} = 526.5^\circ\text{C}$

CAMBIAMENTI DI STATO

Durante la transizione di fase la temperatura rimane costante finché non si ha sciolto tutto lo sostanza
 ➤ per passare da solido a liquido e da liquido a gas è necessario fornire calore che non corrisponde a ΔT fino a che tutto lo sostanza ha fatto la transizione di fase

P_f P_f
 CAPORE LATENTE (di fusione, di evaporazione)
 $e = \frac{Q}{m}$ quantità di calore per unità di massa
 $Q = m \cdot e$

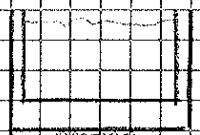
ESPERIMENTO DI JOULE



$W = E_{\text{A}} - E_{\text{B}}$
 $\Delta T = T_{\text{B}} - T_{\text{A}}$

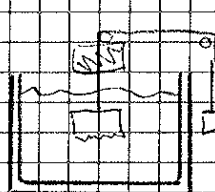
$T_{\text{A}} \rightarrow T_{\text{B}}$

$\frac{W}{Q} = \text{costante}$



$T_{\text{A}} \rightarrow T_{\text{B}}$
 $Q = mc \Delta T$

$\Delta Q = 0,186\text{J}$



✗ sistema: acqua + contenitore + circuito elettrico + generatore
 ambiente: peso + tempo
 $Q = 0$ $W \neq 0$

✗ sistema: acqua + contenitore
 ambiente: peso + tempo + generatore + resistenza

$Q \neq 0$ $W = 0$

EQUILIBRIO TERMODINAMICO

Ⓐ EQUILIBRIO MECCANICO : non si osserva moto di parti del sistema

le forze sono bilanciate, $W=0$, $P=costante$, $V=costante$ T

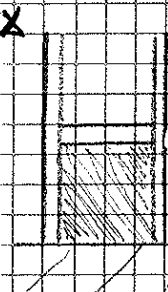
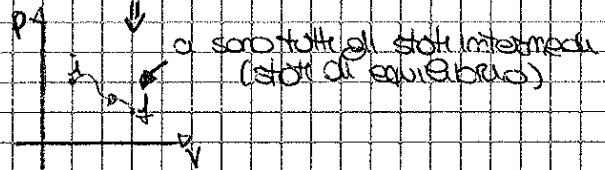
Ⓑ EQUILIBRIO TERMICO : la temperatura è uniforme, $T_{sist} = T_{ambiente}$

Ⓒ EQUILIBRIO CHIMICO : composizione chimica non cambia

⇒ sono ben definite tre variabili termodinamiche: P, V, T

↳ non sono indipendenti: $f(P, V, T) = 0$ equazione di stato

TRASFORMAZIONI REVERSIBILI



sistema: gas
ambiente: il resto
 $i(P_i, V_i, T_i) \rightarrow f(P_f, V_f, T_f)$ $V_i = V_f$

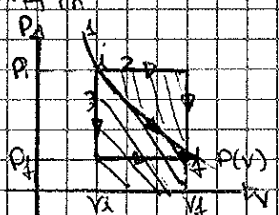
trasformazione reversibile

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{e} = P A \frac{dV}{A} = P dV$$

$$\delta W_{gas} = P \cdot dV$$

$$\vec{F} = P \cdot A \hat{m}$$

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



- 1) Area sotto la curva 1
- 2) $(P_i, V_i, T_i) \rightarrow (P_i, V_f, T) \rightarrow (P_f, V_f, T_f)$
- 3) $(P_i, V_i, T_i) \rightarrow (P_f, V_i, T) \rightarrow (P_f, V_f, T_f)$

Il lavoro compiuto dal sistema dipende dal processo di trasformazione e non solo dai punti iniziale (i) e finale (f)

calore scambiato: $Q = c_m(T_f - T_i)$

1) $(V_i, P_i, T_i) \xrightarrow{P=cost} (V_f, P_i, T_f) \xrightarrow{T=cost} (V_f, P_f, T_f)$
 $Q = c_m(T_f - T_i)$ $Q = 0$

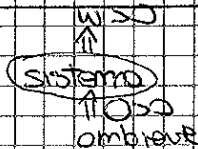
2) $(V_i, P_i, T_i) \xrightarrow{V=cost} (V_i, P_f, T_f) \xrightarrow{T=cost} (V_f, P_f, T_f)$
 $Q = c_m(T_f - T_i)$ $Q = 0$

Q e W dipendono dal processo di trasformazione e non solo da i e f

- Q è forma di energia come W e si può convertire $W \rightarrow Q$
- Q, W dipendono da cosa definisco come sistema e ambiente
- Q, W non sono proprietà dello stato, ma della trasformazione da uno stato i a f
- dipendono dal tipo di trasformazione scelta e non solo da i, f

CONVENZIONE: $W > 0$ se è lavoro fatto dal sistema sull'ambiente

$Q > 0$ se è calore fornito al sistema



PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

$$Q - W = \Delta U = U_f - U_i$$

è una quantità che dipende solo da stati i e f e non dal tipo di trasformazione

$U(P, V, T)$ definito nello stato del sistema

ENERGIA INTERNA è funzione di stato

$$\delta Q - \delta W = dU$$

TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE

- ISOCORA: $V = \text{costante} \Rightarrow dV = 0 \Rightarrow \delta W = PdV = 0$
 $\Rightarrow W = 0$
- ISOBARA: $P = \text{costante} \Rightarrow dP = 0$
- ISOTERMA: $T = \text{costante} \Rightarrow dT = 0$
- ADIABATICA: $\delta Q = 0$

Per ISOCORA: $W = 0 \Rightarrow \Delta U = Q$

ISOBARA:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} PdV = P \int_{V_i}^{V_f} dV = P(V_f - V_i)$$

$$Q = mc_p(T_f - T_i)$$



← astore senza attrito
(V_i, T_i, P_i)

$$P = \frac{mg}{A}$$

$P = \text{costante}$
 $T = \text{costante}$

trasformazione isobara

$$Q = MR_c$$

$$Q = \frac{53R}{2} \frac{m}{\mu}$$

$$\Delta U = Q - W = MR_c - P(V_f - V_i)$$

ADIABATICA: $Q = 0$

$$\Delta U = -W$$

$\Delta U \sim \Delta T$

TEORIA CINETICA DEI GAS

GAS PERFETTI (IDEALI): $\rho \leftarrow \text{es. densità}$
 $\rho \rightarrow 0$

$$f(p, V, T) = 0$$

$$PV = nRT$$

$$R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$R = N_A k_B \quad \text{costante di Boltzmann}$$

BOYLE: $T = \text{costante} \Rightarrow p \propto \frac{1}{V}$

CHARLES: $p = \text{costante} \Rightarrow V \propto T$

EQUAZIONE DI VAN DER WAALS:

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

per i gas reali

$$a \sim 10^{-68} \frac{\text{m}^6 \text{Pa}}{\text{mol}^2}$$

$$b \sim 10^{-28} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

$$\Delta U \rightarrow \leftarrow W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = nR \int_{V_i}^{V_f} T \frac{dV}{V} \quad p = \frac{nRT}{V}$$

ESPANSIONE ISOTERMICA: $T = \text{costante}$

$$W = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT \left[\ln V_f - \ln V_i \right] = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$\ln x$

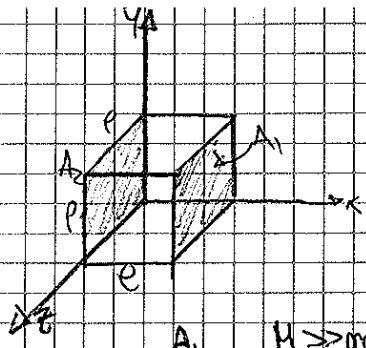
$$V_f > V_i \Rightarrow W > 0$$

$$V_f < V_i \Rightarrow W < 0$$

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = p(V_f - V_i)$$

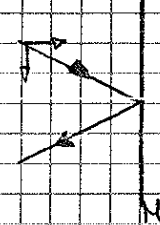
GAS PERFETTI: DESCRIZIONE MICROSCOPICA

- 1) Il gas è formato da particelle \rightarrow atomi o molecole
tutte le molecole sono identiche
- 2) Le molecole sono in moto casuale, e obbediscono alle leggi del moto di Newton
- 3) Le molecole proprie delle molecole \hat{e} trascurabile rispetto al volume totale occupato dal gas \Rightarrow PUNTIFORMI
- 4) Sulle molecole non agisce alcuna forza apprezzabile
 \Rightarrow forze di coesione intermolecolari trascurabili $\Rightarrow E_{pot}(r_{ij}) = 0$
Tranne durante una collisione con altre molecole o contro le pareti del contenitore
 \Rightarrow vale la conservazione quantità di moto $p \rightarrow 0$
- 5) Utile perfettamente elastica e di durata trascurabile $\Rightarrow E_k$ costante
- 6) Il numero totale di molecole \hat{e} molto grande \Rightarrow distribuzione casuale della velocità



$\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ considero gas vetti con pareti $A_1, A_2 \perp x$

quantità di moto $\Delta p \rightarrow \frac{\Delta p}{\Delta t} = F_{imp}$
 $F_m(A_1) = F_x$
 $\Rightarrow P = \frac{F_x}{A}$



componenti y, z della parete $A \Rightarrow$ non vengono modificate

dall'urto \Rightarrow come se fosse con un'impetore

$v_x^m = -v_x^{in}$ ($v_y^m = v_y^{in}, v_z^m = v_z^{in}$)

$\Rightarrow \Delta p_x = m v_x^{out} - m v_x^{in} = -2 m v_x^{in} \Rightarrow$ viene impresso ad A

$\Delta p_x = 2 m v_x$

tempo per raggiungere A_2 da A_1 : $\Delta t_{v_x} = \frac{2e}{v_x}$

$\Delta t = \frac{2e}{v_x}$ intervallo tra 2 collisioni con A

$F_x = \frac{\Delta p}{\Delta t} = 2 m v_x \frac{v_x}{2e} = \frac{m v_x^2}{e} = F_x$

$F_x(t) = \sum_{i=1}^N F_x^i = \frac{m}{e} (v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \dots + v_{Nx}^2)$

$P_s A = P_x = \frac{1}{2e} F_x(t) = \frac{m}{2e} (v_{1x}^2 + \dots + v_{Nx}^2) = \frac{m N}{2e} \bar{v}_x^2$

$\bar{v}_x^2 = \frac{v_{1x}^2 + \dots + v_{Nx}^2}{N}$ velocità quadratico medio $\bar{v}_x = 0$ poichè sono lo stesso n° di particelle in una direzione e nell'altra

$\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 = \frac{1}{3} \bar{v}^2$
 $\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 = 3 \bar{v}_x^2 \Rightarrow P_x = \frac{1}{3} P \bar{v}^2$

Pascal: $P_{A_1} = P$

P_{A_1} è la pressione su ogni faccia e all'interno del gas (del contenitore)

$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \bar{v}^2$

$\bar{v}^2 = \frac{3 P V}{m N}$

Per i gas perfetti:

$P V = \frac{1}{3} N m \bar{v}^2$
 $P V = N K T$
 $\Rightarrow \frac{1}{3} m \bar{v}^2 = K T$

$E_k = \frac{1}{2} m \bar{v}^2$
 $\bar{E}_k = \frac{\sum_{i=1}^N E_{k,i}}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2}{N} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2$
 $\frac{3}{2} \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = K T$
 $\frac{3}{2} N \bar{E}_k = K T$
 $\bar{E}_k = \frac{3}{2} K T$

U energia interna = energia meccanica totale del sistema in stato di equilibrio termodinamico e funzione di $V, P, T \rightarrow U(V, P, T) = E_p^{tot} + E_k^{tot}$

$Q - W = \Delta U$

Applichiamo questa relazione ai gas perfetti

$U(V, P, T) = E_p^{tot} + E_k^{tot}$ con $E_k^{tot} = \sum_{i=1}^N E_{k,i} = N \bar{E}_k$
 \hookrightarrow energia cinetica singola particella

$$U = \frac{3}{2} NKT \quad \text{m}^{\circ} \text{ particelle} \quad U = \frac{3}{2} mRT$$

è funzione solo della temperatura $U = U(T)$

Abbiamo ottenuto un modello, confrontandolo con la realtà

Calore da corpo specifico $Q = mc \Delta T$

Vediamo cosa sono i calori specifici nelle varie trasformazioni

Calore specifico molare $C = \frac{Q}{m} C$ (capacità termica di una mole di sostanza)

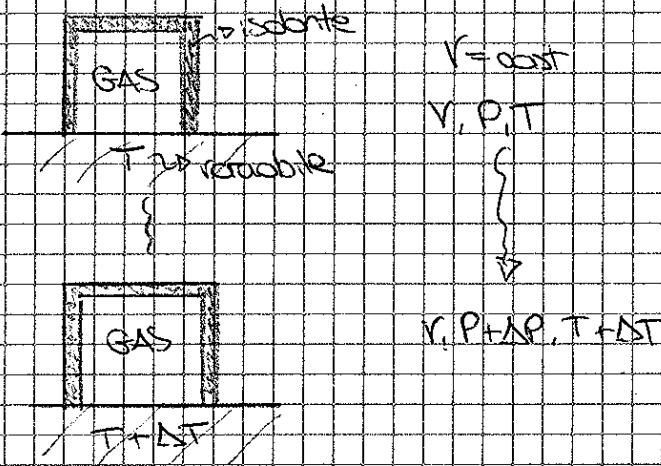
$$Q = m C \Delta T$$

calore scambiato $\leftarrow Q = \Delta U + W = m C \Delta T$

dato che $N = m N_A$ e $N_A K = R$

$$U = \frac{3}{2} NKT \quad \text{quindi} \quad \Delta U = \frac{3}{2} m R \Delta T \quad \text{quindi} \quad \frac{3}{2} m R \Delta T + W = m C \Delta T$$

TRASFORMAZIONE ISOCORA



lavoro compiuto durante la trasformazione

$$W = \int_M^{M'} P dV = 0$$

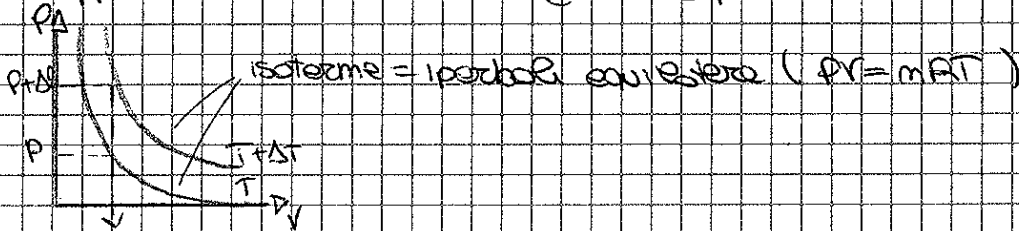
calore specifico molare a $V = \text{cost}$

$$Q = m C_V \Delta T$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} m R \Delta T$$

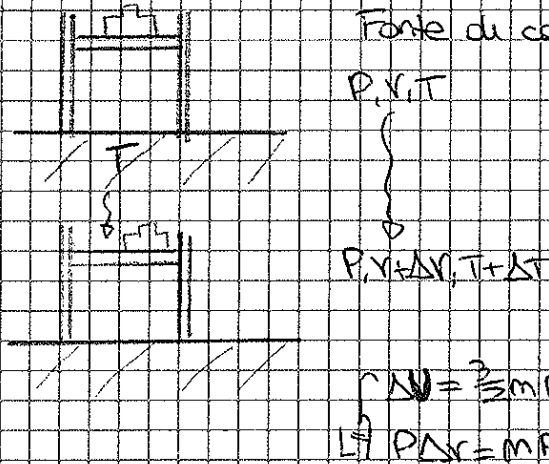
$$Q = \Delta U \Rightarrow C_V = \frac{3}{2} R$$

Rappresentazione in un diagramma pressione-volume



isoterme = iperbole equilatera ($PV = mRT$)

TRASFORMAZIONE ISOBARA $P = \text{costante}$



Fonte di calore sottostante, sopra: pistone

Ricaviamo il calore specifico molare a $p = \text{cost}$

$$Q = m C_p \Delta T$$

lavoro compiuto dal sistema

$$W = \int_{V_0}^{V_1} P dV = P \Delta V \quad \text{per l'eq. gas perfetti}$$

$$P \Delta V + P \Delta V = mRT$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} m R \Delta T$$

$$P \Delta V = m R \Delta T$$

$$m C_p \Delta T = \frac{3}{2} m R \Delta T + m R \Delta T$$

$$Q = \Delta U + W$$

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

Quo confrontiamo il modello con la realtà (calore specifico tabulati)
 Si trova che questa relazione è quasi perfetta per gas monoatomici, ma grossolanamente sbagliata per gas poliatomici.

Ricavo che $C_p - C_v = \frac{5}{2}R - \frac{3}{2}R = R \rightarrow$ questo è valido sempre

Vediamo perché il modello è sbagliato per i gas poliatomici.

Consideriamo molecola biatomica.

- Non possiamo puntare a \rightarrow abbiamo ignorato che la particella potesse ruotare su se stessa.

- I due atomi non sono fissati rigidamente, ma assumiamo che lo sono.
 Molecole tridimensionali \rightarrow 3 possibilità di rotazione.

Importante per calcolare energia libera

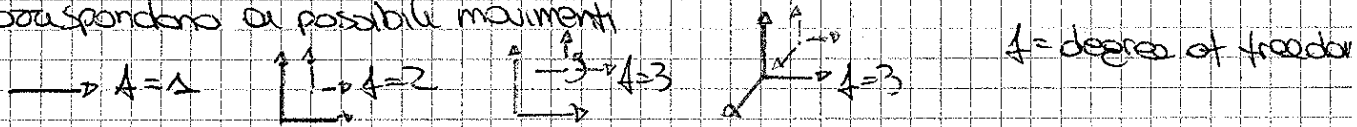
$U = N \bar{E}_k$ energia cinetica corpo rigido $\rightarrow E_k = E_k^T + E_k^R$
↑ traslazione ↑ rotazione

Avevamo trovato che $\bar{E}_k^T = \frac{3}{2} NKT$

Ma in questo caso $U = N \left[\frac{3}{2} kT + \bar{E}_k^R \right]$

Per calcolare il contributo \bar{E}_k^R utilizziamo il TEOREMA DI EQUIPARTIZIONE

DELL'ENERGIA: ogni molecola ha un certo n° di gradi di libertà che corrispondono ai possibili movimenti



Ogni possibilità di moto corrisponde ad un modo indipendente di accumulare energia.

Non importa di che tipo è il moto. Si ottiene che $\bar{E}_k = \frac{1}{2} f KT$

Da qui: particella che si muove nello spazio

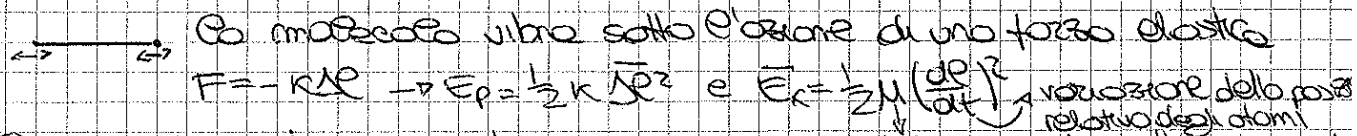
$f=3 \quad \bar{E}_k = \frac{3}{2} KT$

Allora: $Q = \Delta U + W \quad U = \frac{f}{2} NKT = \frac{f}{2} nRT$

$mC \Delta T = \frac{f}{2} nRT + W \rightarrow$ relazione per calcolare calore specifico per molecole poliatomiche

- isocora: $W=0 \quad C_v = \frac{f}{2} R$
 - isobara: $W = nR \Delta T \quad C_p = \left(\frac{f}{2} + 1\right) R$
- $C_p - C_v = R$

Si trova che questo nuovo modello funziona molto bene a T ordinarie. A partire dall'ordine di $1000^\circ K$ non va più bene. Perché: ad alte temperature le molecole vibrano intorno alla posizione di equilibrio e immagazzinano energia in questo modo \rightarrow non è un corpo rigido.

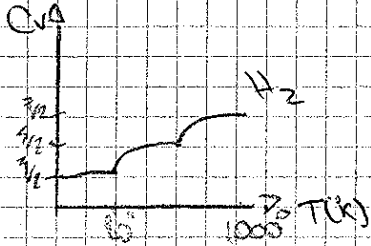


Ognuno di questi si comporta come un grado di libertà (\Rightarrow ne ha 2 in +)

per molecola biatomica $f = \frac{3}{2} \xrightarrow{\text{rotaz.}} \frac{5}{2} \xrightarrow{\text{vibraz.}} \frac{7}{2}$

Ora si nota che c'è un accordo perfetto.

~~Non è un errore~~



è come se i gradi di libertà si accendessero in 2 momenti diversi

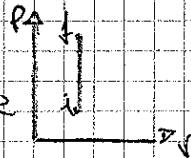
Spiegazione: meccanica quantistica: l'energia può essere acquisita per pacchetti, se la molecola è abbastanza eccitata.

RIASSUMIAMO per i gas perfetti

- equazione di stato $PV = nRT$
- $U(T) = \frac{1}{2} nRT = \frac{1}{2} mRT$ energia interna è funzione solo di T
- $C_v = \frac{f}{2} R$ $C_p = (\frac{f}{2} + 1) R$ $C_p - C_v = R$ calore specifico molare $C = \frac{m}{m} C$
 $U(T) = m C_v T$

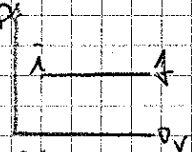
- Trasformazione isocora:

Linea continua = trasp. reversibile ogni punto è uno stato di equilibrio termodinamico



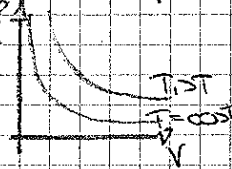
$$\begin{aligned} \Delta V &= 0 \\ Q &= m C_v \Delta T \\ W &= 0 \\ \Delta U &= Q - W = m C_v \Delta T \end{aligned}$$

- Trasformazione isobara:



$$\begin{aligned} \Delta P &= 0 \\ Q &= m C_p \Delta T = m (C_v + R) \Delta T \\ W &= m R \Delta T = P \Delta V \\ \Delta U &= m C_v \Delta T \end{aligned}$$

- Trasformazione isoterma:

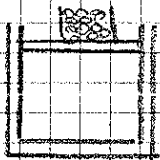


$$\begin{aligned} P &= \text{cost} \Rightarrow \text{iperbole equilatera} \\ \Delta T &= 0 \quad \Delta U = 0 \\ Q &= W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{mRT}{V} dV = \\ &= mRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = mRT \ln \frac{V_f}{V_i} \end{aligned}$$

- Trasformazione adiabatica:

se reversibile: $Q=0 \Rightarrow \Delta U = -W$
 $PV^\gamma = \text{cost}$ $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

Prendiamo un esempio concreto



sistema isolato, peso composto di pallini di piombo (ne tolgo uno per volta per avere trasp. reversibile)

inizio (V_i, P_i, T_i)
tolgo un pallino
 $V_i + dV_i$

1° principio $\rightarrow p dV = m C_v dT$

$$\begin{aligned} PV &= nRT \xrightarrow{\text{differenzia}} dP + p dV = m (C_p - C_v) dT \\ \Rightarrow p dV \left(1 + \frac{C_p - C_v}{C_v} \right) + V dP &= 0 \end{aligned}$$

$Q=0, dV = m C_v dT, \delta W = p dV$

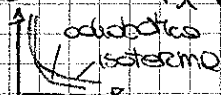
$$\int_{V_i}^{V_f} \gamma \frac{dV}{V} + \int_{P_i}^{P_f} \frac{dP}{P} = 0 \Rightarrow \gamma \ln V + \ln P = C \rightarrow \text{costante}$$

$\ln V^\gamma + \ln P = C \quad \ln PV^\gamma = C \quad \boxed{PV^\gamma = C}$

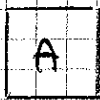
EQUAZIONE DI POISSON $P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$

$P = \frac{mRT}{V} \quad mRT V^{-\gamma} = \text{cost}$

$T(V)^{\gamma-1} = \text{cost}$



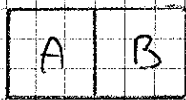
2° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA



T_A



$T_B > T_A$



$T_A < T_B$

$T_A = 10^\circ\text{C}$
 $T_B = 30^\circ\text{C}$

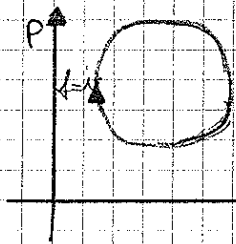
$T_A = 5^\circ\text{C}$
 $T_B = 35^\circ\text{C}$

IRREVERSIBILITÀ

SORRENTE DI CALORE: un corpo a temperatura uniforme T

- grande capacità termica
- temperatura T
- scambio energia solo sotto forma di q

CICLO REVERSIBILE



$\lambda(V_i, P_i, T_i) = (V_f, P_f, T_f) = \lambda$

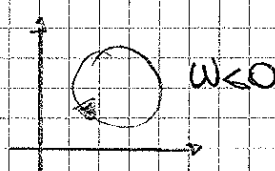
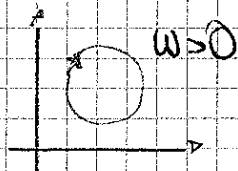
• È rappresentato da linea chiusa con verso di percorrenza

$U_i = U_f \Rightarrow \Delta U = 0$

Per 1° principio $Q = W$

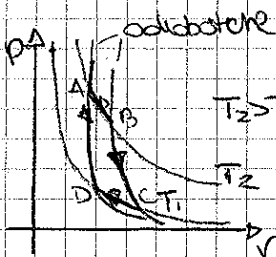
$\Delta U = Q - W \quad W = \int P dV$

nel diagramma PV è l'area compresa all'interno della curva



MACCHINA TERMICA

• Rendimento $\eta = \frac{\text{lavoro prodotto}}{\text{calore assorbito}}$

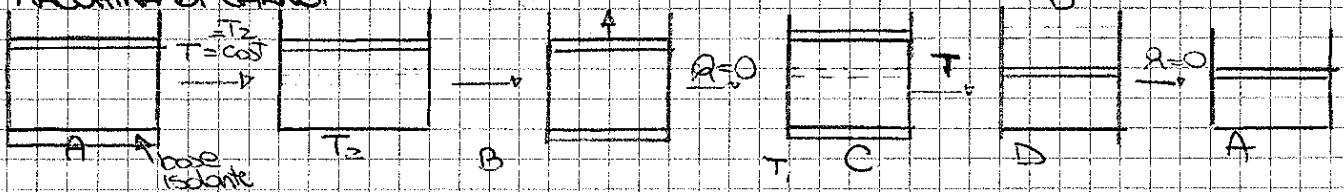


$PV = nRT$

ISOTERMA: $PV = \text{cost}$

ADIABATICA: $PV^\gamma = \text{cost}$
 $\gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1$

MACCHINA DI CARNOT



A \rightarrow B isotermo (Rev)

$\Delta U_{A \rightarrow B} = 0$

$W_{A \rightarrow B} = \int_{V_A}^{V_B} P dV = nRT_2 \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nRT_2 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$

$Q_{A \rightarrow B} = W_{A \rightarrow B} = nRT_2 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$

B \rightarrow C adiabatica (Rev) $Q_{B \rightarrow C} = 0$

$W_{B \rightarrow C} = -\Delta U_{B \rightarrow C} = nC_v(T_2 - T_1)$

$U = nC_v T$

$\Delta U_{B \rightarrow C} = nC_v(T_1 - T_2)$

C → D ISOTERMA T = T₁

$$\Delta U_{C \rightarrow D} = 0$$

$$W_{C \rightarrow D} = mRT_1 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) = Q_{C \rightarrow D}$$

D → A ADIABATICA Q_{D→A} = 0

$$W_{D \rightarrow A} = -\Delta U_{D \rightarrow A} = mC_V(T_1 - T_2)$$

A → B: T = T₂, W_{A→B} = Q_{A→B} = mRT₂ ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)
Q_{A→B} = Q₂ > 0

B → C: Q_{B→C} = 0, T₂ → T₁
W_{B→C} = -ΔU = mC_V(T₂ - T₁)

C → D: T = T₁, W_{C→D} = Q_{C→D} = mRT₁ ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)

D → A: Q_{D→A} = 0, T₁ → T₂
W_{D→A} = -ΔU_{D→A} = mC_V(T₁ - T₂)

$$\text{rendimento} = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \eta$$

nel ciclo

$$\Delta U = 0 \Rightarrow W = Q = Q_1 + Q_2 = |Q_2| - |Q_1|$$

$$W = W_{A \rightarrow B} + W_{B \rightarrow C} + W_{C \rightarrow D} + W_{D \rightarrow A} = mRT_2 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + mC_V(T_2 - T_1) + mRT_1 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) + mC_V(T_1 - T_2)$$

$$T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1} \Rightarrow \left(\frac{V_C}{V_B}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$T_D V_D^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1} \Rightarrow T_1 V_D^{\gamma-1} = T_2 V_A^{\gamma-1}$$

$$\frac{V_D}{V_A} = \frac{V_C}{V_B} \quad \ln \frac{V_B}{V_A} = \ln \frac{V_C}{V_D} = -\ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_D}{V_A}\right)^{\gamma-1} \quad \frac{V_C}{V_B} = \frac{V_D}{V_A}$$

$$\Rightarrow W = mRT_2 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + mRT_1 \ln\left(\frac{V_D}{V_B}\right)$$

$$= mRT_2 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) - mRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = mR(T_2 - T_1) \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = W$$

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{mR(T_2 - T_1) \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}{mRT_2 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$0 \leq \eta < 1$$

$$\eta = 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|}$$

$$\frac{|Q_1|}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

✗ FRIGORIFERO CICLO percorso in senso INVERSO

$$W < 0, Q_2 < 0, Q_1 > 0$$

frigo perfetto W = 0

$$T_1 = 273^\circ K, T_2 = 373^\circ K$$

la sorgente T₁ è costituita da un grande blocco di ghiaccio

Calcolare W prodotto quando si è fuso 5 kg di ghiaccio (L_f = 333 kJ/kg)

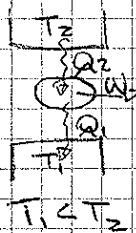
$$|Q_1| = mL_f = 333 \cdot 5 \text{ kJ} \quad Q_2 = |Q_1| \frac{T_2}{T_1} =$$

$$W = \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) Q_2 = \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) \frac{T_2}{T_1} |Q_1| = \left(\frac{T_2}{T_1} - 1\right) |Q_1| = 100 \text{ kJ}$$

REVERSIBILE:

1) Trasformazioni quasi statiche

2) No attriti (dissipazione di energia)



$$\eta = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Carnot

$$W = Q_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)$$

$$\eta = 1 - \frac{273}{373} \approx 27\%$$

$$T_1 = 273, T_2 = 373$$

2° PRINCIPIO 2° PRINCIPIO TERMODINAMICA

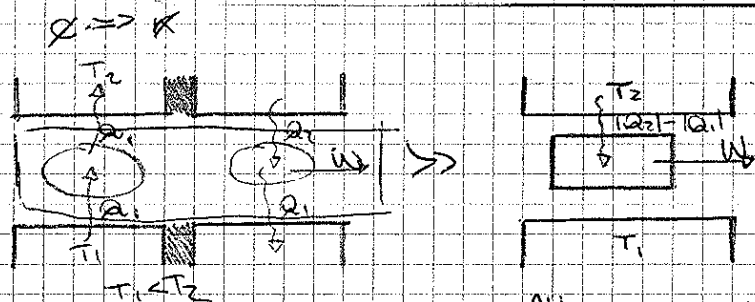


masse uguali, flusso di calore da B a A \rightarrow irreversibile
 È possibile di calore da un corpo freddo a uno caldo non avviene
 ma spontaneamente (lo dice CLAUSIUS)

2. Moto perpetuo di 2° specie \rightarrow mai stato verificato in natura
 trasferire calore in lavoro \rightarrow impossibile $Q \rightarrow W$
 $W = Q$

KELVIN: È impossibile realizzare una macchina termica ciclica che funzioni con

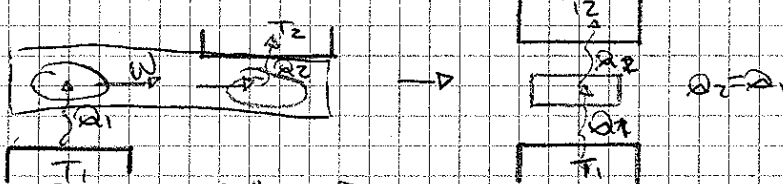
una sola sorgente di calore e produce lavoro



~~Abbiamo dimostrato che è vietato il postulato di Clausius~~

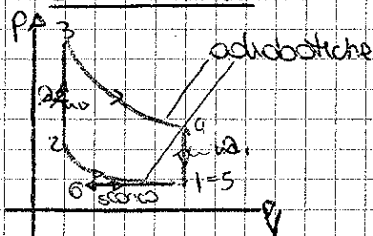
Abbiamo dimostrato che se è vietato il postulato di Clausius, è vietato anche quello di Kelvin. Dimostriamo anche viceversa

$K \Rightarrow C$

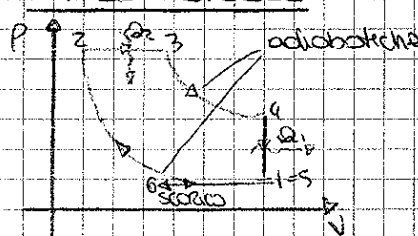


il lavoro prodotto può essere
 trasformato completamente in
 calore ceduto a un corpo a $T_2 > T_1$

X CICLO OTTO



CICLO DIESEL



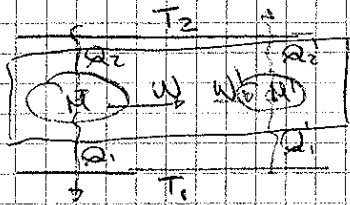
TEOREMA DI CARNOT $T_1 < T_2$

a) Tutte le macchine funzionanti con le 2 sorgenti di calore a T_1 e T_2 , reversibili
 hanno lo stesso rendimento $\eta(R) = \eta(R')$

b) Tutte le macchine ~~non~~ irreversibili tra T_1 e T_2 hanno un rendimento
 $\eta(I) \leq \eta(R)$

M, M' due macchine tra T₁ e T₂ M' reversibile

M' lavora a ciclo inverso



$$W = |Q_2| - |Q_1| \quad \Rightarrow \quad W = -W' \Rightarrow |Q_2| - |Q_1| = |Q_2'| - |Q_1'|$$

$$W' = |Q_1'| - |Q_2'|$$

Supponiamo $\eta' < \eta$

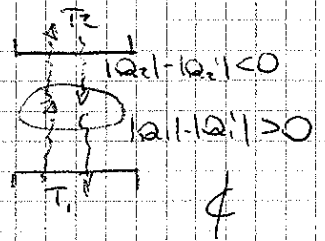
$$\frac{|Q_2'| - |Q_1'|}{|Q_2'|} < \frac{|Q_2| - |Q_1|}{|Q_2|}$$

i numeratori sono uguali

$$|Q_2'| > |Q_2| \Rightarrow |Q_1'| < |Q_1|$$

è impossibile per Clausius

$$\eta(R) \geq \eta(I)$$



Se anche M=R posso scambiare M ↔ M' e ripetere il ragionamento

$$\eta(M) \geq \eta(M') \Rightarrow \boxed{\eta(R) = \eta(R')} \quad \text{per non violare C}$$

Per macchine reali (attuali):

$$\eta(R) \leq \eta(I)$$

$$T_1 = 273^\circ \text{K}$$

$$T_2 = 373^\circ \text{K}$$

$$\eta = 25\%$$

$$\boxed{\eta^R = 1 - \frac{T_1}{T_2} \approx 30\% \text{ conot}}$$

Macchina reversibile che lavora tra 2 sorgenti a T₁ e T₂

REVERSIBILI: $\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2}$

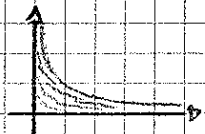
$$\boxed{T = \frac{|Q_1|}{|Q_2|} T_0}$$

T₀ e Q₀ corrispondenti al punto triplo H₂O

Scala termodinamica assoluta delle temperature

$$T \propto Q$$

$$T \rightarrow 0 \Rightarrow Q \rightarrow 0$$



$$T_1 = 0 \Rightarrow |Q_1| = 0$$

$$\eta = 1 \Rightarrow K$$

3° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA (Legge di Nernst)

È impossibile ridurre una qualunque sistema allo zero assoluto con un numero finito di operazioni, qualunque sia il processo adottato e comunque si idealizzi il processo

$$T \rightarrow 0$$

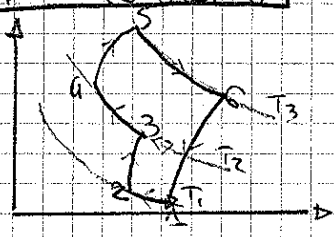
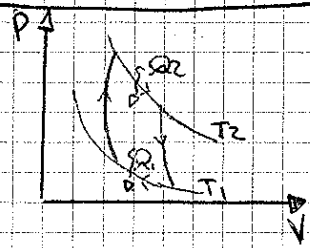
$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{|Q_1|}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

$Q_1 < 0$
 $Q_2 > 0$

Per macchine reali

$$1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|} < 1 - \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \frac{|Q_1|}{|Q_2|} > \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0}$$

- 0 → equilibrio termico ↔ T
- 1 → conservazione energia ↔ U
- 2 → reversibilità ↔ S (ENTROPIA)



Sovrapposizione di 2 cicli di Carnot
(T1, T2), (T2, T3)

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} \leq 0$$



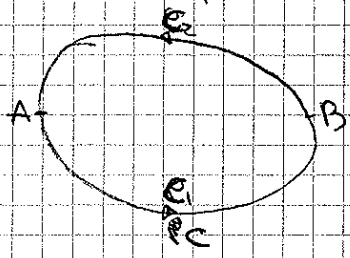
$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Trasformazioni infinitesime $Q_i \rightarrow \delta Q$

Integrale
circolo, su
un percorso chiuso
in uno spazio di variabili termodinamiche

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Per le trasformazioni reversibili $\Rightarrow \oint \frac{\delta Q}{T} = 0$



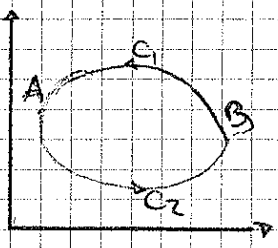
$$C = C_1(A \rightarrow B) + C_2(B \rightarrow A) = C_1(A \rightarrow B) - C_2(A \rightarrow B)$$

$$W = \int_{C(A \rightarrow B)} \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

$$\oint_C \vec{F} \cdot d\vec{r} = 0 = \int_{C_1(A \rightarrow B)} \vec{F} \cdot d\vec{r} - \int_{C_2(A \rightarrow B)} \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

$$\exists (-E_P(\vec{r})) / \vec{F} \cdot d\vec{r} = -dE_P$$

$$W_{A \rightarrow B} = \int_{C(A \rightarrow B)} \vec{F} \cdot d\vec{r} = \int_A^B -dE_P = E_{P,A} - E_{P,B}$$

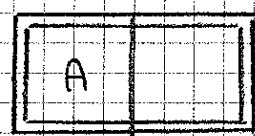
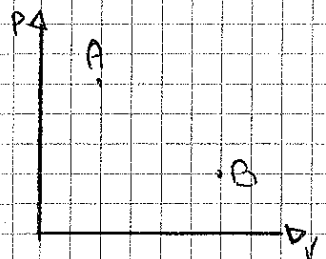


$$\int_{C(A \rightarrow B)} \frac{\delta Q}{T} = \int_{C_2(A \rightarrow B)} \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \frac{\delta Q}{T} = dS : \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = S_B - S_A$$

integrale differenziale esatto

S è una funzione di stato termodinamica

↳ T, V, P, U, S



$$V_A = V_B$$

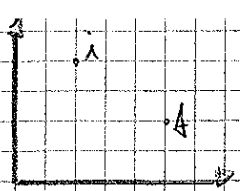
$$W = 0$$

$$Q = 0 \text{ tra sistema e ambiente}$$

$$\Rightarrow \Delta U = Q - W = 0$$

$$U = m C_V T$$

$$\Delta T = 0 \Rightarrow T_i = T_f$$



$$V_i = V_A$$

$$V_f = (V_A + V_B)$$

$$\Delta S = S_f - S_i ?$$

Per calcolare ΔS , considerando una trasformazione reversibile (isoterma per esempio)

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

$$S_f - S_i = \int_i^f ds$$

$$dU = mC_v dt = 0$$

1° principio $\delta Q = \delta W = p dv = mRT \frac{dv}{v}$
 $p = mRT$

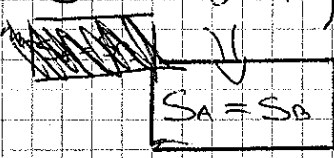
$$\delta Q = mRT \frac{dv}{v} \Rightarrow ds = \frac{\delta Q}{T} = mR \frac{dv}{v}$$

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_{V_i}^{V_f} mR \frac{dv}{v} = mR [\ln V_f - \ln V_i] = \underline{mR \ln \frac{V_f}{V_i} > 0}$$

ADIABATICA REVERSIBILE: A \rightarrow B

$$\delta Q = 0$$

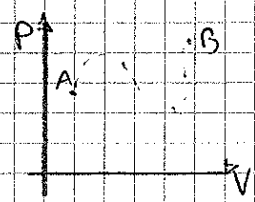
$$ds = \frac{\delta Q}{T} = 0 \Rightarrow S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = 0$$



ISOBARICA

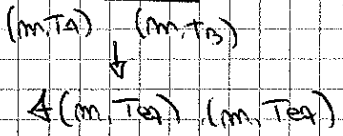
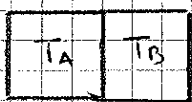
$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

$$S_B - S_A = \int_A^B \left[\frac{\delta Q}{T} \right]_{\text{reversibile}}$$



CONDUZIONE

adiabatica



$$T_A < T_{eq} < T_B$$

$$\delta Q_A = mC(T_{eq} - T_A)$$

$$\delta Q_B = mC(T_{eq} - T_B)$$

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

$$\Rightarrow mC(T_{eq} - T_A) = mC(T_B - T_{eq})$$

$$\Rightarrow T_{eq} = \frac{T_A + T_B}{2}$$

$$\Delta S = S_f - S_i ?$$

Usa trasformazione reversibile infinitesima

ds?

$$\delta Q = mcdT \rightarrow ds = mc \frac{dT}{T} = \frac{\delta Q}{T}$$

$$\Delta S_A = \int_i^f ds_A = \int_{T_A}^{T_{eq}} mc \frac{dT}{T} = mc [\ln T_{eq} - \ln T_A] = mc \ln \frac{T_{eq}}{T_A}$$

$$\Delta S_B = \int_i^f ds_B = \int_{T_B}^{T_{eq}} mc \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_{eq}}{T_B}$$

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = mc \ln \frac{T_{eq}}{T_A} + mc \ln \frac{T_{eq}}{T_B} = mc \ln \left[\frac{T_{eq}^2}{T_A T_B} \right] = mc \ln \frac{(T_A + T_B)^2}{4T_A T_B} > 0$$

$$\frac{(T_A + T_B)^2}{4T_A T_B} > 1 \Rightarrow (T_A + T_B)^2 > 4T_A T_B$$

$$T_A^2 + T_B^2 + 2T_A T_B - 4T_A T_B = 0 \quad (T_A - T_B)^2 > 0$$

ΔS per gas perfetti, in generale

$$PV = nRT$$

$$dQ = dU + dW \quad | \quad dU = m C_v dT$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} [dU + dW]$$

$$dS = m C_v \frac{dT}{T} + m R \frac{dV}{V}$$

$$dW = p dV = \frac{nRT}{V} dV$$

$$\Delta S = \int_1^2 dS = m C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + m R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Per adiabatica reversibile

$$TV^{\gamma-1} = \text{cost}$$

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

$$T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow \frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1}$$

$$R = C_p - C_v$$

$$m C_v \ln \frac{T_A}{T_B} = m C_v \ln \left[\left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{\gamma-1} \right]$$

$$= m C_v \left(1 - \frac{C_p}{C_v} \right) \ln \frac{V_B}{V_A} = m (C_v - C_p) \ln \frac{V_B}{V_A} =$$

$$= -m R \ln \frac{V_B}{V_A} \quad | \quad \Delta S = 0$$

2° PRINCIPIO

$$\Delta S \geq 0$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{systema}} + \Delta S_{\text{ambiente}}$$

$\Delta S_{\text{ambiente}} = 0$ per sistemi isolati termicamente (adiabatica)

$$\Delta S_{\text{sys}} \geq 0$$

• per trasf. reversibile non adiabatica

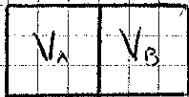
$$dS = \frac{dQ}{T}$$

$$dS_{\text{sys}} = \frac{-|dQ|}{T} < 0$$

$$dS_{\text{amb}} = \frac{|dQ|}{T} > 0$$

$$dS = dS_{\text{sys}} + dS_{\text{amb}} = -\frac{|dQ|}{T} + \frac{|dQ|}{T} = 0$$

ENTROPIA \leftrightarrow DISORDINE



"Le molecole sono nella parte A"

$$V_i = V_A$$

$$V_f = V_A + V_B$$

$$\frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} m \bar{v}^2$$

$$S = k \ln W$$

$W =$ molteplicità di una configurazione

$$W = \binom{N}{n_A} = \frac{N!}{n_A! n_B!}$$