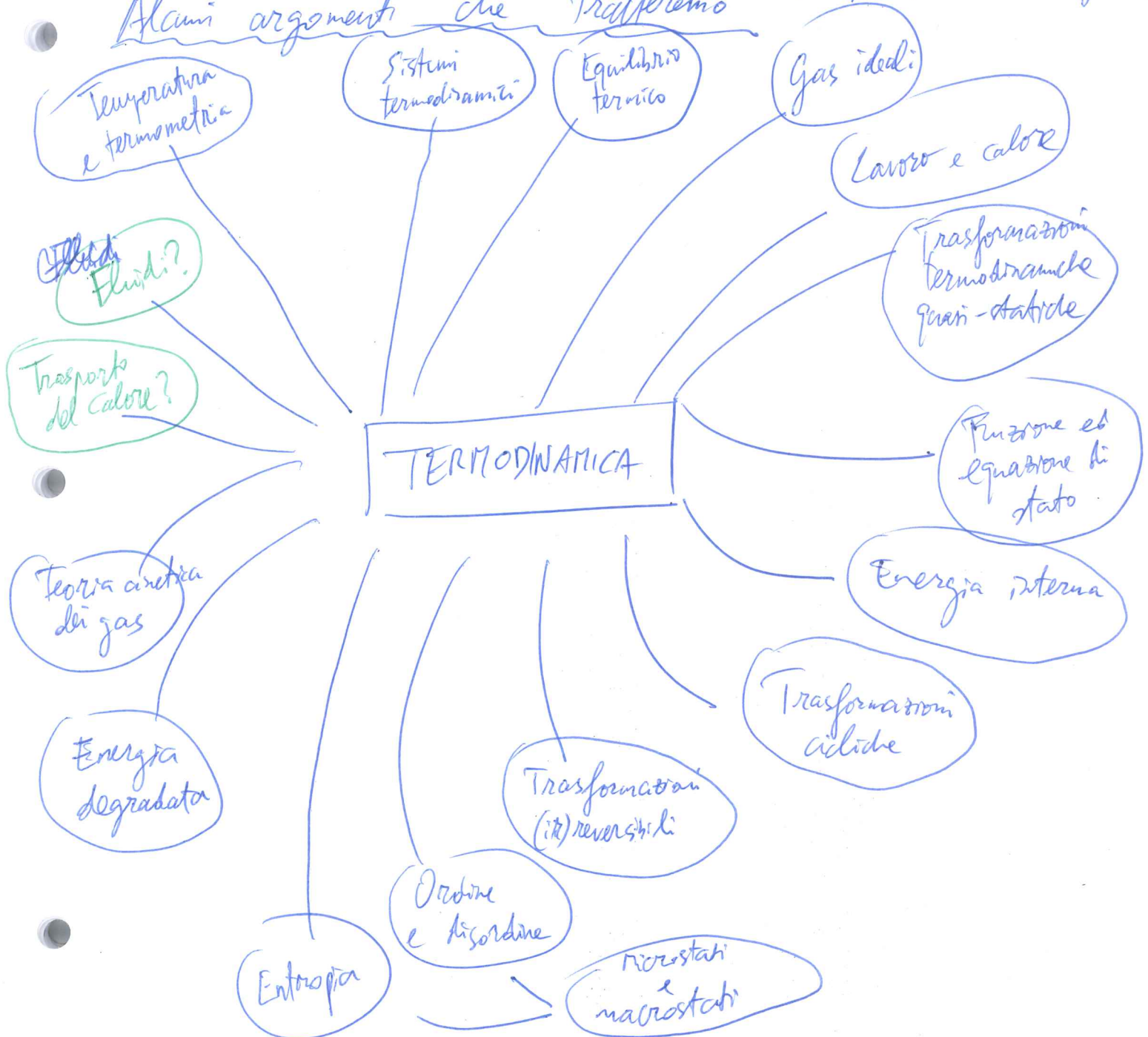


# Introduzione alla termodinamica

macroscopici

- Termodinamica: studio del comportamento di sistemi estesi, che interagiscono con l'ambiente circostante, e descritti da grandezze macroscopiche, le coordinate termodinamiche\*
- Descrizione termodinamica va oltre quella meccanica microscopica, comprende interazioni causate dal contatto termico (che portano a trasformazioni termodinamiche) o comunque di origine termica
- \*: "mediante" sul comportamento puntuale di  $N \gg 1$  corpi elementari (esempio: pendolo che si ferma)
- Alcuni argomenti che tratteremo



# Anteprima sui 4 principi della termodinamica

(non in ordine cronologico)

0: definisce la temperatura (proprietà "transitiva")

I: calore = lavoro (conservazione dell'energia generalizzata)

II: irreversibilità, asimmetria calore-lavoro (entropia e disordine)

III: sullo zero assoluto (è impossibile raggiungere  $0K$ )

→ calore = lavoro solo "a"  $0K$

## Coordinate termodinamiche

Variabili macroscopiche che caratterizzano dinamica "media" del sistema che interagisce con l'ambiente

COORDINATE

$P, T, V, n$

INTENSIVE

assegnate localmente  
in ogni punto

Pressione  $P$

Temperatura  $T$

ESTENSIVE

somma ~~tutte~~ sulle  
parti del sistema

Volume  $V$

Quantità di sostanza  $n$  → solitamente  
fissata

Volume  $V$  ( $m^3$ ,  $l = 10^{-3} m^3$ )

es. gas si dilata / contrae con temperatura

Quantità di sostanza  $n$  (mol)

da non confondere con massa (proprietà inerziale / gravitazionale)

mol (vecchia definizione): quantità di sostanza che contiene lo stesso  
numero di particelle elementari quanti gli atomi di  $^{12}C$  in  $0.012$  kg di  $^{12}C$

(post - 20/05/2019): quantità di sostanza che contiene  $N_A$  entità elementari



$N_A$ : Numero di Avogadro  $\equiv 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

(nota:  $^{12}\text{C}$  isotopo di carbonio con massa atomica 12)

↳ massa di  $n$  mole di sostanza composta da atomi/molecole:  
 massa misurata in g numericamente equivalente a massa atomica/molecolare espressa in unita' di massa atomica  
 es.: Si 28.085  $\rightarrow$  28.085g

Di solito  $n$  parametro fissato anche in presenza di trasformazioni termodinamiche di sistema (sistemi chiusi)

↳ scambiano solo energia ma non materia con l'ambiente

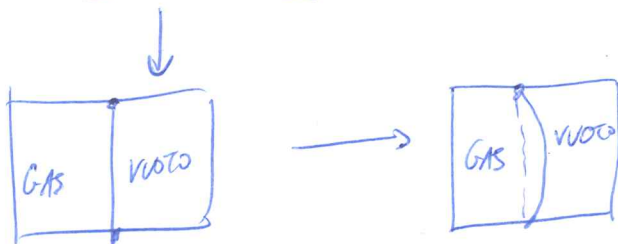
Pressione  $P$

origine meccanica  
 (unita'  $\rightarrow \Delta p \rightarrow F$ )

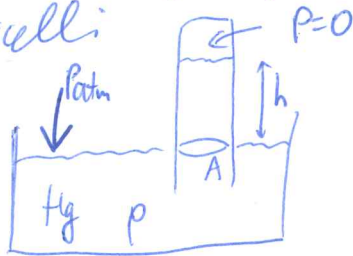
$$P = \frac{F_{\perp}}{A}$$

$$P_a = \frac{M}{n \cdot 2}$$

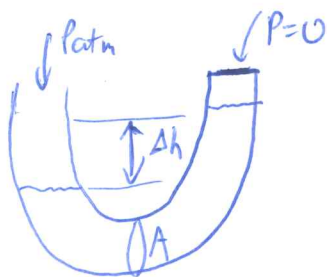
Si misura con manometri o barometri



Torricelli



$$P = \frac{mg}{A} = \frac{\rho V g}{A} = \rho g h$$



$$\rho g \Delta h A = P A \rightarrow P = \rho g \Delta h$$

Empiricamente

$$\Delta h \approx 760 \text{ mm a } 1 \text{ atmosfera}$$

Unita' non-SI di pressione

$$\begin{cases} \text{bar} = 10^5 \text{ Pa} = 100 \text{ kPa} \rightarrow \text{mbar} = \text{hPa} \\ 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 1.01325 \text{ bar} \\ \text{torr} = \text{mm Hg} \rightarrow 1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} \end{cases}$$

# Temperatura ed equilibrio termico

Formalizzazione dei concetti di "caldo" e "freddo"

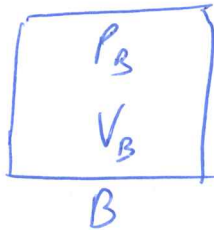
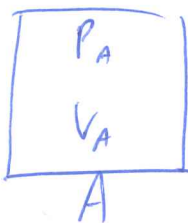
Punto di partenza empirico: trasformazioni che avvengono quando sistemi diversi vengono messi a contatto

Oggetti a  $T$  differente possono subire cambiamenti anche se sono in equilibrio meccanico.  $T$ : motore di cambiamenti fisici

Sistema in equilibrio se tutte le sue coordinate fisiche nel tempo

Es. gas: si può avere equilibrio per qualsiasi valore di  $P, V$  (empirico)

Consideriamo due sistemi  $A, B$



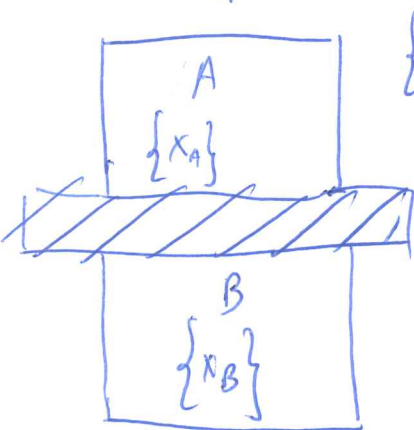
$A \neq B$

Senza contatto:  $P_A, V_A$  posso fissarli indipendentemente da  $P_B, V_B$   
 $\{x_A\}$  " "  $\{x_B\}$

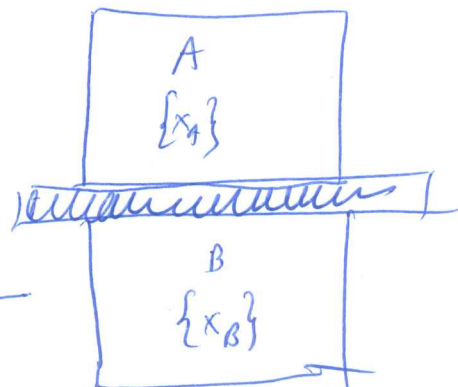
Mettiamoli a contatto con una certa parete in mezzo

Parete adiabatica: no scambi di calore, no contatto termico

Parete diatermica <sup>perduttore</sup> permette scambi di calore



$\{x_A\}$  possono assumere qualsiasi valore indipendente da  $\{x_B\}$  e viceversa



raggiungono nuovo stato di equilibrio termico dove  $\{x_A\}$  e  $\{x_B\}$  non sono più indipendenti



Equilibrio termico viene eventualmente raggiunto (tempo dipende da caratteristiche parete)

Se A e B posti in contatto termico e non succede nulla  $\Rightarrow$  erano già in equilibrio termico

A equilibrio termico raggiunto il sistema A+B è caratterizzato da un'unica proprietà termica

Temperatura empirica  $T$

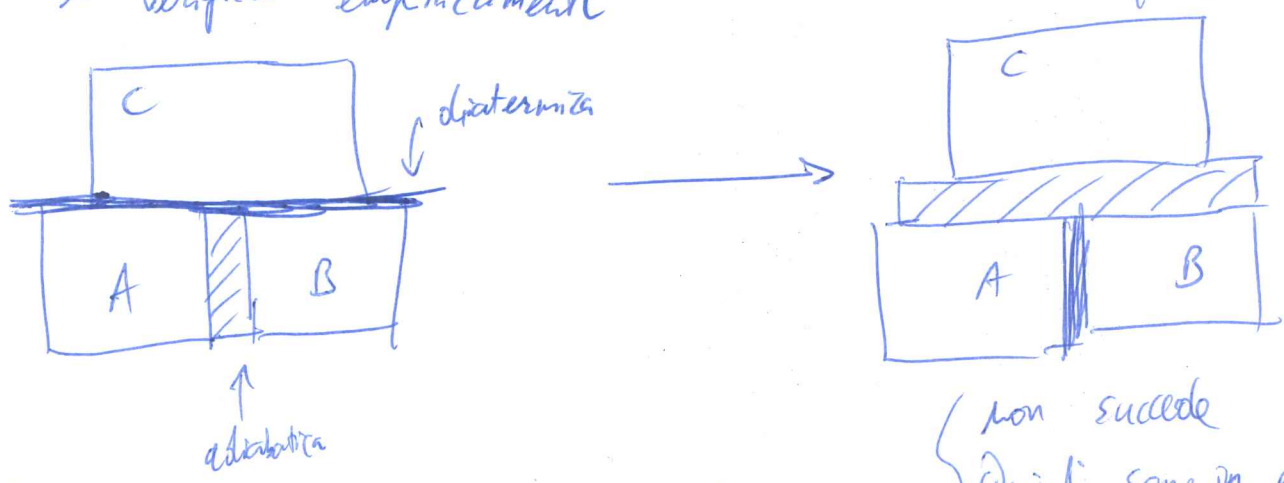
Equilibrio termico gode della proprietà transitiva

Due sistemi in equilibrio termico con un terzo sono anche in equilibrio termico tra loro

$$T_A = T_C, T_B = T_C \longrightarrow T_A = T_B$$

Non equivalente logica ma solo osservazione empirica

Si verifica empiricamente  $\hookrightarrow$  Principio zero della termodinamica ( $\approx 1931$ )  
 identifica classe "isoterma" di sistemi in equilibrio termico



non succede niente!  
 Quindi sono in equilibrio

Si può dimostrare matematicamente che data la proprietà transitiva, deve esistere una funzione delle coordinate termodinamiche che assume lo stesso valore all'equilibrio:  $\phi_A(\{x_A\}) = \phi_B(\{x_B\}) = \phi_C(\{x_C\}) \rightarrow \phi = T$

# Termometri

Operativamente, come misurare la temperatura?

- 1) Scegliere standard di temperatura affidabili (stabili, riproducibili, semplici)
- 2) Fissare a questi standard un valore arbitrario di  $T$
- 3) Introdurre una scala di calibrazione che collega (linearmente) almeno due temperature standard

Per 1) ne esistono tanti in natura! Es. con  $H_2O$ :

- punto fisso del ghiaccio ( $0^\circ C @ 1 \text{ atm}$ ) PFG
- punto fisso del vapor d'acqua ( $100^\circ C @ 1 \text{ atm}$ ) PFV
- punto triplo dell'acqua ( $0.01^\circ C @ 0.6117 \text{ kPa} \approx 0.006117 \text{ atm}$ )

4) costruire uno strumento che all'equilibrio con questi standard esprima una proprietà direttamente collegata alla temperatura, sfruttando il fatto che grandezze macroscopiche per sistemi all'equilibrio termico non sono indipendenti

Termometro: sistema che varia una sua proprietà fisica ("caratteristica termometrica") al variare della temperatura

Ad es. dilatazione termica



$\times$



$>$



altera colonna:  
Caratteristica termometrica



$$T = \alpha h + \beta$$



$$T_G = 0 \\ h_G$$

assumendo  
comportamento  
lineare  
in mezzo

$$T_V = 100 \\ h_V$$

$$\begin{cases} T_G = \alpha h_G + \beta = 0 \\ T_V = \alpha h_V + \beta = 100 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \alpha = \frac{100}{h_V - h_G} \\ \beta = -\frac{100 h_G}{h_V - h_G} \end{cases}$$

$$\Rightarrow T = 100 \frac{h - h_G}{h_V - h_G}$$



Scala centigrada : Celsius  $0^{\circ}\text{C}$  FFG,  $100^{\circ}\text{C}$  PFV

• Come facciamo a sapere che la dipendenza  $T(h)$  è lineare?

Empiricamente! 1) usando termometri diversi (ma con la

stessa caratteristica termometrica)

2) usando termometri con caratteristiche termometriche diverse

(ovviamente non è una "dimostrazione")

• Termometri a gas: temperatura Kelvin

Caratteristica termometrica: pressione di gas tenuto in recipiente a volume costante

$$P = \alpha T + \beta$$

(come vedremo in seguito  $PV = nRT \rightarrow P \propto \frac{T}{V}$ )

Empiricamente si osserva che:

1) termometri a gas più precisi che a dilatazione

2)  $\beta$  uguale per tutti i termometri a gas,  $\beta \approx -273^{\circ}\text{C}$

3) 1) e 2) tanto più vere quanto più gas è rarefatto \*

~~Quanto più rarefatto tanto più "rette" quanto più "limitate"~~

→ definiamo una nuova temperatura  $\theta$  con lo 0 spostato di un valore costante rispetto alla scala Celsius

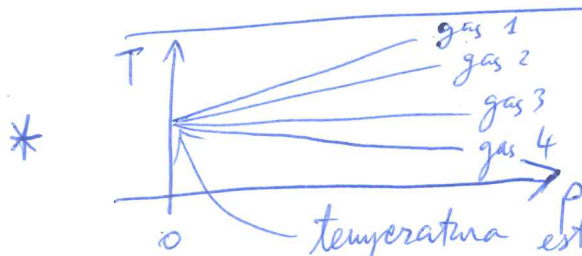
Temperatura: punto triplo

Misuriamo  $P_3$ , stabiliamo

conversione

$$\theta_3 \equiv 273.16 \Rightarrow$$

$$\theta = 273.16 \frac{P}{P_3}$$



temperatura estradata di punto fisso di calibrazione

$\theta_3 \equiv 273.16 \text{ K}$  ("Kelvin", non "gradi Kelvin")

$$\rightarrow \theta = 273.16 \frac{P}{P_3} \text{ K}$$

0, più precisamente

$$\theta = 273.16 \text{ K} \times \lim_{P_3 \rightarrow 0} \left( \frac{P}{P_3} \right)$$

Dal punto di vista pratico: prendere gas sempre più rarefatti finché la misura non sia ottenuta alla precisione desiderata

$$(P_3 \sim 1 \text{ atm}, \theta \sim \frac{1}{10} \text{ K})$$

273.16 scelta convenzionale tale che l'ampiezza del grado sulla scala Kelvin è equivalente a quello della scala Celsius

$T_{\text{PFC}} = 273.15 \text{ K}$	$T_{\text{PFV}} = 373.15 \text{ K}$	Zero assoluto
$0^\circ \text{C}$	$100^\circ \text{C}$	$0 \text{ K} \rightarrow -273.15^\circ \text{C}$

Gas rarefatti / gas ideali

~~Maxwell-Boltzmann~~

Empiricamente si nota che:

$$\begin{array}{l} P \propto T \text{ a } V \text{ costante} \\ V \propto T \text{ a } P \text{ costante} \end{array}$$

$\rightarrow P$  (intensiva)  $\propto$  (costante)  $\times T$  (intensiva)  $\leftarrow$

$\rightarrow$  deve essere proporzionale alla quantità di gas: estensiva



Per convenzione diciamo costante  $\alpha n = nR$

$$PV = nRT$$

Equazione di stato  
dei gas ideali

Per una data quantità di sostanza, servono 2 coordinate termodinamiche ( $T/V$ ,  $T/P$ ,  $P/V$ ) a descrivere lo stato di equilibrio termodinamico

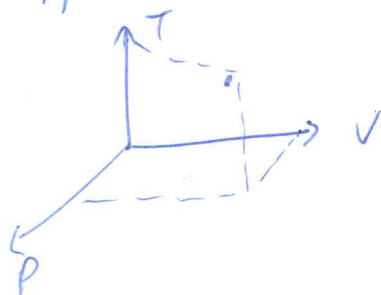
Sperimentalmente determiniamo  $R$  costante universale dei gas

$$R = \lim_{P_3 \rightarrow 0} \frac{(PV/n)_3}{273.16 \text{ K}} = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

## Stati di equilibrio e trasformazioni termodinamiche

Equilibrio: coordinate termodinamiche non variano nel tempo

Rappresentabile come punto nello spazio delle coordinate termodinamiche



il tempo non entra

Equilibrio termodinamico richiede

- equilibrio meccanico ( $\Delta F = 0$ ,  $\Delta L = 0$ )
- equilibrio termico
- equilibrio chimico

Trasformazioni termodinamiche: alterano stato di equilibrio

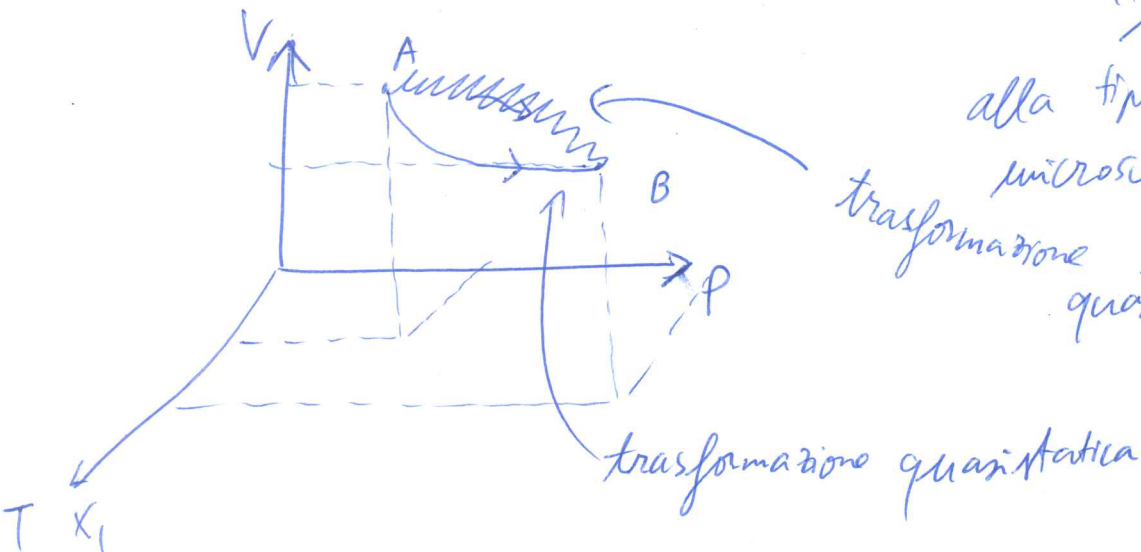
Lo scopo della termodinamica è determinare le leggi che regolano le trasformazioni tra stati di equilibrio

# Trasformazioni tra stati di equilibrio

Anche se stato iniziale e finale sono di equilibrio, non è detto che gli stati intermedi lo siano! (es. corpo esteso scaldato)

Trasformazioni quasistatiche: tramite variazioni lente delle coordinate termodinamiche, in ogni istante il sistema si trova "molto" vicino a uno stato di equilibrio

"lento" rispetto alla tipica scala temporale microscopica del problema.



trasformazione non quasistatica

~~Le leggi che studieremo, tuttavia, valgono sia per trasformazioni quasistatiche che non!!!~~

Le leggi che studieremo, tuttavia, valgono sia per trasformazioni quasistatiche che non!!!

## Primo principio della termodinamica

### Lavoro adiabatico

Sistemi termicamente isolati, senza scambio di calore (pareti adiabatiche)

