

DOMANDE ESAME CHIMICA FISICA

I

1. Perché il lavoro infinitesimo dW non è un differenziale esatto? Cos'è un differenziale esatto?

Tutti i lavori infinitesimi legati ai processi esemplificati sono delle forme differenziali non esatte, in quanto c'è un'infinità di possibilità di variare F_{app} , σ_{app} , ecc., cioè

i possibili cammini tra due stessi stati di un sistema.

2. Definizione di capacità termica. Quante capacità termiche conosce?

Quando un sistema assorbe calore, a seconda della trasformazione che avviene, la sua temperatura può variare o no. Se ΔT rappresenta la variazione di temperatura tra lo stato iniziale e finale e Q è la quantità di calore scambiata, si definisce capacità termica del sistema, per la particolare trasformazione, la quantità $Q/\Delta T$.

Si definisce capacità termica istantanea o semplicemente capacità termica C , per la particolare trasformazione, il rapporto al limite per $\Delta T \rightarrow 0$: $C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} Q/\Delta T = dQ/dT$

La capacità termica per unità di massa viene detta capacità termica specifica o calore specifico, ma è più usata la capacità termica molare $C = C/n = 1/n dQ/dT$.

Essa avrà un valore preciso solamente per una ben precisa trasformazione, infatti il calore scambiato Q è

univocamente determinato soltanto se si specifica il percorso seguito. In particolare se il processo avviene a volume costante parleremo di capacità termica a volume costante: $C_V = (\delta Q/dT)_V$

se il processo avviene a pressione costante parleremo di capacità termica a pressione costante: $C_p = (\delta Q/dT)_p$

3. Che cos'è il rendimento di una macchina termica? Se la macchina termica è una macchina di Carnot che lavora su di un fluido perfetto qual è il suo rendimento?

Consideriamo un processo ciclico, che riconduca cioè il sistema nel suo stato iniziale: Q_1 calore assorbito dal sistema > 0 Q_2 calore ceduto dal sistema < 0 W lavoro complessivo scambiato tra sistema e ambiente

$$\Delta U = 0 \quad Q_1 + Q_2 = -W \quad \text{Se } |Q_1| > |Q_2| \quad Q_1 + Q_2 > 0 \quad W < 0$$

Dispositivo meccanico che fa compiere il ciclo: macchina termica Efficienza termica o rendimento

$$r = -W/Q_1 = (Q_1 + Q_2) / Q_1 \quad r = 1 + (Q_2/Q_1)$$

ma $(Q_2/Q_1) < 0$ quindi $r < 1$ r
 $= 1$ solo se $Q_2 = 0$

Se $|Q_1| < |Q_2|$

$Q_1 + Q_2 < 0$ $W > 0$

Dispositivo meccanico che fa compiere il ciclo: macchina frigorifera o pompa di calore.

Il rendimento, per una macchina di Carnot che lavora su di un fluido perfetto, che operi tra due sorgenti alle temperature empiriche θ_1 e θ_2 , essendo $\theta_1 > \theta_2$, è $r = f(\theta_1, \theta_2)$, dove $f(\theta_1, \theta_2)$ è una funzione universale crescente delle due temperature empiriche ed il segno di uguaglianza vale per i processi reversibili.

4. Definizione di: sistema isolato, sistema chiuso, sistema aperto.

Nello studio di qualunque argomento di fisica si comincia sempre a separare una zona delimitata dello spazio sulla quale si concentra l'attenzione. Questa specifica porzione di spazio viene chiamata "sistema", mentre tutto ciò che ne è al di fuori è l'ambiente.

Quando non avviene uno scambio di materia con l'ambiente esterno il sistema si definisce "chiuso", ad esempio il sistema può essere costituito da un fluido contenuto in un cilindro munito di pistone mobile ed cambiamenti permessi sono quelli che si ottengono alzando e abbassando il pistone e mettendo il cilindro a contatto con corpi più caldi o più freddi, quindi non c'è scambio di materia.

Ammettiamo invece che tra le modificazioni possibili sia ammesso il passaggio del fluido dall' interno all' esterno e viceversa. I sistemi per i quali è concesso uno scambio di materia con l' esterno si dicono: "sistemi aperti". Consideriamo invece pareti di natura tale per cui qualsiasi modificazione dell' ambiente esterno non abbia alcuna influenza sullo stato del sistema: il sistema si dice allora "sistema isolato".

5. Quali sono le dimensioni dell'Entropia?

Le dimensioni dell'entropia S sono Joule/Kelvin, è una funzione di stato tale che per ogni trasformazione reversibile infinitesima è: $dS = \delta Q_{\text{rev}} / T$.

6. Che cos'è il ciclo di Carnot?

Ciclo fatto compiere al sistema è costituito da due isoterme e due adiabatiche reversibili qualsiasi sia il tipo di materiale ed il tipo di lavoro condotto: "pV", elettrico "EQ", magnetico "H,m"

Se il sistema è una massa di fluido contenuto in un cilindro con pistone, senza peso ed assenza di attrito il ciclo può essere rappresentato su di un piano p,V . Il ciclo parte da uno stato A del fluido a volume V1 in contatto con una sorgente di calore (termostato) a temperatura T1 e gli stadi si susseguono come segue:

C → D: compressione isoterma reversibile
Q2 e W2

D → A: compressione adiabatica reversibile
W21 $\theta_2 \rightarrow \theta_1$

A → B: espansione isoterma reversibile
 Q_1 e W_1

B → C: espansione adiabatica reversibile
 W_{12} $\theta_1 \rightarrow \theta_2$ $W = W_1 + W_{12} + W_2 + W_{21} < 0$

7. Quanti tipi di lavoro conosce?

Il significato del termine lavoro è simile a quello usato nella meccanica. Ricordiamo quindi la definizione meccanica di lavoro: se un oggetto si sposta di una quantità infinitesima ds sotto l'influenza di una forza F , il lavoro fatto sull' oggetto è:

$dW = F \cdot ds = F_s ds$ se F e ds stesso verso $dW > 0$ se F e ds verso opposto $dW < 0$

dove F_s é la componente della forza in direzione dello spostamento.

Esistono vari tipi di lavoro, quello di compressione ($W(V_1 \rightarrow V_2) = - \int_{V_1}^{V_2} p_{app} dV$) ed espansione ($dW = p_{app} A dx = - p_{app} dV$), il lavoro di tensione lineare di un filo ($\delta W = F_{app} dL$), il lavoro di tensione superficiale di una pellicola ($\delta W = F_{app} dx = 2 \sigma_{app} L dx = \sigma_{app} dA$), il lavoro elettrico per caricare un condensatore ($\delta W = E_{app} dQ$, Q : la carica del condensatore, E_{app} : forza elettromotrice applicata), Il lavoro magnetico necessario per variare la magnetizzazione di un solido magnetico ($\delta W = H_{app} dm$).

8. Che cosa si intende per macchina di Carnot?

Una macchina di Carnot è una macchina termica teorica, che opera con il ciclo di Carnot reversibile.

9. Definizione di processo reversibile.

I processi nel corso dei quali il sistema passa attraverso una situazione continua di stati di equilibrio sono anche definiti processi reversibili infatti questi processi sono rovesciabili (cioè percorribili in senso inverso) con completo ripristino delle condizioni iniziali, sia del sistema che dell'ambiente.

10. Riconosce questa equazione: $p = \left[\frac{RT}{V-b} \right] - \left[\frac{a}{V^2} \right]$?

È l'equazione di Van der Waals, un'equazione di stato semiempirica, nella quale i coefficienti a e b sono indipendenti da T e V .

11. Riconosce questa equazione: $\rho = \frac{Mp}{RT}$? ρ è la densità mentre M è il peso molecolare.

Considerato che la densità è il rapporto tra la massa e il volume, e il peso molecolare è il rapporto tra la massa della sostanza e il suo numero di moli, con alcune semplificazioni questa equazione è facilmente riconducibile all'equazione di stato dei gas perfetti, ossia $PV=nRT$ $\frac{m}{v} = \frac{m}{m_0 L^3} = \frac{m}{RT}$.

**12. Che cosa significa proprietà intensiva?
Fare degli esempi.**

Una variabile termodinamica si dice "intensiva" se in qualsiasi porzione di un sistema omogeneo e uniforme essa assume lo stesso valore (es.: densità, pressione, conducibilità specifica ...).

**13. Che cosa significa proprietà estensiva?
Fare alcuni esempi.**

Una variabile termodinamica X si dice "estensiva" se, suddiviso il sistema in due parti distinte a e b ed essendo X_a e X_b i valori della stessa variabile per i due sottosistemi, si ottiene $X = X_a + X_b$ (es.: volume, massa,....).

14. **Esponga sinteticamente che cosa si intende per scala di temperatura del gas perfetto.**

Numerose esperienze mostrano che, indipendentemente dalla natura del gas, tutti i termometri a gas, posti in equilibrio termico con un sistema a temperatura fissa, forniscono lo stesso valore della temperatura, quando la pressione del gas tende a zero. Se si vuole infatti calcolare la temperatura di un sistema mettendolo a contatto con un termometro a gas si noterà che man mano che si abbassa la

pressione del gas la temperatura si avvicinerà ad un valore limite, descritto dall'equazione: $T^* = 273,16$ limite ($p \rightarrow 0$) P/P_3 K, con $V = \text{cost}$.

15. Che cos'è la funzione di Entalpia? Quali sono le sue dimensioni?

L'Entalpia ($H = U + pV$) è una funzione di stato, poiché anche le grandezze U e pV lo sono. Essa ha le dimensioni di un'energia (Joule) e il suo zero ha la stessa arbitrarietà che ha lo zero per l'energia.

16. Che cos'è la funzione di energia libera di Helmotz? Quali sono le sue dimensioni?

L'energia di Helmholtz è una funzione di stato, con le dimensioni di un'energia (joule) definita come $A = U - TS$. L'energia di Helmholtz tende a diminuire in una

trasformazione spontanea
poiché "equivale" all'entropia con il segno
cambiato del sistema+ambiente a
temperatura e volume costante.

17. Che cos'è la funzione energia libera di Gibbs? Quali sono le sue dimensioni?

L'energia di Gibbs (o energia libera) è una
funzione di stato, con le dimensioni di
un'energia (Joule), definita come: $G = H - TS$.
L'energia di Gibbs tende a diminuire in
una trasformazione spontanea
poiché "equivale" all'entropia con il segno
cambiato del sistema+ambiente a
temperatura e pressione costante.

18. Scriva gli enunciati che conosce del primo principio della termodinamica.

Esiste più di una formulazione del primo
principio della termodinamica:

Formulazione 1: Il lavoro $W_a(A \rightarrow B)$ (positivo o negativo) compiuto dalle forze esterne per portare il sistema dallo stato A allo stato B in un processo adiabatico e' indipendente dal particolare percorso considerato.

Formulazione 2: E' definibile una funzione delle sole variabili termodinamiche del sistema, e cioè una funzione di stato, detta energia interna U , tale che la variazione di energia interna che si ottiene passando da uno stato A ad uno stato B e' misurata dal lavoro compiuto dalle forze esterne in un processo adiabatico che porta il sistema dallo stato A allo stato B. $\Delta U = U(B) - U(A) = W_a(A \rightarrow B)$

Formulazione 3: La variazione di energia interna di un sistema chiuso per un

processo che avvenga tra due stati di equilibrio è data dalla somma del lavoro e del calore scambiato durante il processo

$$\Delta U = Q + W$$

Formulazione 4: In un processo ciclico il calore scambiato fra sistema ed ambiente e' uguale al lavoro scambiato tra ambiente e sistema nel corso del ciclo.

19. Che cos'è un'equazione di stato?

una **equazione di stato** è una legge costitutiva che descrive lo stato della materia sotto un dato insieme di condizioni fisiche. Fornisce una relazione matematica tra due o più variabili di stato associate alla materia, come temperatura, pressione, volume o energia interna.

20. Scriva gli enunciati che conosce del secondo principio della termodinamica.

Molti studiosi hanno elaborato formulazioni differenti del secondo principio della termodinamica.

La formulazione di Carnot. Il rendimento di una macchina termica che operi tra due sorgenti alle temperature empiriche θ_1 e θ_2 , essendo $\theta_1 > \theta_2$, è $r \leq f(\theta_1, \theta_2)$, dove $f(\theta_1, \theta_2)$ è una funzione universale crescente delle due temperature empiriche ed il segno di uguaglianza vale per i processi reversibili.

La formulazione di Clausius. E' impossibile realizzare una macchina capace di far compiere ad un sistema una trasformazione ciclica il cui solo risultato

sia il trasferimento di calore da una sorgente a temperatura θ_2 , ad una sorgente a temperatura superiore θ_1 .

La formulazione di Kelvin. E' impossibile realizzare una macchina capace di far compiere ad un sistema una trasformazione ciclica il cui solo risultato sia quello di produrre lavoro assorbendo una equivalente quantità di calore da un serbatoio a temperatura costante.

La formulazione analitica classica. Sono definibili una funzione di stato S con proprietà estensive chiamata entropia (evoluzione) ed una funzione universale crescente della temperatura empirica $T(\theta)$, chiamata temperatura termodinamica, tali che per qualsiasi processo infinitesimo è: $dS \geq \delta Q/T$, dove il

segno di uguaglianza vale per i processi reversibili.

La formulazione analitica moderna. E' definibile una funzione di stato entropia S avente le seguenti proprietà: i) è una grandezza estensiva; ii) può variare per due differenti motivi, per interazione con l'ambiente esterno e per variazioni che hanno luogo nel sistema stesso. Per un processo infinitesimo simbolicamente si può scrivere: $dS = deS + diS$ deS variazione di entropia dovuta all'interazione del sistema con l'ambiente esterno diS contributo dovuto alle variazioni all'interno del sistema iii) la variazione deS è legata al δQ scambiato tra ambiente e sistema dalla relazione: $deS = \delta Q/T$ dove T è una grandezza intensiva, funzione universale crescente

della temperatura empirica θ , chiamata temperatura termodinamica. iv) La variazione di entropia diS è positiva per tutte le trasformazioni naturali e perciò irreversibili, è nulla per tutte le trasformazioni reversibili. Essa non è mai negativa. $diS > 0$ per processi irreversibili
 $diS = 0$ per processi reversibili $dS = deS + diS$
 $dS = \delta Q/T + diS$ $dS = \delta Q_{rev} /T$
 $> \delta Q_{irrev} /T$

$$dS \geq \delta Q/T$$

La formulazione di Caratheodory. Nell'intorno di ogni stato di equilibrio di un sistema chiuso ci sono stati che non possono essere raggiunti dallo stato di partenza lungo un qualsiasi cammino adiabatico.

21. Definizione di stato di equilibrio termodinamico.

si dice che un sistema è in **equilibrio termodinamico** se le sue variabili di stato (o parametri o coordinate) termodinamiche (ad esempio pressione, volume e temperatura nel caso di un fluido omogeneo) non variano nel tempo^[1] e se una variazione di tali parametri (che porta ad uno scostamento del sistema dalla condizione di equilibrio) sia possibile solo se intervengono delle modifiche al contorno del sistema, cioè se l'ambiente che circonda il sistema subisce modifiche che si ripercuotono sul sistema preso in esame, modificandone lo stato.

22. Che cos'è una funzione di stato? Fare un esempio.

In termodinamica, una **funzione di stato** è una grandezza fisica il cui valore dipende solamente dalle condizioni assunte da un sistema all'inizio e alla fine di una trasformazione termodinamica, cioè dallo stato iniziale e finale, e non dal particolare percorso seguito durante la trasformazione.^[1]

Essa risulta funzione delle variabili di stato degli stati di equilibrio di un sistema e ammette un differenziale esatto in un intorno di uno stato di equilibrio, pertanto non dipende dalla trasformazione termodinamica precedente all'equilibrio. La sua costanza o variazione durante una trasformazione ne definisce la reversibilità o irreversibilità.

I potenziali e la corrente termica e meccanica sono tra queste

particolarmente importanti. Il lavoro e il calore non sono invece in generale funzioni di stato, poiché essi non ammettono un differenziale esatto, quindi dipendono dalla natura della trasformazione. Tuttavia per alcune trasformazioni particolari come le isocore, le isoterme, le isoentropiche e le isobare queste affermazioni non sono più valide.

23. Considera le seguenti affermazioni: a) in un processo reversibile $dS=0$ b) in un processo reversibile $dS= dq_{rev}/T$. Come bisogna completare le due affermazioni affinché risultino vere?

Per i processi reversibili la variazione di entropia è nulla (per quelli irreversibili è positiva), ma non è mai negativa, di conseguenza dS deve essere maggiore o uguale a dQ_r/dT .

24. Definisca il fattore di compressione.

Il fattore di compressione è una grandezza definita dalla relazione $Z = pV/RT$. Per un gas ideale $Z = pV/RT = 1$. Per i gas reali $Z = pV/RT$ diverso 1.

25. Definisca il coefficiente di compressibilità isoterma.

Viene definito come: $\kappa(T) = -1/v(dv/dP)$ con T cost. Esprime il legame tra la variazione del volume e la temperatura.

26. Definisca il coefficiente di dilatazione termica.

È definito come $\alpha = -1/p(dp/dT) = +1/V(dV/dT)$.

27. Scrivere l'equazione di Van der Waals e specificare le unità di misura dell'SI dei parametri a e b.

