

parte 1

TERMODINAMICA

introdotta nel 1820 (rivoluzione industriale) → definire leggi che regolano le trasformazioni da calore a lavoro e viceversa

↳ stanno alla base del funzionamento delle macchine termiche nate in quel periodo

chi ha fondato la termodinamica?

> Carnot → dimostro' che posso ottenere lavoro scambiando calore tra due serbatoi a temperatura diversa

↳ introdusse il concetto di rendimento termodinamico

> Thompson → introdusse il concetto di temperatura termodinamica effettiva

↳ si basò sugli studi di Carnot

> Joule → dimostra che calore e lavoro sono perfettamente equivalenti in quanto modi in cui l'energia può trasferirsi da un sistema all'altro

↳ concetto fondamentale!

↳ estende la termodinamica anche ai fenomeni alimentati da energia chimica ed elettrica

⇒ TERMODINAMICA → scienza che studia come l'Energia, nelle sue varie forme, si distribuisce e si trasforma

TERMODINAMICA CLASSICA

→ si occupa di sistemi macroscopici descritti da un insieme di principi

sono universalmente validi e inviolabili

derivati dall'osservazione sperimentale indipendenti dalle ipotesi sulla struttura microscopica della materia

usata ancora oggi, ma non è in grado di descrivere l'interazione tra materia e radiazione (è una forma di energia)

↳ base delle tecniche spettroscopiche

↳ devo tener conto della struttura microscopica delle particelle coinvolte

↳ termodinamica statistica → Fisica Quantistica

→ usiamo la termodinamica classica per una descrizione quantitativa dei fenomeni macroscopici (sviluppo di calore in una reazione, trasformazione del calore in lavoro...), ricorrendo anche a una descrizione microscopica

sistema → parte dell'universo che sono interessata a descrivere

ambiente → ciò che circonda il sistema

↳ non viene modificato dalle reazioni → ha dimensioni molto più grandi

universo → sistema + ambiente del sistema

→ un sistema può essere

- a APERTO → scambia con l'ambiente sia energia che materia
- b CHIUSO → scambia con l'ambiente energia ma non materia
- c ISOLATO → NON scambia con l'ambiente né energia né materia
ciò dipende dalle pareti che delimitano il sistema
- d OMOGENEO → ogni sua proprietà ha lo stesso valore in ogni sua parte
- e ETEROGENEO → formato da più parti omogenee → fasi

Di ci interessa soprattutto la capacità di scambiare energia e materia con l'ambiente

↳ separate da superfici di discontinuità → interfasce

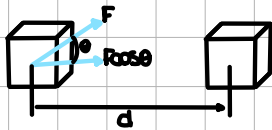
↓
le proprietà del sistema variano rapidamente

↙
si passa dal valore di una fase a quello dell'altra

LAVORO

↳ lo si compie ogni volta che in un sistema si produce un cambiamento operando contro delle forze che vi si oppongono

> esempio: lavoro meccanico



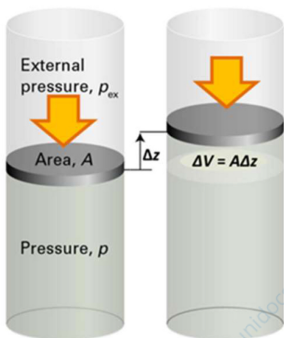
$$W = \vec{F} \cdot \vec{d} = Fd \cos \theta$$

$$\left. \begin{array}{l} F = m \cdot a \rightarrow \text{Newton (N)} = \text{Kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \\ d \rightarrow \text{m} \end{array} \right\} \rightarrow W = \text{Kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} = \text{J} \rightarrow \text{JOULE}$$

esercizio Quale lavoro deve compiere un albero perché il suo sistema linfatico possa portare 10 g di H₂O dal livello del terreno alle foglie sommitali poste a 20 m di altezza?

$$W = F \cdot d = m \cdot a \cdot d = 0,01 \text{ Kg} \cdot 9,8 \text{ m/s}^2 \cdot 20 \text{ m} = 1,96 \text{ J}$$

▷ in trasformazioni che implicano presenza di gas valutato il lavoro che compie quando si espande o si comprime => lavoro di espansione



→ sistema costituito da cilindro + pistone

↳ si muove senza attrito

$$F = P \cdot A$$

↳ misurata in Pascal

$$\hookrightarrow 1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} = 1 \text{ Kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{m}^{-2} = 1 \text{ Kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$$

→ se il pistone si muove di Δz , il lavoro compiuto dal gas è:

$$W = -F \Delta z = -P A \Delta z$$

→ Primare uguale prima e dopo l'espansione

↳ ISOBARA

↳ perché la direzione del moto è contraria a quella della forza

↳ lavoro compiuto dal sistema contro l'ambiente

→ il lavoro di espansione è dato da:

$$W = -P\Delta V \quad \triangleright \text{ha segno } + \text{ quando il lavoro è compiuto dall'ambiente contro il sistema}$$

ESERCIZI

1 un campione di O sottoposto alla pressione di 17 atm occupa a temperatura ambiente un volume di 50 l; raffreddandolo il suo volume si riduce di metà. Qual è il lavoro svolto nel processo? Si tratta del lavoro svolto dal gas o sul gas?

$$W = -P \cdot \Delta V = -(1717 \cdot 106 \text{ Pa})(-2,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3) = 43 \text{ kJ}$$

$$P = 17 \cdot 1,01 \cdot 10^5 \frac{\text{Pa}}{\text{atm}} = 1,717 \cdot 10^6 \text{ Pa} \quad \Delta V = -25\ell \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\ell} = -2,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$$

2 Un sistema contenente azoto viene riscaldato tenendo costante la pressione a 40,0 atm in modo tale che il suo volume aumenta da 17 a 458 l. Qual è il lavoro svolto?

$$W = -P\Delta V = -(4,04 \cdot 10^6 \text{ Pa})(34,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3) = -1,378 \cdot 10^6$$

$$P = 40 \text{ atm} \cdot 1,01 \cdot 10^5 \frac{\text{Pa}}{\text{atm}} = 4,04 \cdot 10^6 \text{ Pa}$$

$$V = 458 - 17 = 341\ell \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\ell} = 34,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$$

3 L'esalazione durante il respiro comporta un lavoro, dal momento che richiede l'emissione di aria contro la pressione esterna. Quale lavoro compie un essere umano che esali $0,50 \text{ dm}^3$ di aria contro una pressione esterna di 1 atm?

$$W = -P \cdot \Delta V = -101 \cdot 10^3 \text{ Pa} \cdot 0,50 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = -50,5 \text{ J}$$

$$P = 1 \text{ atm} = 101 \text{ kPa} \quad V = 0,50 \text{ dm}^3 = 0,05 \text{ m}^3$$

4 Si dimostri che il lavoro calcolato all'esercizio precedente è simile a quello necessario per sollevare un peso di 7 kg al ripiano di un tavolo alto 75 cm

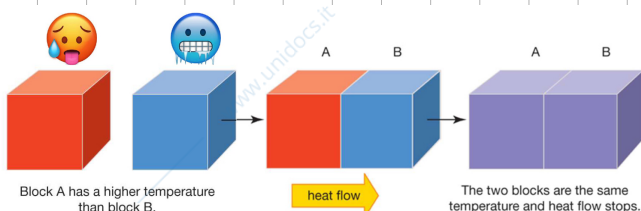
$$W = -F \cdot \Delta z = -mg \cdot \Delta z = -7000\text{g} \cdot 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot 0,75 \text{ m} = -51 \text{ J}$$

5 Una reazione rilascia 1 mole di CO_2 gassosa che nelle condizioni del sistema (25°C , 100 kPa) occupa un volume di 25 dm^3 . Qual è il lavoro svolto nel processo?

$$P = 10^5 \text{ Pa} \quad V = 25 \text{ dm}^3 = 25 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$W = -P\Delta V = -10^5 \cdot 2,5 \cdot 10^{-2} = -2,5 \cdot 10^3 \text{ J}$$

CALORE



→ metto a contatto due corpi a temperatura diversa

↳ le differenze si annullano

↳ equilibrio termico

→ raggiungo l'equilibrio grazie a un flusso che va dal corpo più caldo a quello più freddo

↳ CALORE

=> cos'è il calore?

a) TEORIA SBAGLIATA → si pensava che fosse una proprietà dei materiali

Calore = fluido imponderabile → CALORICO

• > contenuto calorico ↔ < contenuto calorico

↳ raggiungo così l'equilibrio termico

b) TEORIA MODERNA

Calore = modo in cui i corpi si scambiano energia tra loro

2 modi < calore lavoro } modificano l'energia (interna) di un sistema

↳ parlo di contenuto di energia

• esperimento di JOULE → stabilisce una relazione quantitativa tra calore e lavoro

• 1 caloria (cal) = energia necessaria per innalzare da 14,5 a 15,5 la temperatura di 1g di acqua distillata

$$1 \text{ cal} = 4,19 \text{ J}$$

vedi slide con link esperimento

→ energia termica contenuta = energia cinetica media delle particelle che in un corpo lo compongono (E_c)

aumenta all'aumentare della temperatura

• raggiungo l'eq. termico quando i due corpi a contatto hanno la stessa E_c

ENERGIA

→ capacità di compiere del lavoro

• distinzione formale delle forme di energia

↳ Ognuna di esse può essere trasformata nell'altra

→ unità di misura: Joule (J) → come il lavoro

↳ nel S.I.

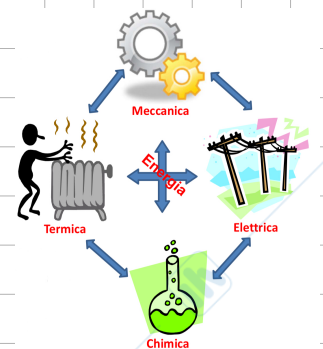
↳ si utilizza anche la caloria

$$1 \text{ J} = 0,24 \text{ cal}$$

$$1 \text{ cal} = 4,19 \text{ J}$$

↳ in nutrizione si usa la grande caloria (Cal o kcal)

↳ indica l'apporto energetico medio di un alimento in rapporto all'unità di massa



PRINCIPIO ZERO

se A è in equilibrio termico con B e B è in equilibrio termico con C, allora C è in equilibrio termico con A

- giustifica l'uso dei **TERMOMETRI** come strumento per valutare l'energia termica (**temperatura**) di un corpo
 - ↳ usano materiali con proprietà che dipendono in modo prevedibile dalla temperatura
 - es. dilatazione termica del mercurio → **dipende linearmente dalla temperatura**

Scale di TEMPERATURA RELATIVE

↳ misura quantitativa della temperatura

↳ tra le più famose

↳ Celsius

↳ Fahrenheit

non le rende scale assolute

si differenziano per valori arbitrariamente assegnati alla temperatura di fusione del ghiaccio (0°C , 32°F) e di ebollizione dell'acqua (100°C , 212°F)

Scala di Temperatura ASSOLUTA

↳ scala **kelvin**

• per costruirla è necessario individuare uno stato fisico cui compete una temperatura sotto la quale non è possibile scendere

↳ assegno a questo stato temperatura = 0 (**zero assoluto**)

↳ qualunque altro sistema avrà $T \geq 0$

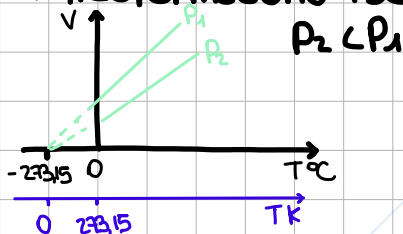
↳ deduco le caratteristiche di questo stato dalle leggi dei gas

leggi dei gas \rightsquigarrow leggi di **Charles** o **Gay-Lussac**

a) P ed n costanti $\rightarrow V = \text{costante} \times T$

1° LEGGE, 1802

↳ trasformazione **isobara**



b) V e n costanti $\rightarrow P = \text{costante} \times T$

2° LEGGE

↳ trasformazione **isocora**



- nelle isocore dei gas perfetti vediamo che, sotto gli 0°C , si incontrano nello stesso punto, a $-273,15^\circ\text{C}$, dove $V=0$
 - ↳ stato fisico che non si può raggiungere
 - ↳ $-273,15^\circ\text{C}$ limite minimo invalicabile e irraggiungibile
 - ↳ è lo 0 della scala Kelvin
 - ↳ Le temperature in questa scala sono legati ai $^\circ\text{C}$ dalla relazione $\frac{T}{K} = \frac{\theta}{^\circ\text{C}} + 273,15$

GRANDEZZE ...

calore e temperatura sono due grandezze molto diverse

↳ strettamente collegate → dalla variazione di temperatura posso risalire alla quantità di calore

↳ si distinguono anche per come dipendono dalla massa

- la temperatura non dipende dal numero di particelle ma da quanto velocemente si muovono

↳ è una grandezza **INTENSIVA** => **NON dipende dalla MASSA**

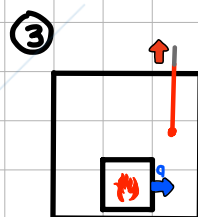
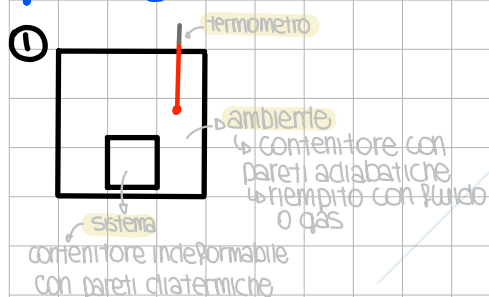
- l'energia termica dipende dal numero di particelle che compongono un corpo, in quanto è data dalla somma dell'energia cinetica contenuta in esse

↳ è una grandezza **ESTENSIVA** => **DIPENDE dalla MASSA**

... DEFINIZIONI

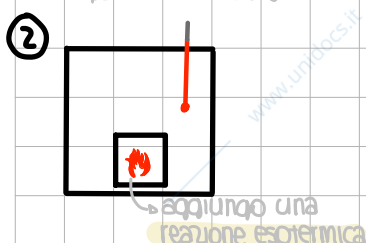
- Diatermico** → tutto ciò che conduce calore
- Adiabatico** → tutto ciò che non conduce o produce calore
- Intensiva** → grandezza o proprietà il cui valore non dipende dalla massa
- Estensiva** → grandezza o proprietà il cui valore dipende dalla massa
- Equilibrio** → stato in cui le proprietà di un sistema sono ben definite e non variano nel tempo

parte 2



il calore prodotto dalla reazione viene trasferito in modo spontaneo dal sistema all'ambiente

↳ la temperatura aumenta finché non si raggiunge un nuovo stato di equilibrio



→ Esprimo il contenuto energetico del sistema introducendo una nuova grandezza termodinamica **ENERGIA INTERNA U**

↳ a seguito del trasferimento di calore il sistema ha subito una variazione di energia interna $\Delta U = U_f - U_i$, che eguaglia il calore trasferito all'ambiente

$$\Delta U = q$$

- processo ESOTERMICO → il calore fluisce dall'ambiente al sistema

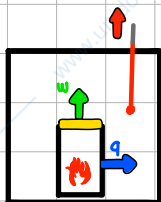
↓
temperatura
diminuisce

▶ segno del calore → esotermico

• flusso da sistema ad ambiente → $q < 0$ → U diminuisce

• flusso da ambiente a sistema → $q > 0$ → U aumenta

↳ endotermico



in questo caso il sistema trasferisce all'ambiente energia sotto forma di calore e di lavoro di espansione ($w = -P\Delta V$)
↳ in questo caso la variazione di energia vale

$$\Delta U = q + w = q - P\Delta V$$

↳ P è costante (isobara)

▶ segno del LAVORO

- compiuto dal sistema contro l'ambiente → $w < 0$

- compiuto dall'ambiente contro il sistema → $w > 0$

PRIMO PRINCIPIO

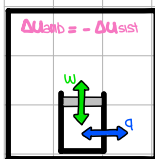
la variazione di energia interna di un sistema a seguito di una qualsiasi trasformazione eguaglia la somma algebrica del calore trasferito e del lavoro svolto

$$\Delta U = q + w$$

→ se ho U costante $\Delta U = 0$ → senza produzione di calore

→ se ho un processo adiabatico $\Delta U = w$

→ se ho un sistema all'equilibrio $\Delta U = 0$



Da quanto visto, ad ogni variazione di energia del sistema corrisponde una variazione uguale e contraria dell'ambiente

$$\Delta U_{\text{ambiente}} = -\Delta U_{\text{sistema}}$$

→ se consideriamo l'insieme dei due come sistema isolato, la variazione di energia risulta sempre nulla

$$\Delta U_{\text{TOT}} = \Delta U_{\text{ambiente}} + \Delta U_{\text{sistema}} = 0$$

il primo principio della termodinamica implica che l'energia di un sistema isolato sia costante

↳ principio di CONSERVAZIONE dell'energia

- Il nostro *Universo*, per quello che ne sappiamo, è un sistema isolato: non c'è nulla al di fuori di esso e se qualcosa c'è (altri universi paralleli?) non sembrano esistere canali di comunicazione e/o di scambio. Per il Primo Principio l'energia del nostro *Universo* non è quindi cambiata dalla sua nascita ad oggi, e non cambierà fino alla sua fine (qualsiasi essa sarà).
- L'energia non si può né creare né consumare: si può solo trasformare (ad esempio da chimica ad elettrica) e/o trasferire (ad esempio come flusso di fotoni dal sole alla terra). Non c'è possibilità di 'scoprire' nuove fonti energetiche! Al massimo possiamo sperare di trovare nuovi modi, più efficienti, per trasformare e trasferire l'energia.
- Posto che l'energia si conservi, il Primo Principio sembra non porre limiti ai cammini attraverso cui un sistema può evolvere: qualsiasi trasformazione potrebbe in teoria essere spontanea e reversibile (ad esempio una palla che cade da un tavolo potrebbe spontaneamente, senza "aiuto" esterno, rimbalzare reversibilmente, senza mai fermarsi, dal pavimento fino all'altezza del tavolo e viceversa...). Come vedremo, è il Secondo Principio ad imporre le condizioni per cui questo non si verifica.

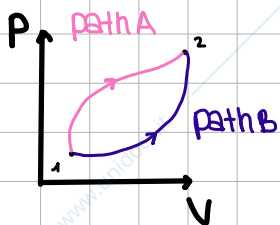
$$\rightarrow \text{In } \Delta U = q + w$$

maiuscola minuscole

la uso per le

FUNZIONI DI STATO

↳ sono grandezze la cui variazione dipende solo dallo stato iniziale e finale di una trasformazione e non dal cammino fisico attraverso cui questa si realizza



$$\Delta x_{\text{path A}} = \Delta x_{\text{path B}}? <$$

SI x è una funzione di stato

NO x non è una funzione di stato

- ▷ ΔU è una funzione di stato
- ▷ q e w non sono funzioni di stato

lo verifico confrontando i valori che le 3 funzioni assumono dopo l'espansione isoterma di un gas ideale

↓
uso le leggi dei gas

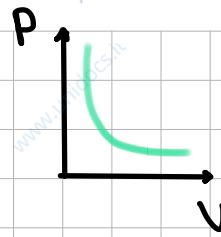
a legge di Boyle

- per descrivere lo stato di un gas definisco 4 variabili

- 1) il numero di moli che lo compongono n
- 2) la temperatura del gas T
- 3) la pressione del gas P
- 4) il volume del gas V

▷ 2 variabili le posso, le altre sono correlate da semplici leggi che, in prima approssimazione, non dipendono dalla natura del gas

isoterme \rightarrow T ed n costanti



\rightarrow ogni punto descrive un particolare stato di equilibrio del gas

isobare } vedi appunti sopra
isocore }

b principio di Avogadro (1811)

- ho P e T costanti $\rightarrow V = \text{costante} \times n$

- Fissate P e T, il volume occupato da un determinato numero di mol di gas è lo stesso, indipendentemente dalla sua natura

\hookrightarrow il volume occupato da un gas in condizioni normali (0°C , 1atm) da una mole di gas qualsiasi è $22,414\text{e}$ (volume molare)

c legge dei gas perfetti

\rightarrow generalizziamo le leggi sopra descritte

$$\hookrightarrow PV = \text{costante} \times nT$$

\downarrow
è sempre uguale,
indipendentemente dal gas

è chiamata costante dei gas, con simbolo R

$$PV = nRT \rightarrow \text{eq. di stato}$$

$$\hookrightarrow R = 8,314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,082 \text{ l atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

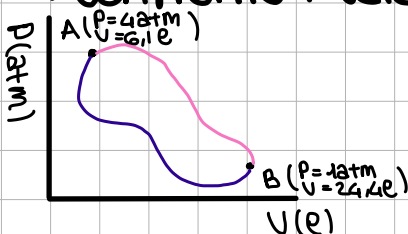
\rightarrow questa legge è rispettata solo per P tendenti a 0

\hookrightarrow perciò la nomino eq dei gas ideali (perfetti)

\Rightarrow analisi delle funzioni termodinamiche

\hookrightarrow confronto i valori di U, q, w dopo un'espansione isoterma

\rightarrow passo dallo stato A allo stato B



- considero 1 mol di un gas perfetto in uno stato iniziale a 4atm e 298K . calcolo U con la legge dei gas perfetti

$$V = \frac{nRT}{P} = 6,1 \text{ l}$$

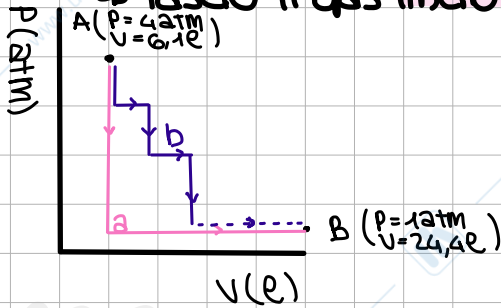
- nello stato finale T è ancora 298K , mentre P diventa 1atm .

$$V = \frac{nRT}{P} = 24,4 \text{ l}$$

→ scelgo 2 percorsi A e B (isotermi)

↳ Il realizzo variando bruscamente la pressione

↳ lascio il gas libero di raggiungere il volume di equilibrio



PERCORSO A

Brusca riduzione di P da 4 a 1 atm

↳ il gas reagisce espandendosi da 6,1 a 24,4 l

il gas compie un lavoro di $w = -P\Delta V = -1850\text{ J}$

per mantenere T costante, l'ambiente qui deve cedere quantità di energia come calore → $q = +1850\text{ J}$

in conclusione il percorso A: $\Delta U = 0, q = +1850\text{ J}, w = -1850\text{ J}$

PERCORSO B

HO 3 riduzioni di P da 1 atm ciascuna

↳ il gas reagisce con 3 espansioni che lo portano a 8,1, 12,2 e 24,4 l.

il lavoro è: $w = -P\Delta V = -2670\text{ J}$

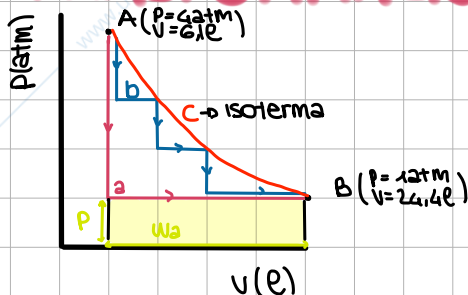
per mantenere T costante del gas, l'ambiente qui deve cedere quantità di calore: $q = +2670\text{ J}$

in conclusione il percorso B: $\Delta U = 0, q = +2670\text{ J}, w = -2670\text{ J}$

ΔU rimane invariata nei 2 cammini → funzione di stato

q, w sono diversi nei 2 cammini → NO funzioni di stato

TRASFORMAZIONI IRREVERSIBILI



considero il cammino a

1) tratto verticale: $\Delta U = 0 \Rightarrow w = -P\Delta V = 0$

↳ w dipende solo dal tratto orizzontale

2) il lavoro è dato dall'area del rettangolo sotteso dal tratto orizzontale

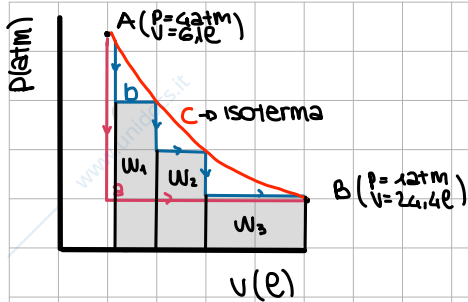
3) i punti A e B corrispondono a stati di equilibrio → appartengono all'isoterma

non è così per l'incrocio dei 2 tratti → P e V non soddisfano la legge di Boyle

↓
la trasformazione avviene in condizioni di non equilibrio

4) la trasformazione è anche IRREVERSIBILE → una volta raggiunto il punto B, il gas non può tornare al punto A in modo spontaneo

↳ per compierlo devo compiere un lavoro



considero cammino b

↳ valgono le stesse considerazioni del percorso a

Il lavoro è dato dalla somma delle aree dei 3 tratti orizzontali $W_b = W_1 + W_2 + W_3$

→ è anche graficamente evidente che $W_b > W_a$
↳ altra dimostrazione che w non è funzione di stato

⇒ cosa succede se ΔP e ΔV tendono a zero? → quando $\Delta P \rightarrow 0$

↳ i punti del grafico approssimano fino a coincidere con l'**isoterma**

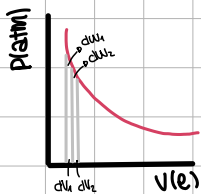
• se le variazioni delle variabili sono infinitesime abbiamo che:

1 nel corso della trasformazione, da A a B, il sistema può essere considerato, istante per istante, in equilibrio con l'ambiente.

↳ qualunque fluttuazione che lo allontana dall'equilibrio verrebbe spontaneamente annullata → **ritorno allo stato iniziale**

2 la trasformazione, nel suo complesso, può essere descritta attraverso una **successione di stati di equilibrio**

↳ **trasformazione (processo) Reversibile**



il lavoro è dato dalla somma di termini infinitesimi

$$W_{rev} = dw_1 + dw_2 + \dots = -PdV_1 - PdV_2 \dots$$

→ in termini matematici è l'integrale della funzione dell'isoterma calcolato tra lo stato iniziale e finale

$$W_{rev} = - \int_i^f P dV$$

il valore dell'integrale corrisponde all'area sottesa dalla funzione

→ in una trasformazione ottengo il massimo lavoro quando questa si realizza attraverso un percorso reversibile

↳ vale sempre che $W_{rev} > W_{irrev}$ e $W_{rev} = W_{max}$

↳ è così anche per il calore: $Q_{rev} > Q_{irrev}$ e $Q_{rev} = Q_{max}$

calcoli con i dati presi come esempio (vedi sopra)

$$W = \int_{V_i}^{V_f} dw = \int_{V_i}^{V_f} -PdV = \int_{V_i}^{V_f} - \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV =$$

$$= -nRT [\ln V]_{V_i}^{V_f} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = -3440 \text{ J} \rightarrow \text{è maggiore sia di } W_a \text{ che di } W_b$$