



*La chaleur est la force vive qui résulte des mouvements insensibles des molécules d'un corps.* "Mémoire sur la chaleur« (1780) A.L. de [Lavoisier](#) & P. de [Laplace](#)



# Termodinamica

Corso di Fisica per CTF  
AA 2015/16



## In pochissime parole

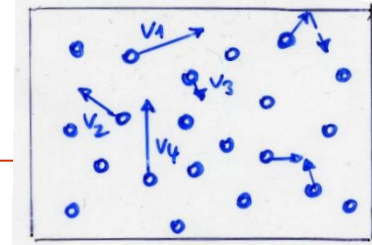
---

The British scientist and author C.P. Snow had an excellent way of remembering the three laws:

- 1. You cannot win (that is, you cannot get something for nothing, because matter and energy are conserved).
- 2. You cannot break even (you cannot return to the same energy state, because there is always an increase in disorder; entropy always increases).
- 3. You cannot get out of the game (because absolute zero is unattainable).



# Meccanica vs termodinamica



- meccanica del punto e dei sistemi:
  - pochi oggetti macroscopici
  - proprietà individuali e trattamento deterministico
  - moti coerenti
- termodinamica:
  - sistemi con molti oggetti microscopici, ad es. gas (1 mole,  $N_{Av} = 6.022 \cdot 10^{23}$ ,  $n = N/N_{Av} = mN/mN_{Av} = M/M_M$  numero di moli)
  - proprietà collettive e trattamento statistico, valori medi, ad es. dell'en. cinetica delle molecole (teoria cinetica)
  - moti incoerenti, casuali delle molecole
- descrizione termodinamica possibile anche in termini di pochi parametri macroscopici, ad es. per un gas in equilibrio pressione  $p$ , volume occupato  $V$  e temperatura  $T$  ( $p$  e  $T$  sono collegabili ai parametri microscopici)



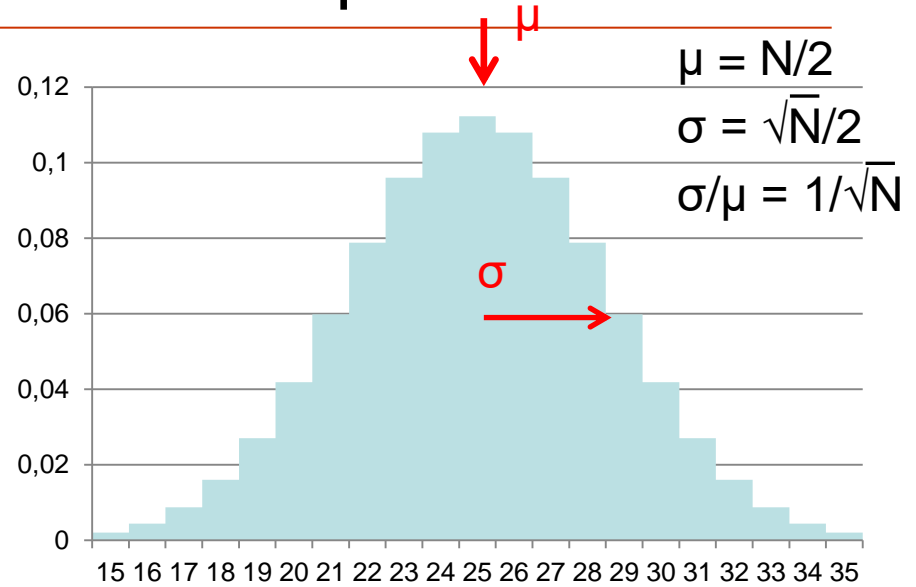
# L'aspetto microscopico

- es. N monete in una scatola, si scuote la scatola e si osserva il macrostato, ad es. n T, N-n C, il numero di microstati è (\*)

$$N!/[n!(N-n)!]$$

es. N = 50

n	n.o microst.	probabilità
25	$1.264 \cdot 10^{14}$	11.2%
24	$1.215 \cdot 10^{14}$	10.8%
...		
1	50	$4.44 \cdot 10^{-14}$
0	1	$8.88 \cdot 10^{-16}$
$\Sigma=2^N$	$1.126 \cdot 10^{15}$	1



- stesso ragionamento per particelle che si muovono con velocità  $v_x$  diverse in un volume (allungato) diviso in due parti,  $s_x$  e  $d_x$ : la p. di trovarne metà nel volume  $s_x$  e metà nel volume  $d_x$  è massima
- tipicamente qui  $N \sim 10^{24}$

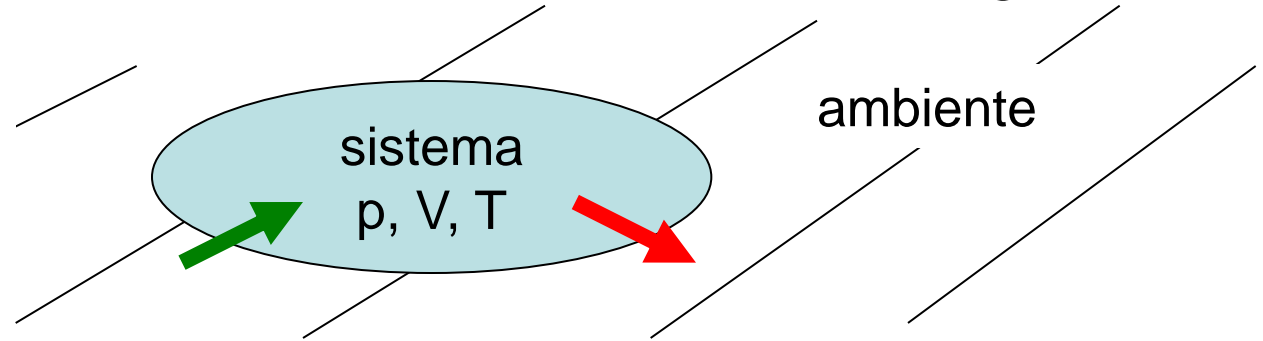
(\*)  $k! = k(k-1)(k-2)\dots 3 \cdot 2 \cdot 1$



# Principio zero

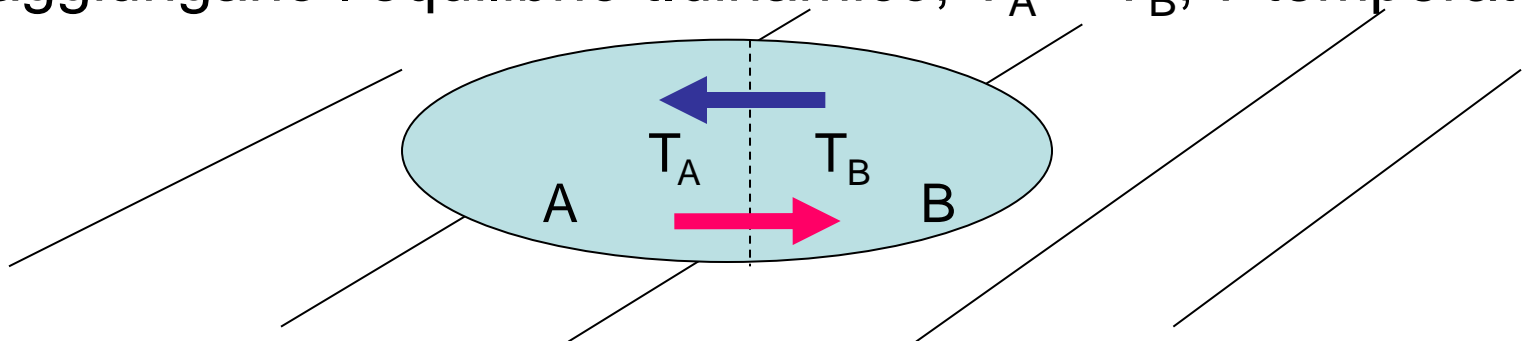
- sistema termodinamico, pochi parametri, ad es. gas

(sistema chiuso:  
senza scambi  
con l'ambiente)



(universo termodinamico = sistema + ambiente)

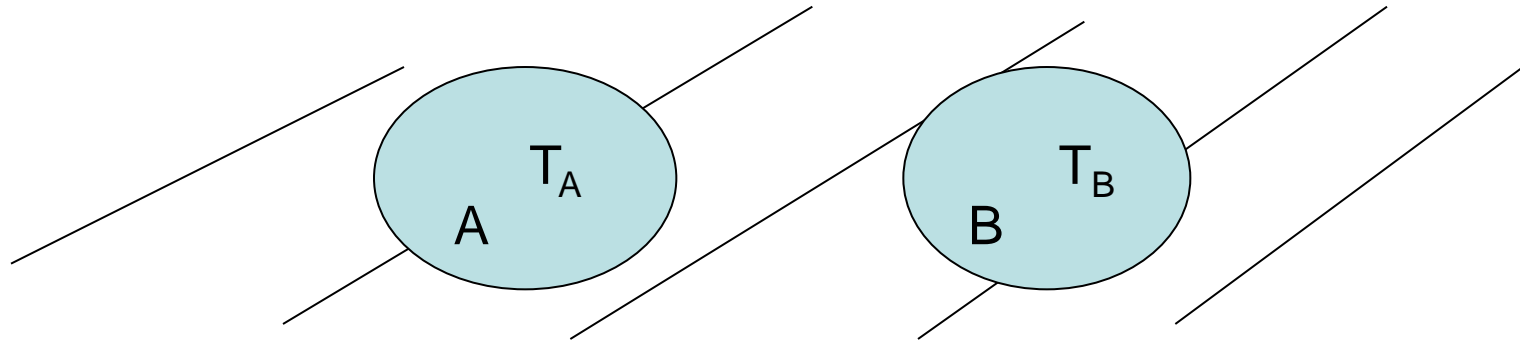
- principio zero (si postula che due sistemi in contatto fra loro raggiungano l'equilibrio t.dinamico,  $T_A = T_B$ , T temperatura)





# Principio zero

- divido il sistema in equilibrio in due parti



si avrà ancora la stessa temperatura per i due sistemi → **due sistemi, in equilibrio termod. con un terzo, sono in equilibrio fra loro**, formulazione alternativa del principio zero (basta dividere in tre parti A,B,C dove  $T_A = T_B = T_C$  e considerare separatamente le coppie AB,BC e CA)

- due sistemi isolati sono in equilibrio t.dinamico se  $T_A = T_B$
- **T è la stessa ovunque in uno o più sistemi in eq. termico**, dopo un certo tempo t (eq. dinamico)
- il principio zero permette di definire l'equilibrio termodinamico



# Temperatura



- uno dei parametri che indicano lo stato di un sistema all'equilibrio ( $T$  è sempre presente)
- def. rozza: sensazione soggettiva di caldo e freddo
- def. operativa: proprietà indicata da un particolare termometro
  - def. della scala Celsius di temperatura,  $\theta$  ( $T$  è usata per la temperatura assoluta, vedi oltre)
  - si scelgono temperature riproducibili con cui il termometro può essere messo in equilibrio (*punti fissi*,  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  ghiaccio fondente a  $p_0$ ,  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  acqua bollente a  $p_0$ )
  - si registra la variabile termometrica e si divide l'intervallo in 100 parti



# Termometri[+]

- es. dilatazione termica di volume (si può usare con solidi, liquidi [Hg, ...] e gas) –  $\alpha$ , coeff. di dilataz. termica di volume

$$V(\theta) = V_0(1 + \alpha\theta + \dots)$$

trascurando termini non lineari e invertendo

$$\theta = (V(\theta) - V_0)/\alpha V_0$$

con  $\alpha_\ell \sim 10\alpha_s \sim \alpha_g/10$  ( $\alpha_\ell \sim 1-7 \cdot 10^{-4}$  gradi $^{-1}$ )

- la scala termometrica è completata dalla scelta di dividere in 100 parti (gradi) l'intervallo fra acqua-ghiaccio e acqua in ebollizione a  $p_0$ ; le temperature Celsius si indicano ad es. come 36.9 °C, -15.3 °C, se il termometro permette di estrapolare, etc.

$$\alpha_g \sim 3.7 \cdot 10^{-3} \text{ gradi}^{-1} (= 1/273.15 \text{ gradi}^{-1})$$



[+] il termometro a Hg è stato messo al bando dalla CE, sostituito da una lega eutettica ternaria di Ga-In-Sn, *Galinstan*<sup>®</sup> (termometro a lettura analogica)





# Termometri bizzarri (animali)

- (\*) Listening to a chirping (chirp = frinio, trillo) cricket can tell you the outside temperature. Male crickets make noises by rubbing their wings together. When it's cold outside, the cold-blooded cricket cannot move quickly, resulting in fewer chirps. The hotter the weather, the more crickets chirp.
- (\*) Approximate law (Amos Dolbear, 1897)  
$$T(^{\circ}\text{F}) = n_c(15\text{s}) + 40$$
  
(according to Stephen Fry, QI, BBC, Dec2012, the interval is rather 14s)
- Esercizio: termometro a formiche rosse





## Punti fissi (\*)

- corrispondono a situazioni in cui  $T$  non varia finché non si è passati da uno stato all'altro (vedi oltre)
- a  $p_0 = 1 \text{ atm}$ 

		°C	K	°F
– punto dell'O <sub>2</sub>	ebollizione	-182.96	90.19	-297.3
– “ dell'H <sub>2</sub> O	fusione	0.0	273.15	32.0
– “ dell'H <sub>2</sub> O	ebollizione	100.0	373.15	212.0
– “ dello S	fusione	444.60	717.75	
– “ dell'Ag	“	961.78	1234.93	
– “ dell'Au	“	1064.18	1337.33	1947.5
- a  $p = 0.006 \text{ atm}$ 
  - punto triplo dell'H<sub>2</sub>O                      0.010    273.160



# Termometri e scale di temperatura

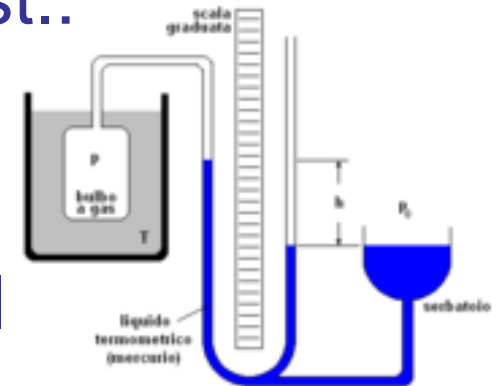
- altri term.: resistenza elettrica Pt, termistori, f.e.m. termoelettrica fra materiali diversi



- term. a gas (lab. specializzato) a V cost.: permette di definire la scala assoluta

$$T(K) \equiv 273.160(p/p_{pt})$$

dove  $p_{pt} = 0.006 \text{ atm}$  è la pressione del punto triplo dell' $H_2O$  (equil. fra liquido, vapore e solido) e  $T$  è espressa in kelvin (K)



- relazione con la scala Celsius

$$\theta(^{\circ}\text{C}) \equiv T(\text{K}) - 273.15;$$

$$T(\text{K}) \equiv \theta(^{\circ}\text{C}) + 273.15$$



## Scale di temperatura (2)

- **NB:** siccome le due scale differiscono per una costante, *un grado Celsius* inteso come differenza di temperature ed *un kelvin* hanno la stessa ampiezza

$$\boxed{\Delta T} = T_2 - T_1 = \theta_2 + \cancel{273.15} - (\theta_1 + \cancel{273.15}) = \\ = \theta_2 - \theta_1 = \boxed{\Delta \theta}$$

- scala Fahrenheit (US): acqua-ghiaccio a  $p_0 \Rightarrow 32$  °F, acqua bollente a  $p_0 \Rightarrow 212$  °F  $\Rightarrow \Delta_{ab-ag} = 180$  °F

$$\theta = \frac{5}{9} \cdot (T_F - 32);$$

$$T_F = \frac{9}{5} \cdot \theta + 32$$

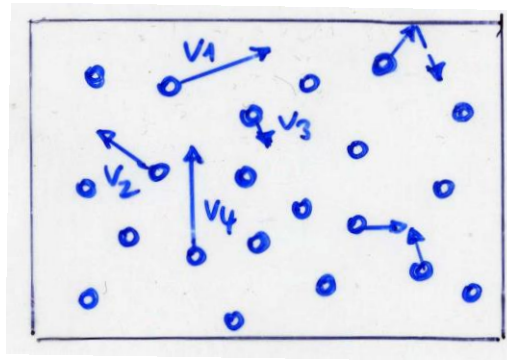
$$\Delta T_F = \frac{9}{5} \Delta \theta = \frac{9}{5} \Delta T;$$

$$\Delta T = \Delta \theta = \frac{5}{9} \Delta T_F \quad \text{etc.}$$

(significa che l'ampiezza di un grado F è  $\frac{5}{9}$  di un grado C)

# I gas

- microscopicamente un gas è un insieme di tante molecole (1 mole contiene  $N_{Av}$  molecole) che si muovono di moto casuale suscettibile di descrizione statistica



- come già detto, macroscopicamente il gas in equilibrio è descrivibile mediante pochi parametri: il volume occupato dal gas,  $V$ , la pressione,  $p$ , la temperatura  $T$  (o  $\theta$ ) – descrizione termodinamica
- vediamo prima la relazione fra i parametri macroscopici e poi l'interpretazione microscopica



# Il gas perfetto

---

- è un semplice sistema termodinamico, con cui è facile lavorare
- è una buona approssimazione per gas reali rarefatti (a bassa  $p$ ) e ad alta temperatura
- caratteristiche microscopiche:
  - numero molecole molto grande ( $\sim N_{Av}$ ),
  - volume (gas)  $\gg$  volume (proprio delle molecole),
  - urti elastici tra molecole e con le pareti,
  - uniche forze presenti: contatto durante le collisioni tra molecole + pareti (molecole);
- in pratica, macroscopicamente:  $p$  piccola,  $\rho = m/V$  piccola,  $T$  grande.



# Le leggi dei gas



i g.p., o meglio i gas reali al limite di basse  $p$ , seguono le seguenti leggi sperimentali:

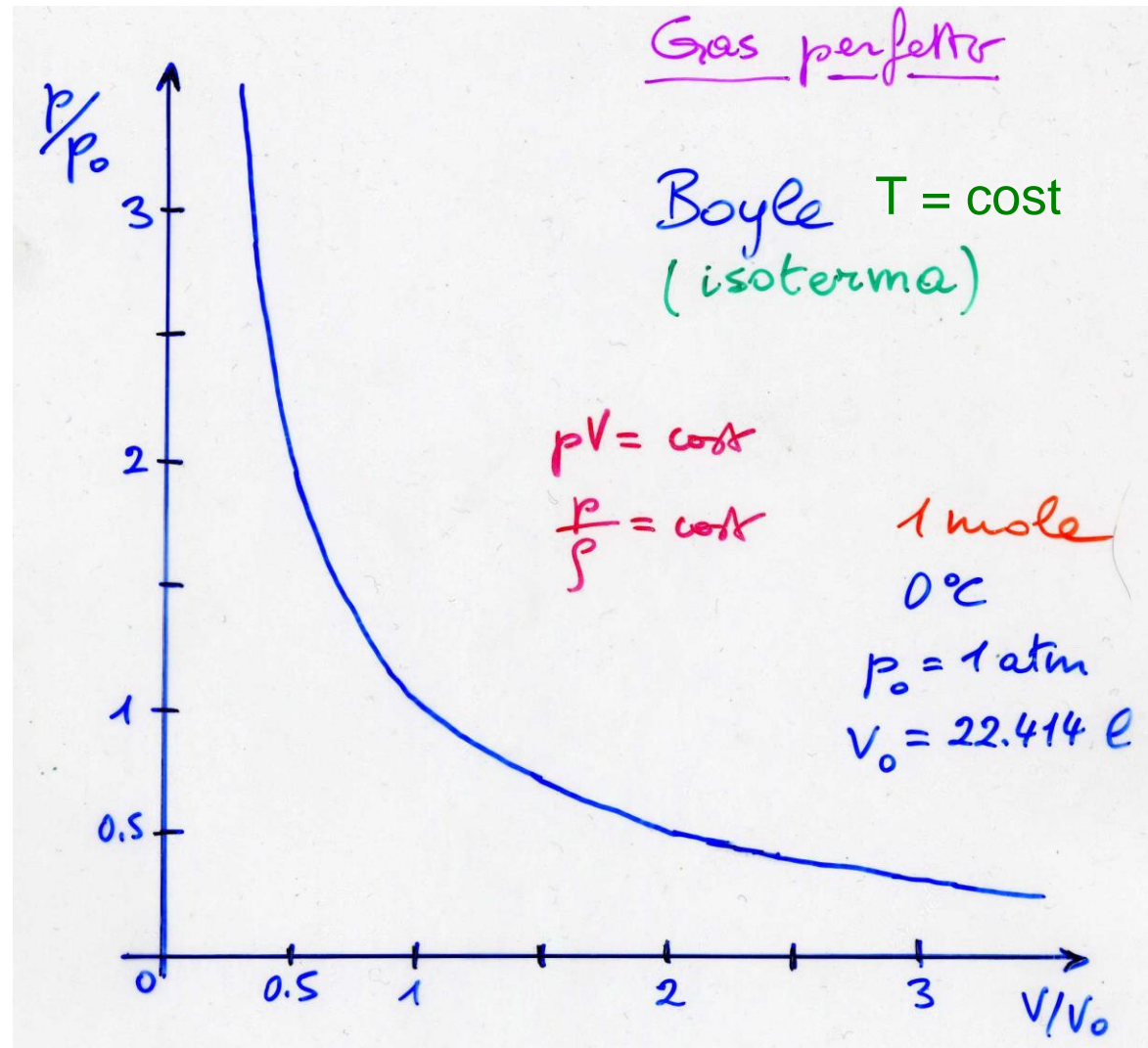
1. a  $T$  e  $p$  costanti, il volume occupato da un g.p. è  $\propto$  al numero  $N$  di molecole, quindi a parità di  $N$ , g.p. differenti occupano lo stesso volume (Avogadro, 1811) ;
2. a  $T$  costante, la pressione di un g.p. è inversamente  $\propto$  al volume,  $pV = \text{costante}$  (Boyle-Mariotte, 1662) - isoterma;
3. a  $p$  costante, il volume di un g.p. è  $\propto$  alla sua temperatura assoluta,  $V = V_0 T / T_0$ ;  $V_0 =$  volume alla temperatura  $T_0$  (Charles o 1a di Gay-Lussac, ~1780-1800) - isobara;
4. a  $V$  costante, la pressione di un g.p. è  $\propto$  alla sua temperatura assoluta,  $p = p_0 T / T_0$ ;  $p_0 =$  pressione alla temperatura  $T_0$  (Amontons o 2a di Gay-Lussac, 1699) - isocora.





## Le leggi dei gas (2)

- in realtà queste leggi sono rappresentabili su un piano  $pV$ ,  $pT$  etc. solo se intese come sequenze di stati di equilibrio (trasformazioni quasi statiche)
- un'isoterma è rappresentata da un'iperbole equilatera  
 $p = \text{cost}/V = p_0 V_0 / V$

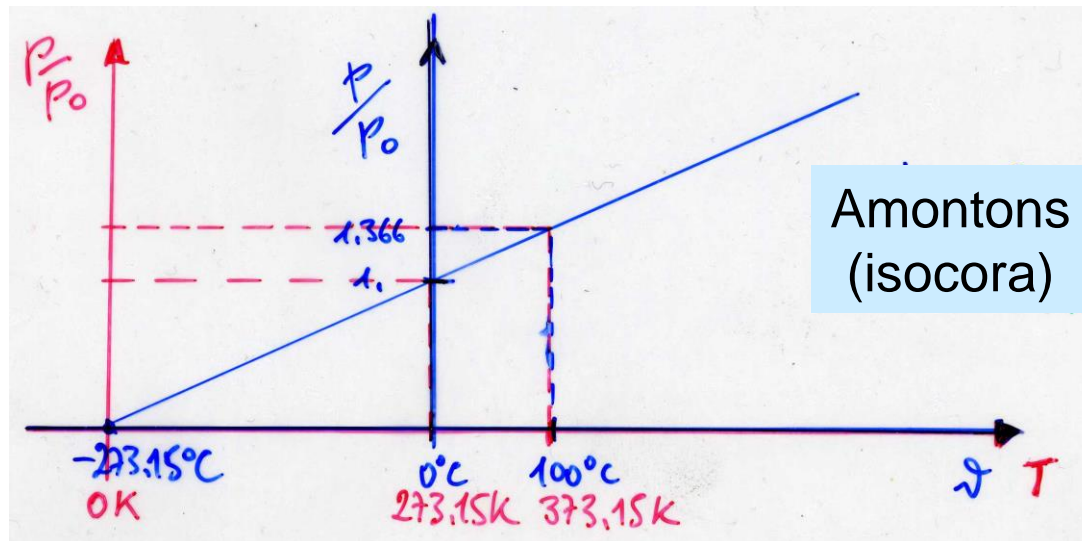






## Le leggi dei gas (3)

- si può esprimere la  $p$  nella legge di Amontons ( o  $V$  in quella di Charles) anche in funzione della temperatura Celsius,  $p = p_0(1+\alpha\theta)$  (al posto di  $p/p_0 = T/T_0$ )

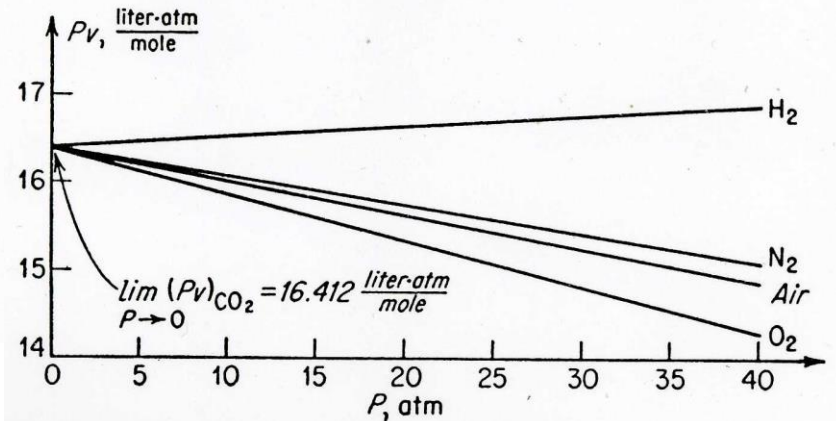
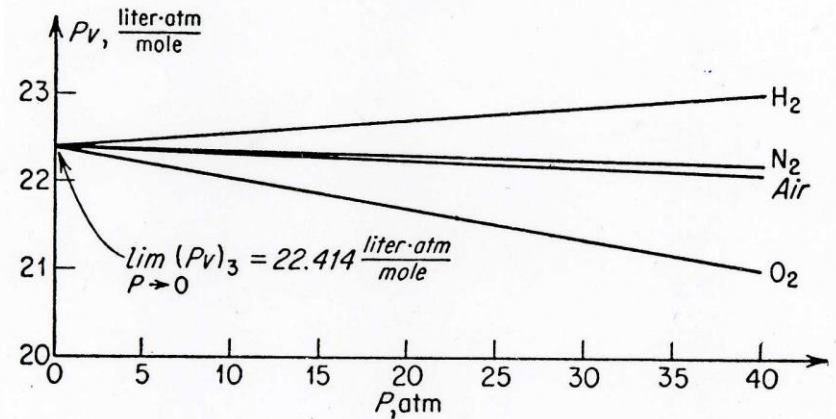
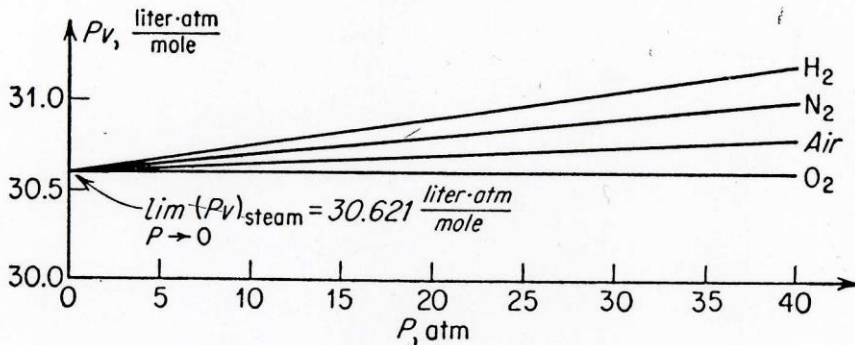
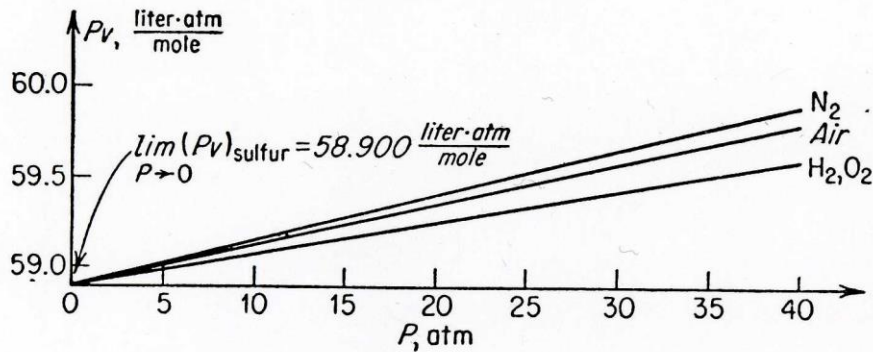


- quindi  $T/273.15 = 1 + \alpha(T-273.15) \rightarrow \alpha = 1/273.15 = 0.003661 \text{ K}^{-1}$  (uguale al coefficiente di dilatazione termica di volume del gas, come si vede ripetendo il ragionamento per la legge di Charles)



# Le leggi dei gas (4)

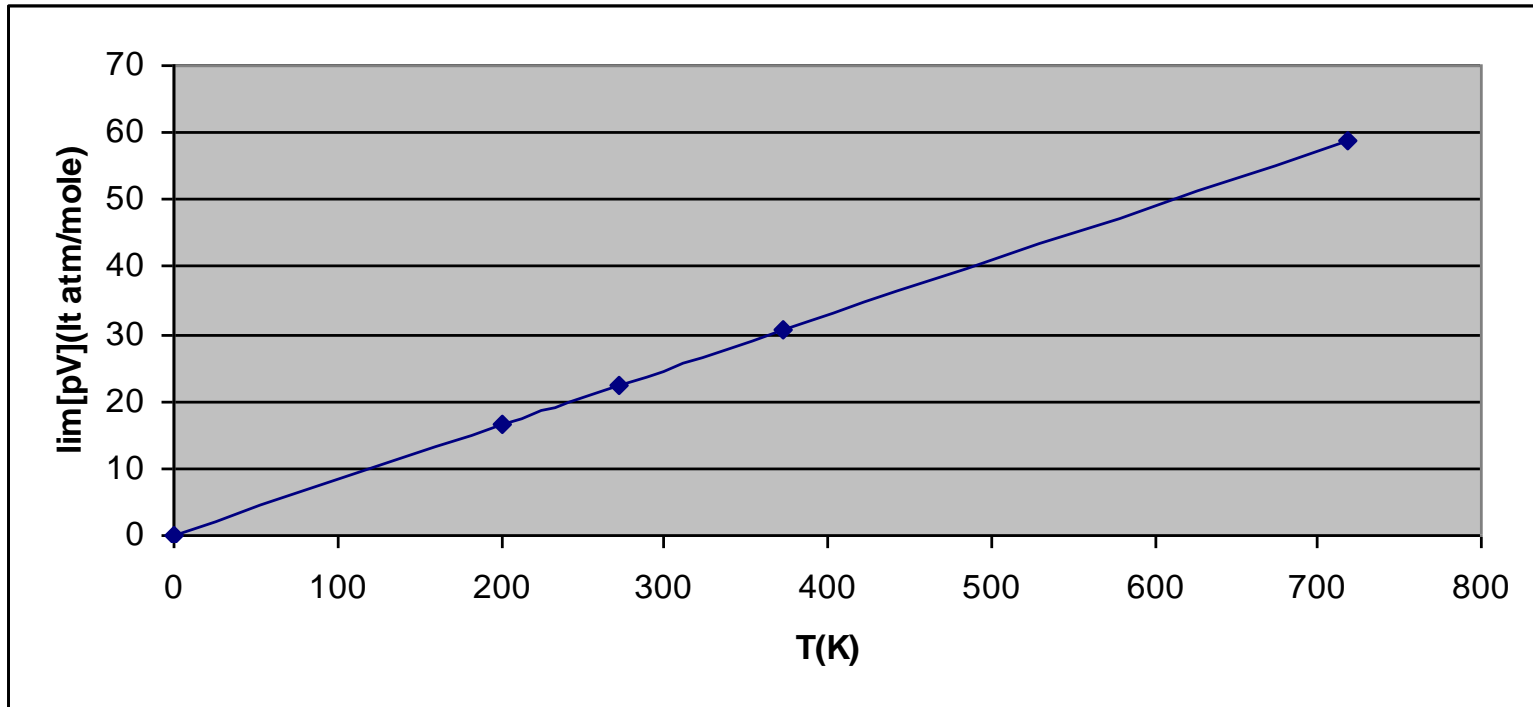
- si può far vedere **sperimentalmente** che il prodotto  $pV/n$  ( $n$ -numero di moli) a bassa  $p$  non dipende dal gas, ma solo da  $T$



- cioè  $pV \propto nT$



# Leggi dei gas (4')



- dai dati sperimentali si ha che, per una mole,  $pV \propto T$ , da cui, per la 1a legge, segue  $pV \propto nT$



# Le leggi dei gas (5)(\*)

$$R = 22.414/273.15 \frac{\text{l}\cdot\text{atm}}{\text{mole}\cdot\text{K}}$$

con una isocora ad es,  $p_0 \rightarrow p_T$ , ho

$$p_T = p_0 T/T_0 = p_0 \alpha T$$

ossia

$$p_T V_0 = p_0 V_0 \alpha T$$

faccio seguire una isoterma e mi porto per es da  $p_T$  a  $p_0$

$$p_0 V_T = p_T V_0$$

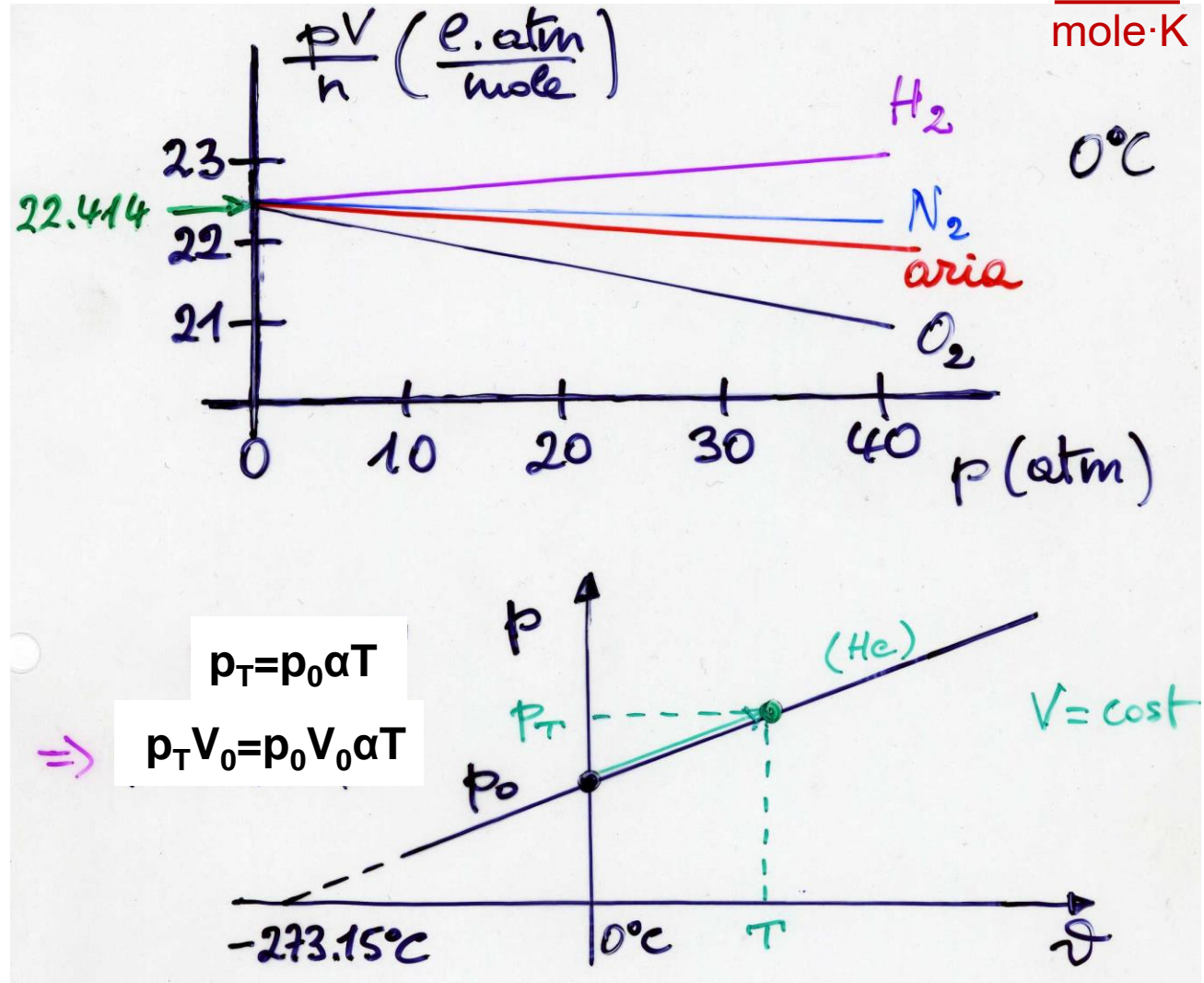
(o a qualsiasi altro valore  $pV^{(+)}$ , Boyle)

$$pV = p_0 V_0 \alpha T$$

che posso scrivere come (Avogadro)

$$pV = n RT$$

dove  $R$  è una cost. e  $n$  il n.o di moli

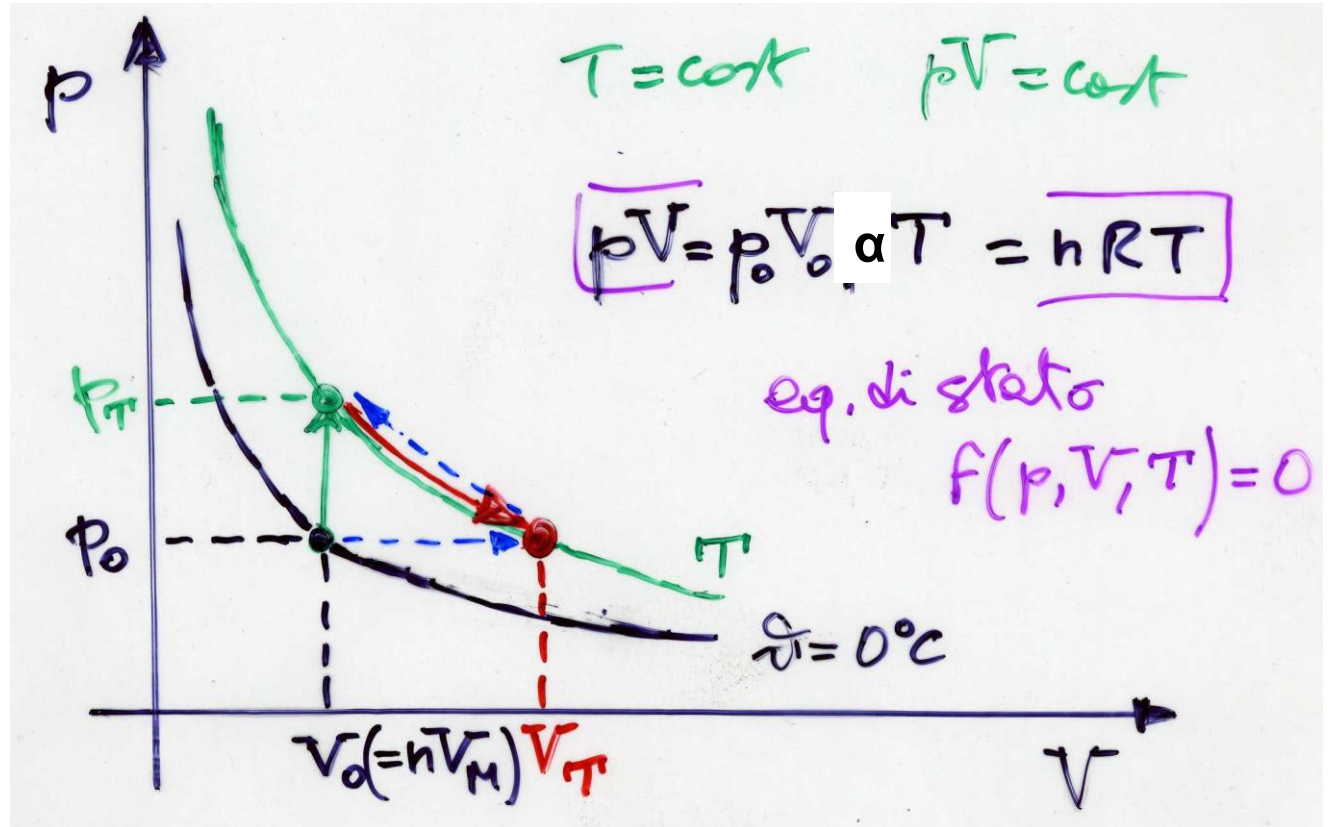


(+) sulla stessa isoterma



# Le leggi dei gas (6)(\*)

esplicitamente  
(una mole): posso  
considerare una  
mole di g.p. e  
ripetere il ragiona-  
mento, ottenendo  
 $pV_M = RT$   
 $V_M$  - vol. molare,  
a questo punto  
uso la legge di  
Avogadro e se ho  
 $n$  moli di gas  
 $V = nV_M$   
ossia di nuovo  
 $pV = nRT$



(\*) dimostrazione facoltativa





## Eq. di stato

- le leggi dei gas possono essere quindi riunite in un'unica legge, l'eq. di stato del g.p., nella forma  $f(p, V, T) = 0$ , o

$$pV = nRT$$

dove  $R = p_0 V_M \alpha = 1 \text{ atm} \cdot 22.414 \text{ litri} / 273.15 \text{ K}$   
 $= 0.08206 \text{ litri atm}/(\text{mole K})$   
 $= 8.314 \text{ J}/(\text{mole K})$

è la costante dei gas

- si introduce un'altra costante,  $k$  di Boltzmann

$$R = k_B N_{Av} \quad k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

- l'eq. del g.p. può essere anche scritta in termini del numero  $N$  di molecole

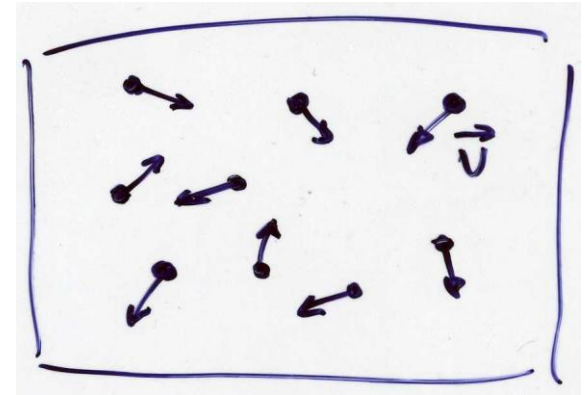
$$pV = Nk_B T$$





# Teoria cinetica dei gas

- gas perfetto
- Hp.
  1.  $V_m \ll V$  (molecole puntiformi)
  2. urti elastici (solo energia cinetica)



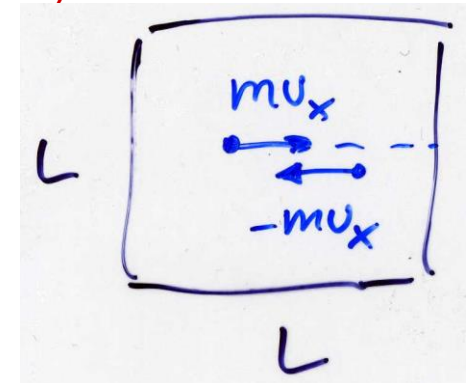
consideriamo un g.p. confinato in una scatola cubica di lato  $L$  e, per semplicità, all'inizio una sola direzione ( $x$ ) ed una sola molecola: ad ogni urto varia la q.d.m. (es. sulla parete destra! il segno è irrilevante, la press. di un gas implica una  $F \perp$  superf.)

$$\Delta(mv_x) = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$$

**NB** la vel. media  $\underline{v}_x = (v_x + (-v_x))/2 = 0!$

(la molecola **non** esce dalla scatola,

anche  $\underline{v}_y = \underline{v}_z = 0$ )





# Calcolo della pressione

$$\frac{F_x}{A} = \frac{\Delta(mv_x)/\Delta t}{L^2} = \frac{2mv_x/(2L/v_x)}{L^2} = \frac{mv_x^2}{L^3} = \frac{mv_x^2}{V} (\neq 0)$$

che dà la pressione dovuta ad una molecola (si è usato: **la II legge della dinamica**; **il moto è uniforme fra un urto e l'altro**; **prima di ribattere sulla stessa parete il percorso è 2L**)

se ci sono N molecole che si muovono con  $v_x^2$  diverse, avrò

$$p = \sum_i \frac{F_{x,i}}{A} = N \frac{\overline{F_x}}{A} = \sum_i \frac{mv_{x,i}^2}{V} = N \frac{\overline{mv_x^2}}{V} = N \frac{\overline{mv^2}/3}{V}$$

dove la  $\sum$  è estesa alle N molecole e si è usata la **definiz. di media**,  $\overline{F_x} = \sum_i F_{x,i}/N$  (compon. media della f.) e  $\overline{mv_x^2} = \sum_i mv_{x,i}^2/N$ , il fattore 3 viene dal teorema di Pitagora  $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \overline{v^2}/3$  e tiene conto delle 3 direzioni





# Calcolo della temperatura

- la pressione risulta proporzionale all'*en. cinetica media* delle mol. e portando  $V$  a sinistra

$$pV = N(2\underline{E}_c/3) \quad \text{con } \underline{E}_c = \underline{\underline{1/2mv^2}}$$



$$T = \frac{2}{3} \underline{E}_c / k_B$$

la temperatura non è altro che l'en. cinetica media delle molecole, a parte una costante

confrontando con  $pV = Nk_B T$

- equipartizione dell'energia** (gas monoatomico, 3 gradi di libertà di traslazione)

$$\underline{\underline{1/2mv^2}} = 3/2 k_B T$$

una molecola

$$U = 3/2 N_{Av} k_B T = 3/2 RT$$

una mole

l'energia (interna) del g.p. dipende solo dalla temp.



# Velocità molecolari

- la v. delle molecole è una funzione di T: se considero una sola specie molecolare m

$$\overline{\frac{1}{2}mv^2} = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}k_B T$$



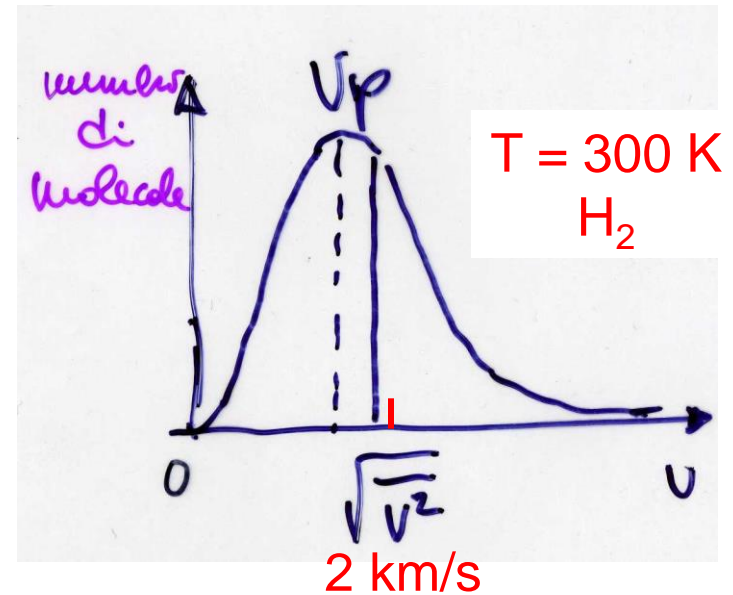
$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

- le v. non sono costanti, ma seguono la distribuzione di Maxwell
- es. T = 300 K, pura traslazione

- $v_{H_2} = (3 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 / (2 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27})) = 1930 \text{ m/s}$

- $v_{N_2} = v_{H_2} / \sqrt{14} = 515 \text{ m/s}$

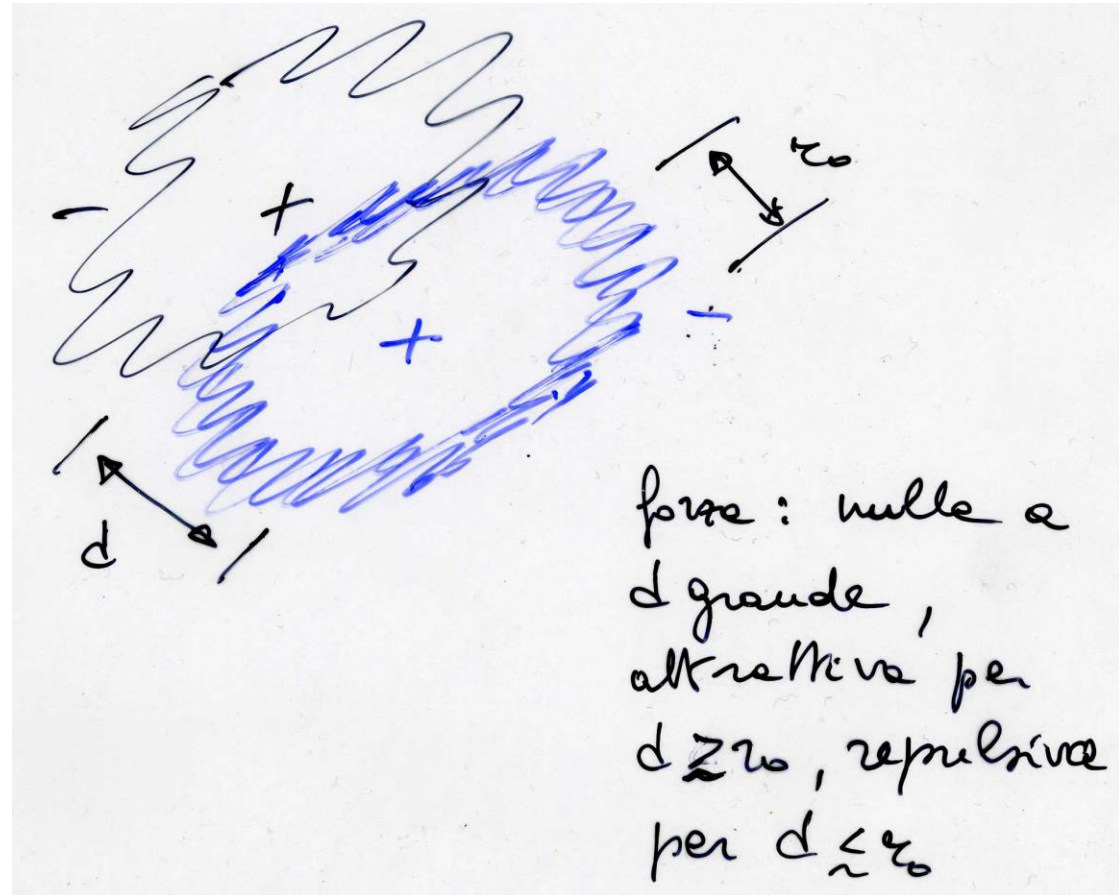
- cfr  $v_{fuga} = \sqrt{(2Gm_T/r_T)} = 11.2 \text{ km/s}$   
dal campo di attrazione terrestre:  
i gas leggeri sfuggono





# Gas reali, forze intermolecolari

schematicamente



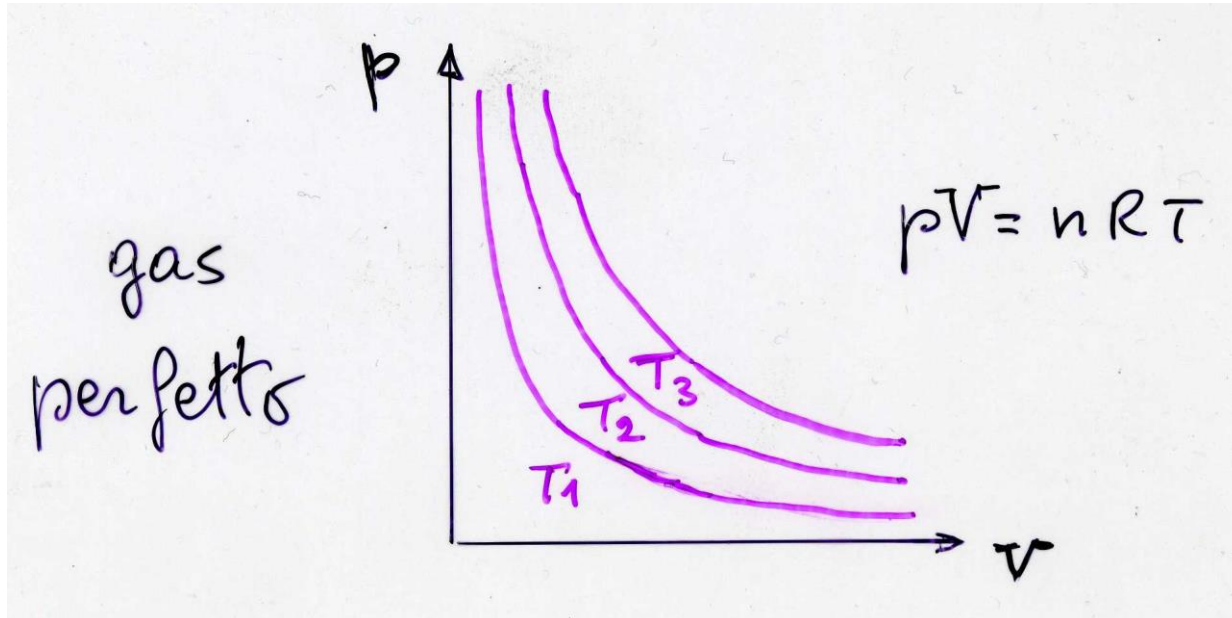
- le molecole in realtà non sono puntiformi, ma sono distribuzioni di cariche elettriche (vedi oltre), globalmente neutre
- le f. intermolecolari sono di natura elettrica e dipendono fortemente dalla distanza (f. di Van der Waals): nulle a grande  $d$ , diventano attrattive quando il nucleo di un atomo attrae gli  $e^-$  dell'altro, repulsive quando i due nuclei si respingono a  $d$  molto piccola





# Gas reali vs gas perfetto

- a T cost., gas reale,  $(p+a/V^2)(V-b) = \text{cost}$ , cfr con le isoterme del g.p. che non ha struttura,  $pV = \text{cost}$



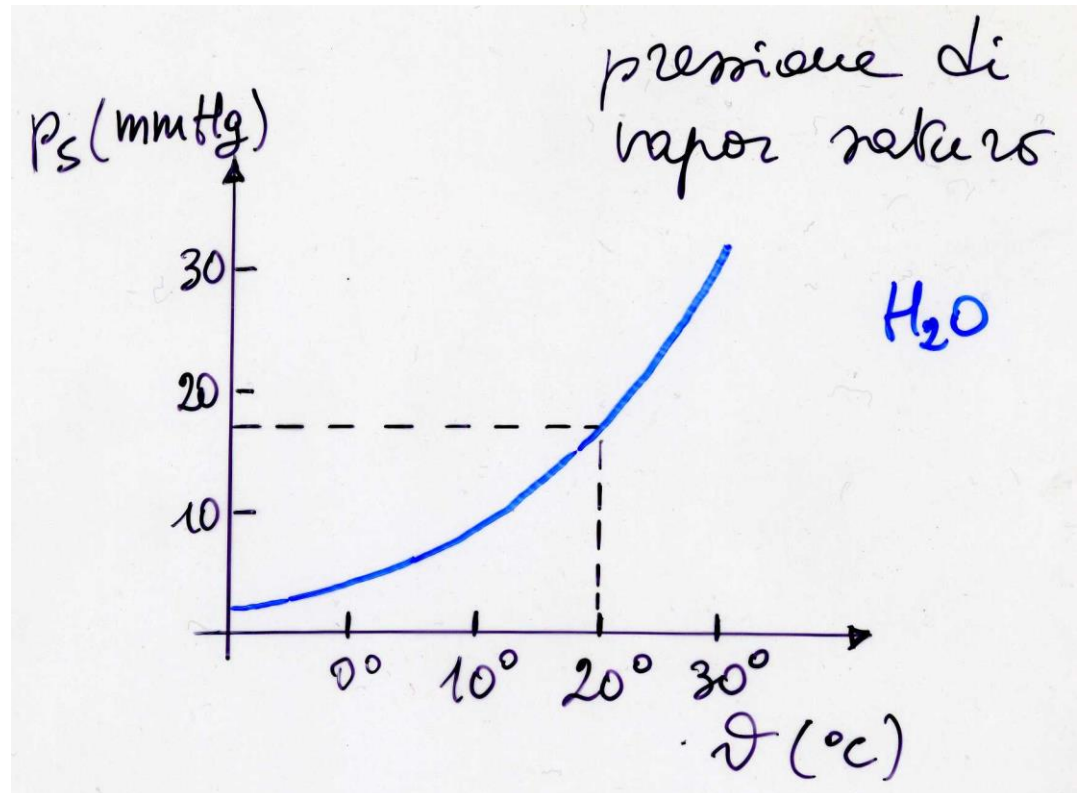
- il gas reale si avvicina al comportamento del g.p. sopra l'isoterma critica  $T_c$  (la T al di sopra della quale non può essere liquefatto,  $\forall p$ )





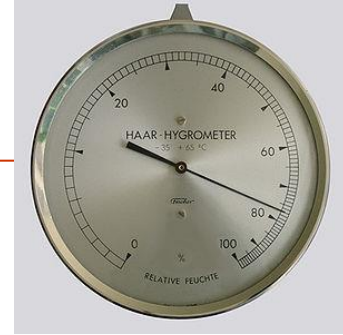
# Pressione di vapor saturo

- la pressione di vapor saturo, la  $p$  a cui il vapore è in equilibrio col liquido, è funzione di  $T$  – cfr il tratto rettilineo orizzontale delle isoterme del gas reale
- es.1 la  $p$  di vapor saturo dell' $H_2O$  a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  è proprio  $1\text{ atm}$  (acqua liq. e vap. d'acqua sono in equilibrio)
- es.2 a  $p \ll p_0$ , l' $H_2O$  “bolle” a  $T \ll 100\text{ }^\circ\text{C}$ :  $20\text{ }^\circ\text{C}$  a  $18\text{ mmHg}$





# Umidità relativa



- Umidità relativa (%) =  
=  $100 \cdot (\text{press. parziale di vapore}) / (p_s \text{ alla stessa } T)$
- punto di rugiada: T alla quale l'aria umida diviene satura, si può ottenere facilmente raffreddando una lastra metallica o uno specchio fino a quando non appaiono le goccioline della condensazione sulla sua superficie
- quindi l'umidità relativa è esprimibile anche in funzione del punto di rugiada

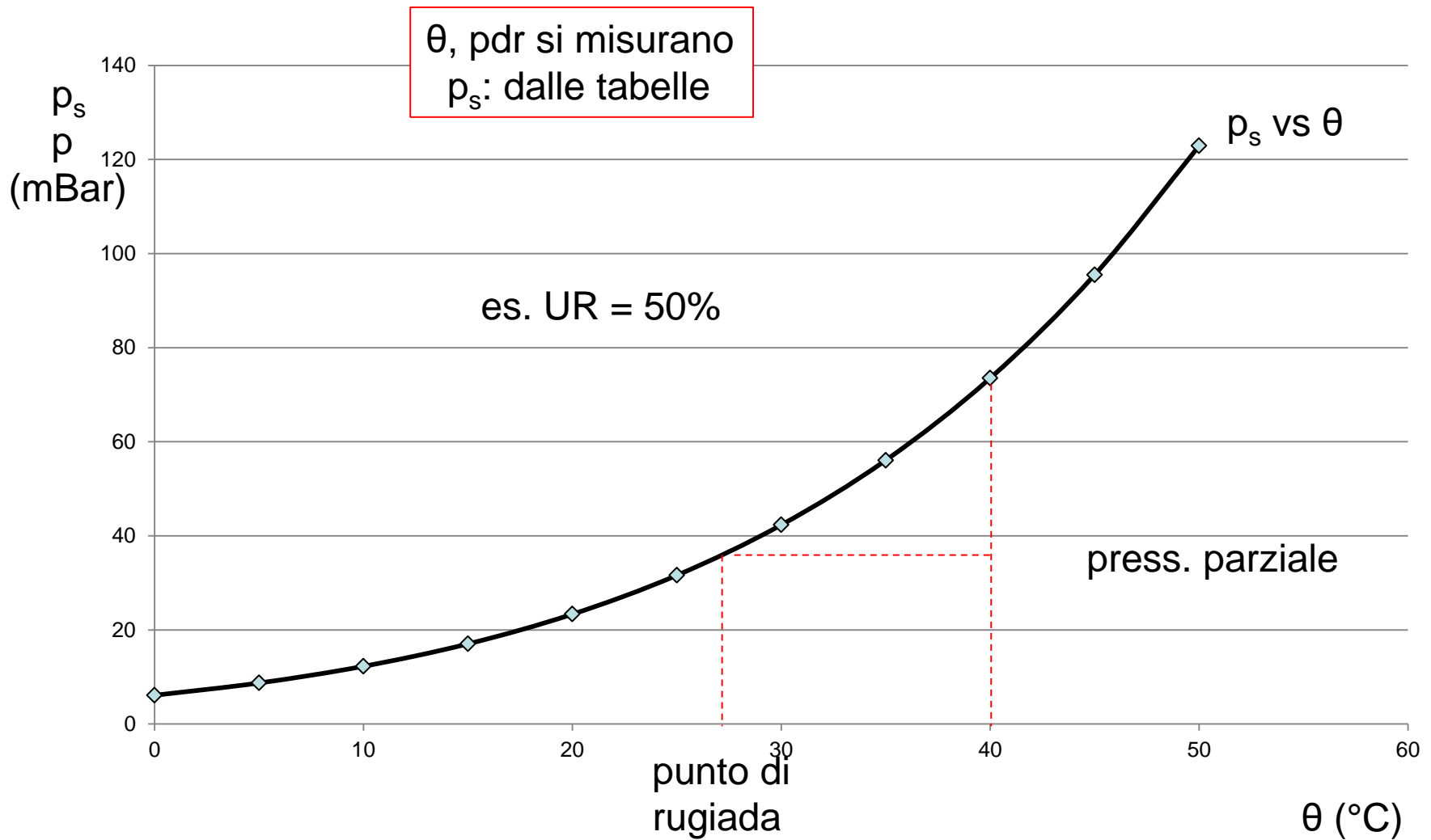
Umidità relativa (%) =

$$= 100 \cdot (p_s \text{ al punto di rugiada}) / (p_s \text{ a } T \text{ effettiva})$$

- l'umidità relativa è importante per la termoregolazione degli animali a sangue caldo (vedi oltre)



# Umidità relativa (2)







# Calore ed energia

---

- **calore** = energia (in transito), **energia trasferibile con mezzi termici (conduzione, convezione, irraggiamento)**, oppure **scambiata durante le transizioni di fase**
- altre forme di energia si possono trasformare in calore
  - attrito: en. mecc. → calore; fiamma: en. chim. → calore
- un corpo **non** possiede calore, può solo cederlo o acquistarlo
- un corpo **non** possiede lavoro, può solo farlo o subirlo
- unità della quantità di calore **Q (= Energia)**
  - J, erg (meccaniche, def. op.: mulinello di Joule)
  - cal (caloria, unità termica, defin. oper. vedi oltre)
  - (le varie unità sono collegate)



# Capacità termica, calore specifico e molare

- se non c'è transiz. di fase, **fornendo Q ad un corpo:  $T \uparrow$** ;  
**togliendo Q:  $T \downarrow$**
- si definisce **capacità termica** il rapporto fra Q e il  $\Delta T$  risultante (in K o  $^{\circ}\text{C}$ , si ricordi che  $\Delta T = \Delta \theta$  !)

$$C_{p,V} = Q_{p,V} / \Delta T \quad \text{unità SI: J/K}$$

$$\left. \begin{array}{l} - V = \text{cost} \implies \mathcal{L} = 0 \\ - p = \text{cost} \implies \mathcal{L} \neq 0 \end{array} \right\} \text{ la distinzione è } \\ \text{rilevante per i gas}$$

- **calore specifico** (C per unità di massa)

$$c_{p,V} = C_{p,V} / m \quad \text{J/(kg}\cdot\text{K)}$$

**attenzione:** *molto spesso è usata l'unità non SI: J/(g·K)*

- **calore molare** (C per una mole)

$$C_{m p,V} = C_{p,V} / n \quad \text{J/(mole}\cdot\text{K)}$$



# Calore specifico dell'acqua, caloria

---

- invertendo le definizioni (sottointendendo gli indici p, V se irrilevanti, solidi, liquidi)

$$Q = C\Delta T = mc\Delta T = nC_m\Delta T$$

- es.  $m = 180 \text{ g H}_2\text{O}$  a  $15^\circ\text{C}$ ,  $n = 9.99 \text{ moli}$ ,  $c = 4.186 \text{ J}/(\text{gK})$ 
  - $C = mc = 753 \text{ J/K}$
  - $C_m = C/n = 75.4 \text{ J}/(\text{moleK})$

- def. operativa: **1 caloria (cal)** = quantità di calore necessaria per far passare a  $p_0$  1 g di  $\text{H}_2\text{O}$  da  $14.5$  a  $15.5^\circ\text{C}$  [ossia  $c_{\text{H}_2\text{O}} = 4.186 \text{ J}/(\text{gK}) = 1 \text{ cal}/(\text{gK})$ ]

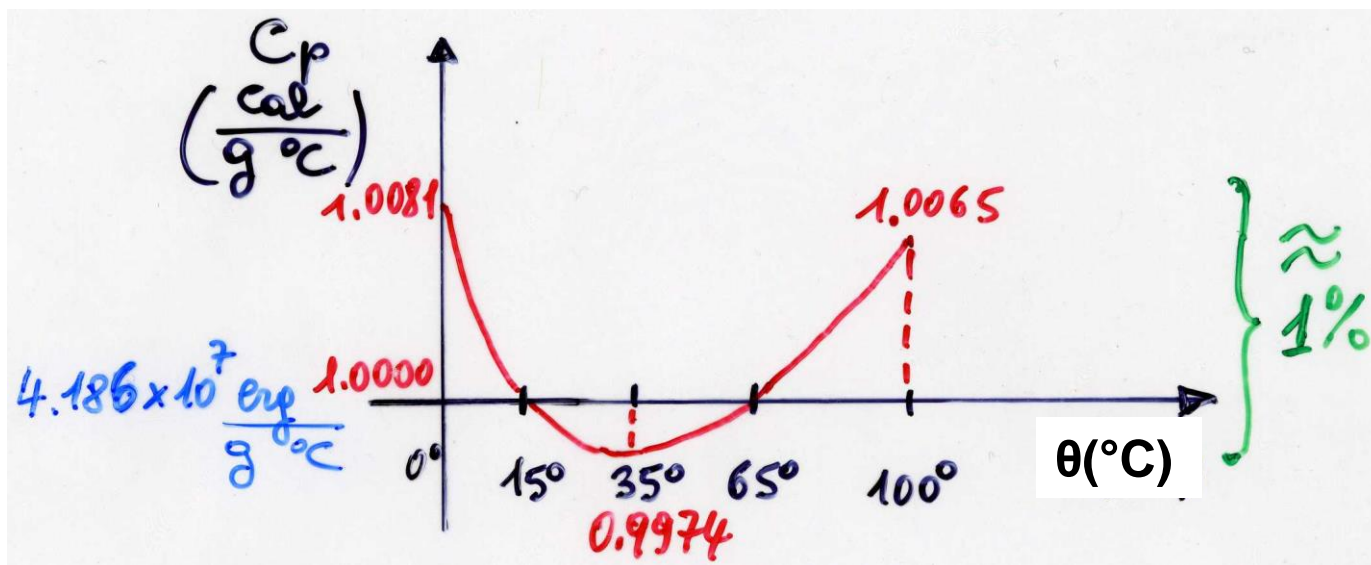
$$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J} \quad (1 \text{ J} = 0.2389 \text{ cal}) \quad \text{vedi più avanti}$$

$$1 \text{ kcal} = 4186 \text{ J}$$



## Calore specifico dell'acqua vs T(\*)

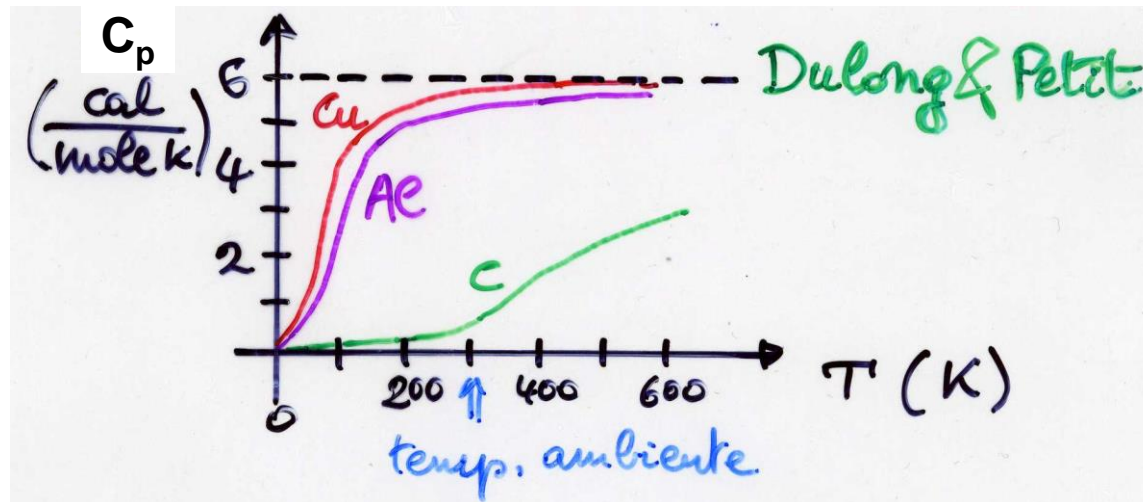
- i c.s. dipendono da T e quello dell'acqua non fa eccezione: dipende debolmente da T; la variazione totale è  $\approx 1\%$  nell'intervallo 0-100 °C a  $p_0$
- intorno a 15 (e a 65) °C  
 $c = 4.186 \text{ J}/(\text{gK}) = 4.186 \cdot 10^7 \text{ erg}/(\text{gK}) = 1.0000 \text{ cal}/(\text{gK})$





# Calori specifici dei solidi

- il c. molare dei solidi (cristallini) è  $3R \sim 6 \text{ cal}/(\text{moleK})$  - **legge di Dulong e Petit**: ben verificata a parte eccezioni; spiegazione: un atomo in un solido regolare ha 6 gradi di libertà(\*),  $3RT$  per mole dall'equipartizione dell'energia



- NB** a bassa  $T$ , il c.m. va come  $T^3$  (**legge di Debye, quanto meccanica**), da cui l'impossibilità di raggiungere lo 0 assoluto – **III principio della termodinamica**

(\* ) vibrazioni intorno alla posizione di equilibrio degli ioni



# Energia interna di un sistema termodinamico

- in generale ogni atomo/molecola di solidi, liquidi e gas è in agitazione termica (en. cinetica,  $K$ ), oltre ad avere interazioni con altri a/m (en. potenziale,  $W$ )
- la grandezza  $U = W+K$  è l'energia interna del sistema (microscopica)
- solido:  $W \gg K$ ; liquido:  $W \approx K$ ; gas:  $W \ll K$   
(per un gas bi/poliatomico ci sono anche rotazioni e vibrazioni)
- 1 mole di g.p. monoatomico ( $W=0$ , 3 gradi di libertà)  
 $U = 3/2 RT$  (vedi teoria cinetica)  $U$  dipende solo da  $T$
- 1 mole di solido cristallino (vibrazioni in 3 direz., 6 g.d.l.)  
 $U = 3RT$  ( $\Delta U = 3R\Delta T$ , se si fornisce  $Q$ :  $C_m = Q/\Delta T \approx 3R$ )  
(legge di Dulong e Petit)



# I principio della termodinamica



J.P. Joule

- è la generalizzazione della conservazione dell'energia meccanica
- **in una trasformazione di un sistema** (es. gas contenuto in un cilindro con pistone a tenuta) **la variazione di en. interna del sistema uguaglia Q assorbita meno  $\mathcal{L}$  fatto dal sistema**

$$U_2 - U_1 = Q - \mathcal{L}$$

Q - energia trasferita in processi termici (+va se ceduta al sistema)

$\mathcal{L}$  - energia trasferita in processi meccanici (+vo se fatto dal sistema)

**NB** *esistono altre convenzioni per i segni* (controllate il vs. **testo**)



## I principio (2)

---

- un sistema termodinamico **non** contiene/possiede **nè** calore (Q) **nè** lavoro ( $\mathcal{L}$ ), ma ha un'energia interna (U) che è una funzione di stato (quindi **possiede** un'energia interna)
- Q e  $\mathcal{L}$  dipendono dalla particolare trasformazione
- $\Delta U$  può essere ottenuto con mezzi termici, ad es. contatto con un corpo a  $T_2 > T_1$ , passaggio di calore  
 $\Delta U = Q$  (a livello microscopico)
- oppure trasformando energia meccanica, ad es. un blocco che scivola su un piano con attrito inizialmente con  $\frac{1}{2}mv^2$ , alla fine con  $v = 0$  (dopo s):  $\mathcal{L} = -F_a s = -\frac{1}{2}mv^2$ ,  
 $\Delta U = -\mathcal{L} = +\frac{1}{2}mv^2$  (da macroscopico a microscopico)  
[sia blocco che piano si scaldano]
- le trasformazioni devono essere quasi statiche (~equilibrio)

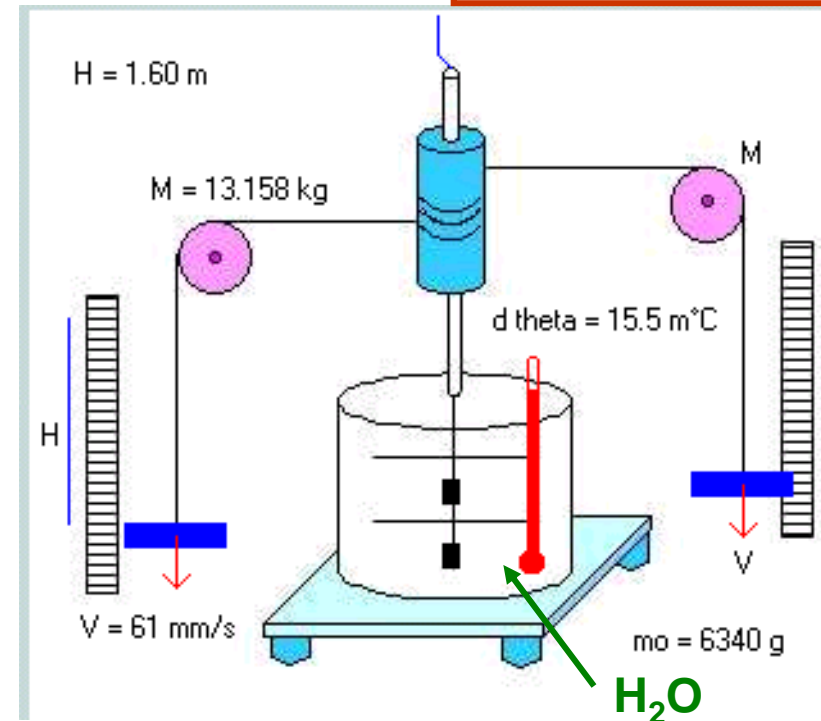




# Equivalente meccanico del calore

- esperimento di Joule (mulinello)
    - in una prima fase si fornisce una  $Q$  nota (ad es. fiamma) con  $\mathcal{L} = 0$
    - nella seconda il sistema è termicamente isolato e si fornisce  $\mathcal{L} = mgh$  ( $-\frac{1}{2}mv^2$ ) che va in attrito nell' $H_2O$
    - si fa in modo da avere lo stesso  $\Delta T$  ( $\Delta U$  uguale)
- **1 cal = 4.186 J** (equiv. meccanico della caloria)

(applicazione o anche) base del I principio

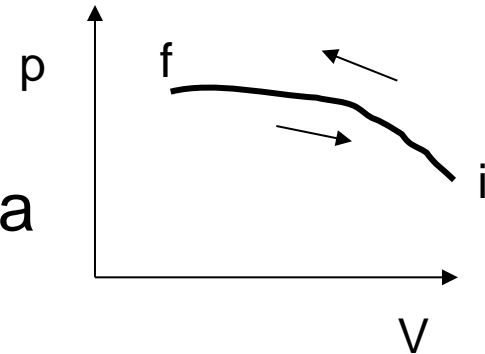


**NB** i  $\Delta T$  sono piuttosto piccoli, l'esperimento è molto difficile, oggi si usa invece una resistenza elettrica



# Trasformazioni reversibili e irreversibili

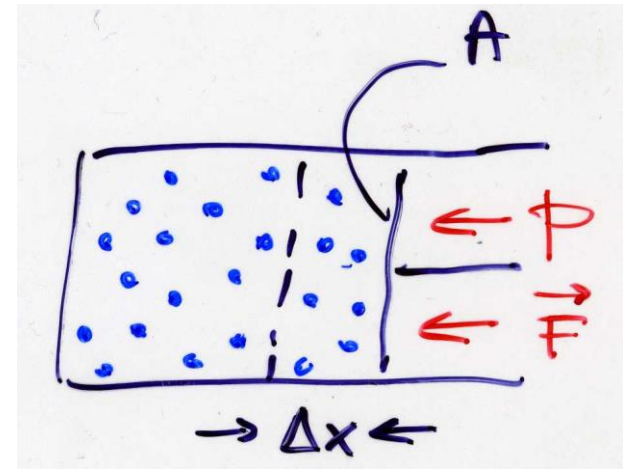
- per poter utilizzare il I principio si deve poter passare dall'equilibrio iniziale a quello finale attraverso una **successione di stati di equilibrio (quasi-statiche)**: ad es. per un gas solo gli stati di equilibrio sono rappresentabili su un diagramma  $(p, V)$ .
- **le trasformazioni quasi-statiche sono reversibili o invertibili**, le trasformazioni durante le quali ci si **allontana dall'equilibrio sono irreversibili** – in pratica le trasformazioni reali sono irrev. e le trasformazioni rever. sono avvicinabili solo al limite
- espansioni e compressioni del gas devono essere effettuate con estrema lentezza





# Lavoro termodinamico (di un gas)

- ad es. gas racchiuso in un cilindro con pistone mobile a tenuta, all'equilibrio le forze di  $p$  sono uguali e opposte sui due lati del pistone
- se si sposta il pistone (quasi senza alterare l'equilibrio), **il lavoro fatto dal gas** sarà +vo (-vo) per una espansione (compressione)

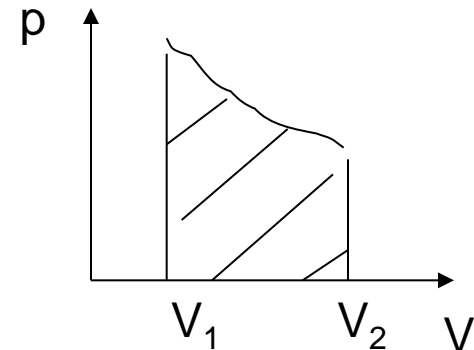


$$\Delta \mathcal{L} = F \Delta x = p A \Delta x = p \Delta V$$

e per una trasformazione finita

$$\mathcal{L} = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

(è l'area tratteggiata in figura)





# Calori molari dei gas e dei solidi

- applichiamo il I principio:  $Q = U_2 - U_1 + p\Delta V$

- gas,  $V = \text{cost}$

$$Q_V = nC_V(T_2 - T_1) = U_2 - U_1 + \underline{0} = \frac{3}{2} nR(T_2 - T_1) \quad \text{gas monoat.}$$

→  $C_V = \frac{3}{2} R$  (uso C senza <sub>m</sub> per non appesantire)

- gas,  $p = \text{cost}$

$$\begin{aligned} Q_p &= nC_p(T_2 - T_1) = U_2 - U_1 + p\Delta V \\ &= \frac{3}{2} nR(T_2 - T_1) + nR(T_2 - T_1) \end{aligned} \quad \text{gas monoat.}$$

[per un g.p. a  $p=\text{cost}$   $p\Delta V = nR\Delta T$ ]

→  $C_p = \frac{5}{2} R$

- solidi (6 g.d.l.),  $p = \text{cost}$ ,  $\Delta V \approx 0$  [finalmente si giustifica Dulong & Petit]

$$Q = nC(T_2 - T_1) = U_2 - U_1 + \underline{0} = 3nR(T_2 - T_1) \quad \rightarrow \quad C = 3R$$



## Calori molari dei gas (2)

- il rapporto  $C_p/C_V$  si indica con  $\gamma$ ; per un gas *monoatomico*

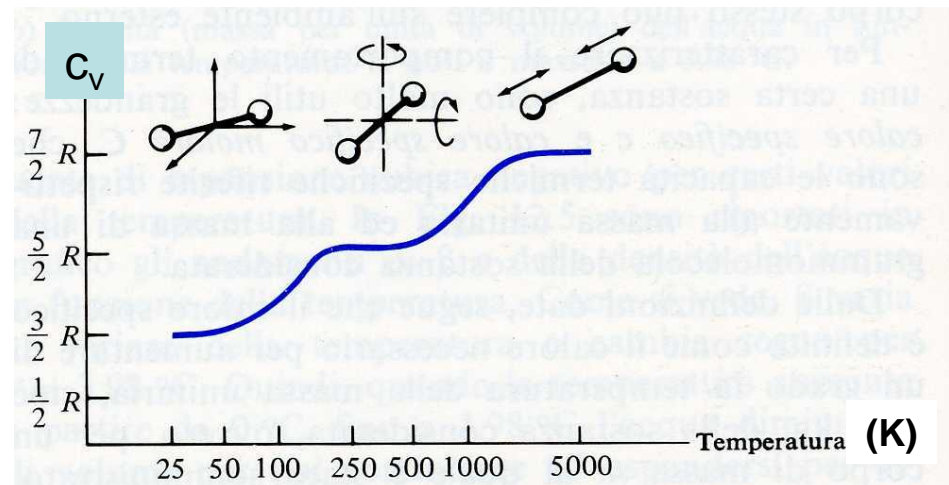
$$\gamma = C_p/C_V = 5/2R / (3/2)R = 5/3 = 1.67$$

- molecole *biatomiche* ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ): bisogna aggiungere 2 g.d.l. per la rotazione  $\perp$  all'asse della molecola

$$\Rightarrow C_V = 5/2 R ; \quad C_p = 7/2 R$$

$$\gamma = 7/5 = 1.4$$

in accordo con i dati  
a T non troppo grande,  
altrimenti ci sono le  
vibrazioni (altri 2 g.d.l.)





# Trasformazioni adiabatiche, (isocore, isobare,) isoterme, cicliche, libere

- **adiabatiche** : senza scambi di calore con l'esterno  
( $Q = 0 \longrightarrow \Delta U = - \mathcal{L}$ );
- **isocore** : senza cambiamenti di volume della sostanza  
( $\Delta V = 0 \longrightarrow \mathcal{L} = 0 \longrightarrow \Delta U = Q$ ); (già viste)
- **isobare** : senza cambiamenti di pressione sulla sostanza  
( $\mathcal{L} = p \Delta V \longrightarrow \Delta U = Q - p \Delta V$ ); (già viste)
- **isoterme** : a temperatura costante (dipende dalla sostanza, es. gas perfetto  $\longrightarrow \Delta U = 0 \longrightarrow Q = \mathcal{L}$ );
- **cicliche** : stato finale = stato iniziale:  $\Delta U = 0 \longrightarrow Q = \mathcal{L}$ ;
- **libere (espansione libera)**:  $p = 0$ ;  $Q = \mathcal{L} = 0 \longrightarrow \Delta U = 0$ .



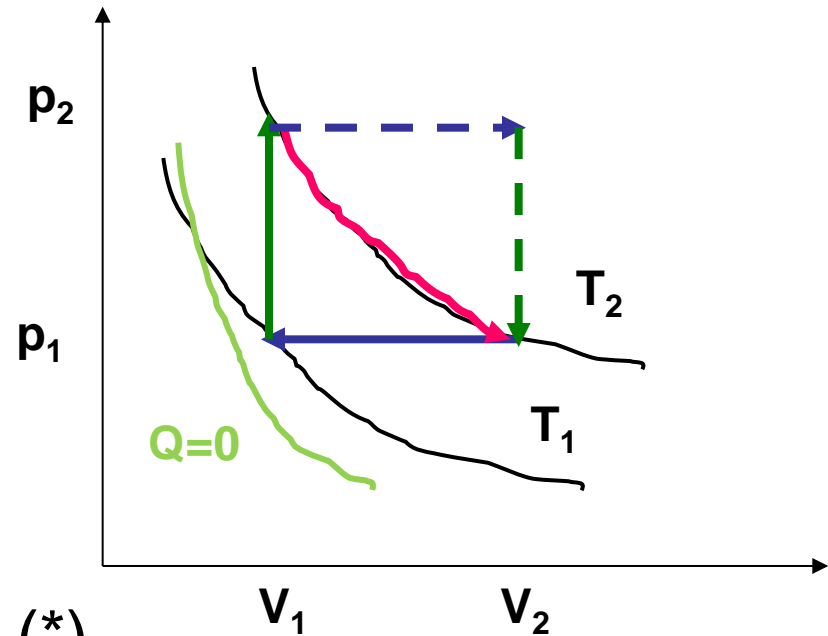
# Rappresentazione grafica delle trasformazioni

- **lavoro isoterma** del g.p.

$$\begin{aligned}\mathcal{L} &= \int_{V_1}^{V_2} p dV = \\ &= nRT \int_{V_1}^{V_2} dV/V = \\ &= nRT \ln(V_2/V_1) \\ &\text{(si usa } p = nRT/V, \\ &T = \text{cost)}\end{aligned}$$

- le **tr. adiabatiche** hanno una pendenza maggiore delle isoterme:  $pV^\gamma = \text{cost}$  (\*)

- un es. di **tr. ciclica**:  $p_1 V_1 \rightarrow p_2 V_1 \rightarrow p_1 V_2 \rightarrow p_1 V_1$  (isocora-isoterma-isobara); oppure  $p_1 V_1 \rightarrow p_2 V_1 \rightarrow p_2 V_2 \rightarrow p_1 V_2 \rightarrow p_1 V_1$   $\mathcal{L} = (p_1 - p_2)(V_2 - V_1)$  **area del ciclo, vero in generale**



(\*) si dimostra partendo da  $dU = nC_V dT = -pdV$ , usando  $p = nRT/V$ ,  $R/C_V = \gamma - 1$  etc.





# Transizione di fase e calori latenti

---

- fasi
  - gas (v)
  - liquido (l)
  - solido (s)
- transizioni di fase
  - vaporizzazione  $l \rightarrow v$  ( $\leftarrow$ )
  - fusione  $s \rightarrow l$  ( $\leftarrow$ )
  - sublimazione  $s \rightarrow v$  ( $\leftarrow$ )
- calore latente, energia necessaria a passare da uno stato più ordinato ad uno meno ordinato ( $\rightarrow$ ), si riottiene nel processo inverso ( $\leftarrow$ )
  - $l_{v,f,s}$  (J/kg)
  - $L_{v,f,s}$  (J/mole)



## Transizioni di fase e calori latenti (2)

- es.  $l \rightarrow v$  : 1 g  $H_2O$  liq.  $\rightarrow$  1 g  $H_2O$  vapore

- $p_0 = 1 \text{ atm}$ ,  $\theta = 100 \text{ }^\circ\text{C}$

- $V_l = 1 \text{ cm}^3$  mentre  $V_v = 1673 \text{ cm}^3$

- $\rightarrow \Delta V = 1672 \text{ cm}^3$

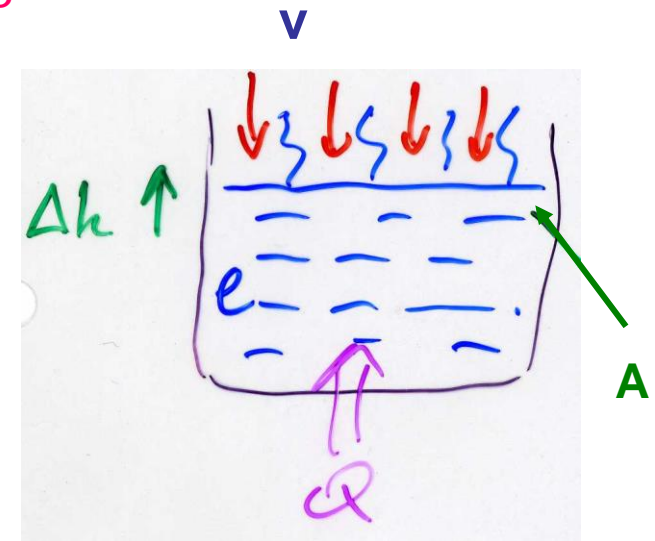
- valutiamo il lavoro fatto dal gas per espandersi contro le forze di pressione

$$\mathcal{L} = F\Delta h = p_0 A \Delta h = p_0 \Delta V =$$
$$\sim 1.013 \cdot 10^5 \cdot 1.67 \cdot 10^{-3} = 169 \text{ J}$$

- invece occorrono  $l_v = 2256 \text{ J}$ , riferendosi a 1 g, in generale

$$(m)l_v = \mathcal{L} + U_2 - U_1$$


- $l_v$  va parte in lavoro, parte in en. interna (nuova fase)





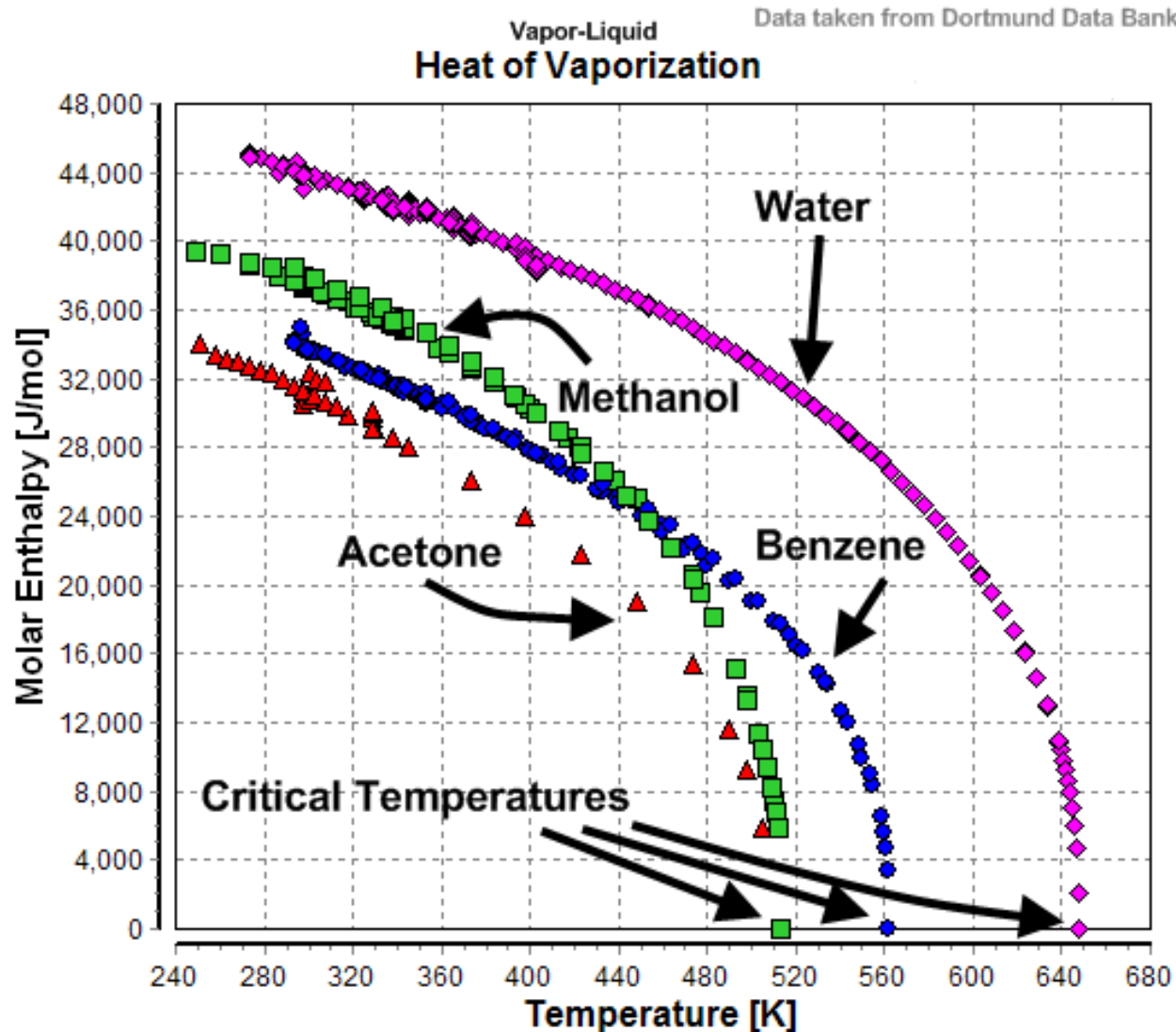
# Calori latenti, esempi

---

- es. termoregolazione di animali a sangue caldo
  - $l_v$  dipende da  $\theta$
  - in generale fra 0 e 100 °C per l'acqua si ha appross.  
 $l_v \sim 2539 - 2.909 \theta$  (J/g)  
 $l_v(37^\circ\text{C}) = 2430$  J/g
  - sudando si disperde calore, il sudore evapora  $\rightarrow$  il corpo diminuisce la sua temp.
- es.  $s \rightarrow l$  : fusione del ghiaccio a 0 °C
  - $l_f = 335$  J/g
  - $\rho_s < \rho_l$  ( $\rho_s = 0.92 \rho_l$ )
  -  se  $p$  cresce, siccome questa volta  $\mathcal{L}$  è negativo la fusione è favorita



# Calore molare di vapor. dell'acqua vs $T(^*)$

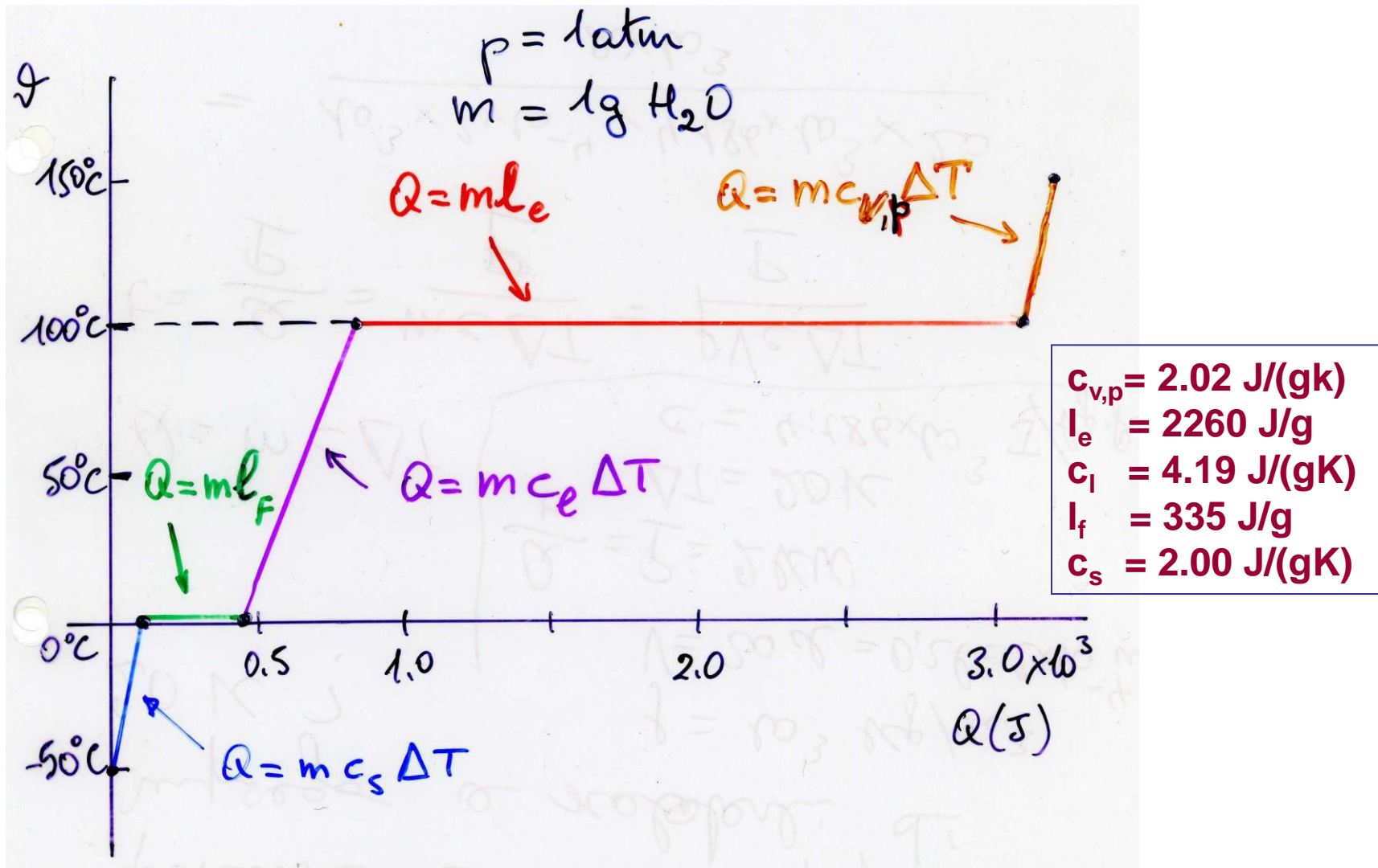


(\*) facoltativo

fln apr 16



Da  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ghiaccio, a  $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , vapore (\*)



(\*) facoltativo

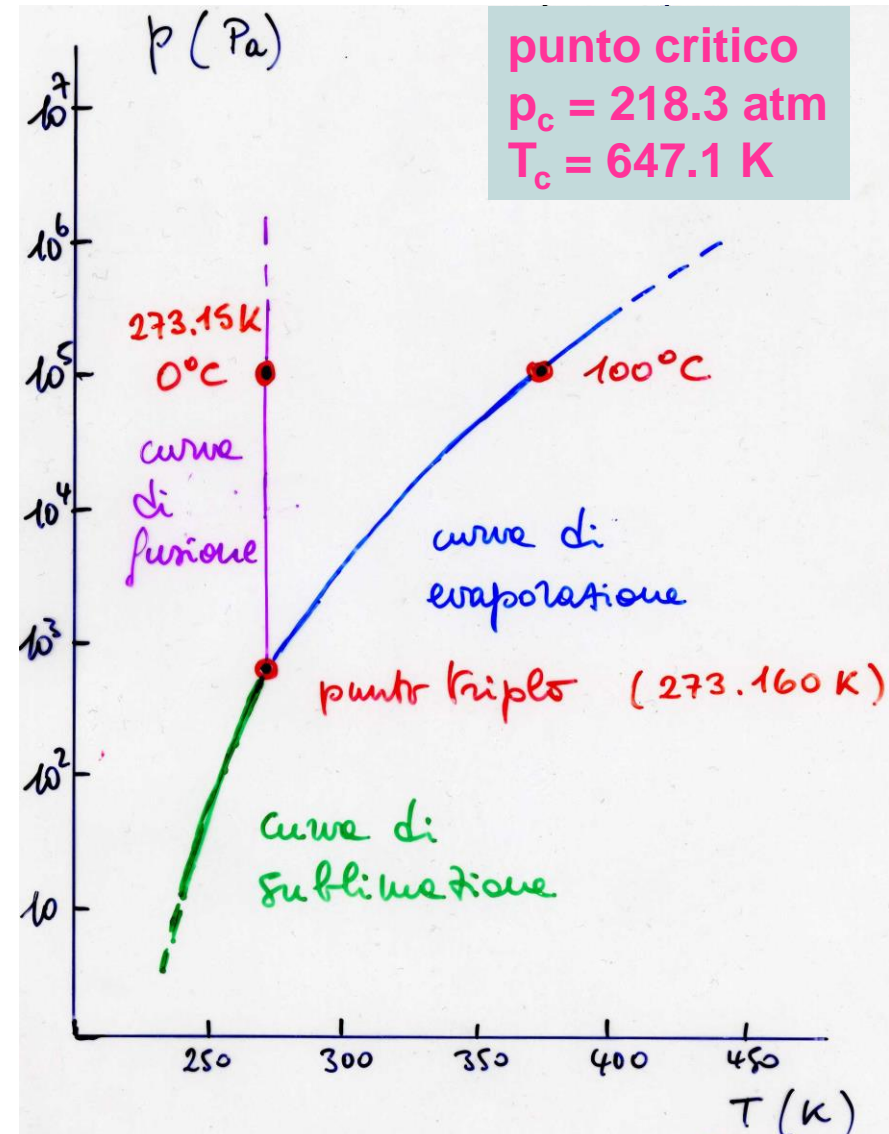
fln apr 16

52



# Diagramma di fase e proprietà dell'acqua

- $p_0 = 1 \text{ atm}$ : acqua liquida per  $(0-100)^\circ\text{C}$ ; punto triplo:  $\theta_T = 0.010^\circ\text{C}$ ,  $p_T = 0.00603 \text{ atm}$
- nell'acqua liq. è importante il legame idrogeno  $\rightarrow$  formazione di catene polimeriche, ordine relativo, densità  $< \rho_{\text{monomero}}$
- se  $T \uparrow$ : 1) si spaccano le catene,  $\rho \uparrow$  2) aumenta l'agitazione termica e la  $d$  fra monomeri,  $\rho \downarrow \rightarrow \rho \text{ max @ } 4^\circ\text{C}$
- la presenza di aggregati (da rompere) giustifica l'alto cal. spec. e l'alto  $l_v$







# Trasmissione del calore, conduzione



- nei solidi il calore si trasmette per conduzione: se abbiamo due termostati,  $T_1 < T_2$ , separati da un corpo conduttore isolato lateralmente di spessore  $\Delta x$  e di area trasversa  $A$ , si ha la legge di Fourier\*

$$H = Q/t = -KA\Delta T/\Delta x$$

dove il segno  $-$  indica che  $Q$  fluisce nel verso opposto al gradiente di temperatura  $\Delta T/\Delta x$

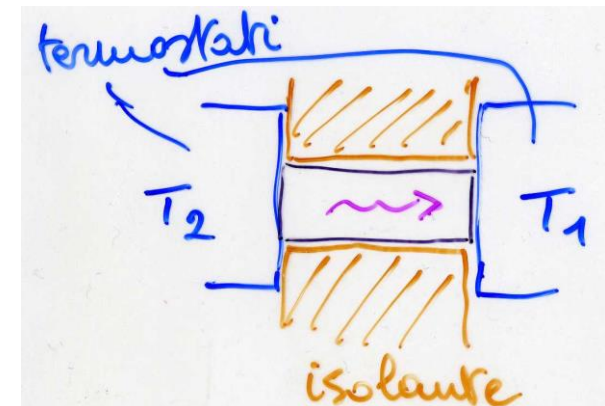
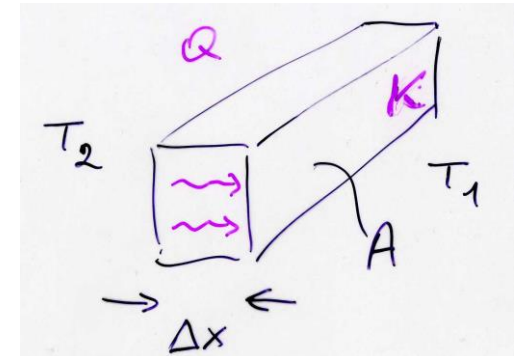
- $K$  ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) conducibilità termica dipende dal materiale ad es.

Ag            418  $\text{W}/(\text{mK})$

vetro            1.0    “

aria a 0 °C    0.024    “

\* cfr legge di Fick, di Poiseuille

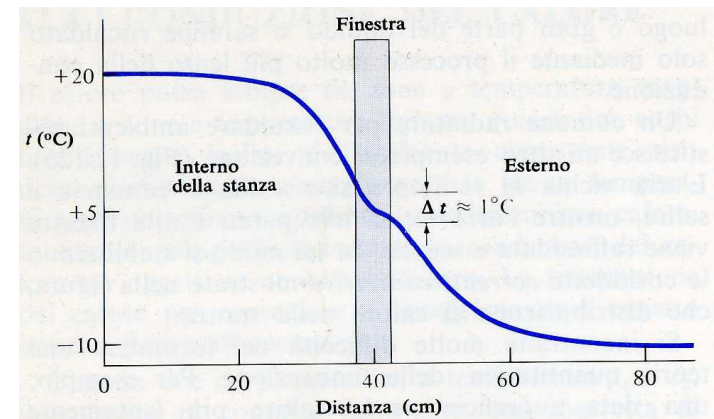






# Convezione, cenno; isolamento

- nei fluidi, se si hanno differenze di densità, si creano moti convettivi, il flusso di calore dipende ancora dalla diff. di temp. e dall'area  $A$  interessata
- finestra: se si calcola il flusso di calore tenendo conto solo del vetro si ottengono stime sbagliate, bisogna tener conto degli strati di aria da una parte e dall'altra (l'aria è un buon isolante)
- altri metodi di isolamento
  - polistirolo  $K = 0.04 \text{ W}/(\text{mK})$
  - doppi vetri
  - piumino
  - (il vuoto è ancora meglio,  $K = 0$  !)





# Irraggiamento

- l'irraggiamento agisce anche attraverso il vuoto
- $\forall$  corpo emette onde e.m. (alla sua temp. ass. T)
- a temp. ambiente l'emissione avviene nell'IR fra 1 e 100  $\mu\text{m}$  di lunghezza d'onda (visori a IR)
- il sole, temp. superficiale  $\sim 6000$  K, emette nel visibile (fra 0.4 e 0.8  $\mu\text{m}$ ) con un massimo a  $\sim 0.5$   $\mu\text{m}$
- la legge di Wien dà la lunghezza d'onda di picco

$$\lambda_{\text{max}}(\text{mm}) = 2.897/T(\text{K})$$

- la potenza emessa è (legge di Stefan-Boltzmann)

$$\mathcal{P} = eA\sigma T^4$$

dove  $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2\text{K}^4)$  e A è l'area emittente

**NB T assoluta in K**



## Irraggiamento (2)

- $0 < e < 1$  emissività, uguale ad 1 per un corpo nero, ad es una cavità (che assorbe tutte le radiazioni, alla temp. T)

- il flusso di calore fra due corpi a  $T_1$  e  $T_2$  è

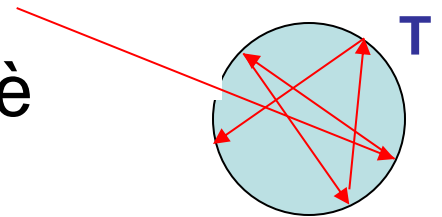
$$H = Q/t = A\sigma e(T_2^4 - T_1^4)$$

- sensibilità dell'irraggiamento

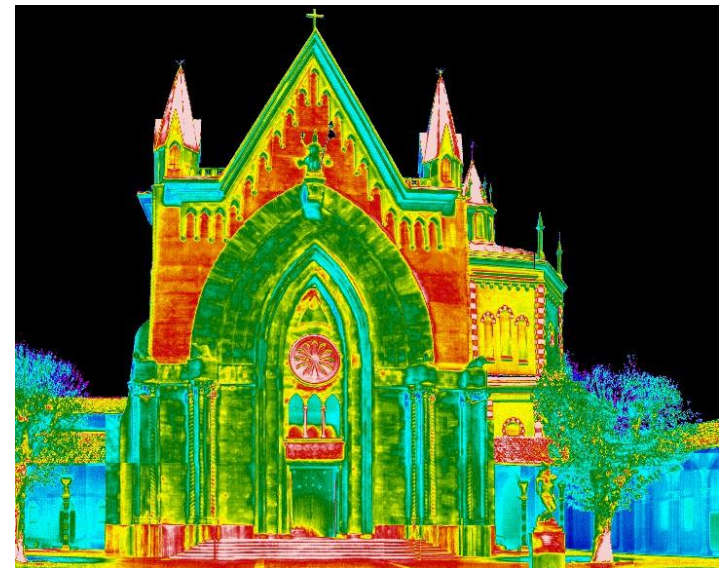
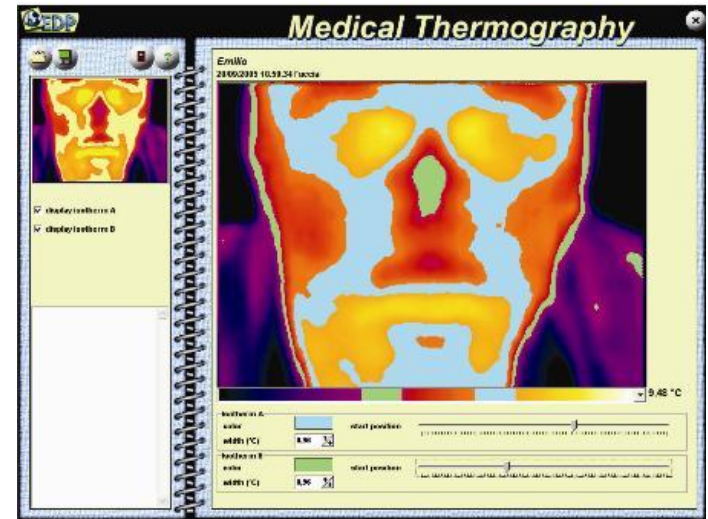
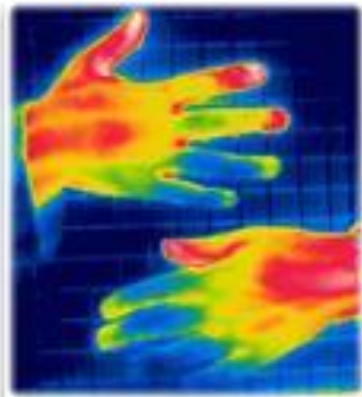
$$\Delta H/H = 4\Delta T/T$$

a 300 K un  $\Delta T = 1$  K  $\rightarrow \Delta H/H \sim 1.3\%$

- applicazioni: teletermografia non invasiva nell'IR



- applicazioni (non invasive)
  - processi infiammatori
  - effetti dei farmaci
  - tumori
  - medicina sportiva
  - processi artritici
  - conservazione beni culturali
  - ...





# Il principio della termodinamica

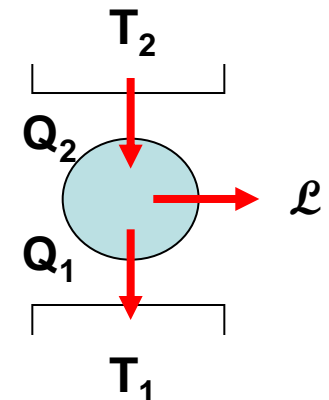
---

- ci sono processi **spontanei** (che avvengono in un solo senso, quello che va verso l'equilibrio, microscopicam. verso la massima probabilità)
  - Q passa naturalmente da  $T_2 > T_1$  a  $T_1$
  - un gas che si espande nel vuoto tende ad occupare tutto il volume disponibile
  - in presenza di attrito l'en. meccanica si trasforma in en. interna microscopica
  - una goccia d'inchiostro diffonde in un bicchiere di H<sub>2</sub>Oil loro contrario non avviene mai (pur non violando il I principio)
- altri processi sono **impossibili** (pur non violando il I principio): ad es. **la trasformazione integrale in ciclo di calore in lavoro**



# Il principio termodinamica, macchine termiche

- enunciato del **II principio** di **Kelvin-Planck**: non si può realizzare una macchina che, **lavorando in ciclo**, trasformi in en. meccanica il calore scambiato con un'unico ambiente (ci vuole anche il serbatoio freddo in cui scaricare la parte di calore non utilizzata)
- una macchina termica è ciclica ( $\Delta U=0$ ) ed usa ad es. un gas con due sorgenti,  $T_2 > T_1$  (diesel, ciclo di Otto ...)
- $\mathcal{L} = Q_2 - Q_1$  (dal I princ.)
- si definisce rendimento (o efficienza)  
 $e = \mathcal{L}/Q_2 = (Q_2 - Q_1)/Q_2 = 1 - Q_1/Q_2$   
(la def. è generale, valida per altri tipi di motore ad es. elettrico, o per altri tipi di processi)





# Macchine termiche, rendimento massimo

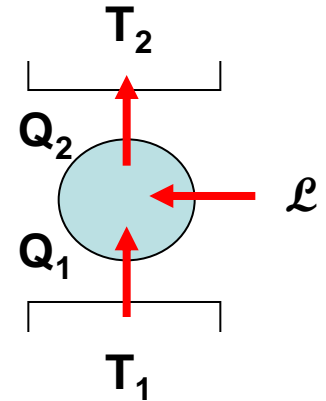
- **NB** una macchina termica implica un processo ciclico: per es. con l'isoterma di un g.p.,  $\Delta U = 0$ ,  $\mathcal{L} = Q$  integralmente,  $e = 1$ , ma  $(p_2, V_2) \neq (p_1, V_1)$
  - per definizione  $0 \leq e \leq 1$ , in pratica ed in teoria,  $e < 1$ , ad es.  $0.30 = 30\%$
  - rendimento max teorico:  $\forall$  macchina termica rev. che operi alle stesse T (teorema di Carnot) – dipende solo dalle T dei termostati
  - per dimostrarlo si usa il ciclo di Carnot di un g.p. (espans. isot., expans. adiab., compress. isot., compress. adiab.)
  - $e_c = 1 - Q_1/Q_2 = 1 - T_1/T_2$  (si può dimostrare)
- ➔  $e_{\max} = e_c = 1 - T_1/T_2$        $e_{\text{reale}} < 1 - T_1/T_2$





## Ancora sul II principio della termodinamica

- enunciato di **Clausius**: non è possibile costruire una *macchina refrigerante* che, *in ciclo*, trasferisca calore da un corpo freddo ad un c. caldo come unico risultato
- $\mathcal{L} = Q_2 - Q_1$  (dal I princ.)
- si defin. coefficiente di effetto frigorifero  
 $\varepsilon = Q_1 / \mathcal{L}$
- si può dimostrare che i due enunciati sono equivalenti: ad es. **se è violato quello di Clausius**,  $Q_1$  può ripassare senza spesa da  $T_1$  a  $T_2$  ed una macchina di Kelvin-P. può trasformare  $Q_2 - Q_1$  integralmente in lavoro meccanico(\*); viceversa se è violato Kelvin-P. si può costruire un frigo che trasferisce integralmente  $Q_1$  da  $T_1$  a  $T_2$  violando Clausius



(\*) in ultima analisi senza cedere  $Q_1$  a  $T_1$



# L'entropia

- I principio: **U en. interna**, funz. di stato (proprietà microscopica)
- Il principio: **S entropia** (Clausius: dal greco  $\epsilon\nu$ , "dentro", e da  $\tau\rho\omicron\pi\eta$ , "cambiamento"), altra funz. di stato (legata allo stato microscopico del sistema, ad es. si può dimostrare che  $S = k_B \ln W$ ,  $W$  n.o configurazioni microscopiche dello stato macroscopico, , vedi p. 4,  $\sim$  inverso della probabilità termodinamica)

- def. macroscopica di S

$$e_{\text{rev}} = 1 - Q_1/Q_2 = 1 - T_1/T_2 \quad \Longrightarrow \quad Q_1/Q_2 = T_1/T_2$$

$$\Longrightarrow Q_1/T_1 - Q_2/T_2 = 0$$

la somma delle Q scambiate divise per le T dello scambio è = 0  
per una macch.term. rev.  $\Longrightarrow \Delta S = 0$

- generica trasf. reversibile:  $dS = dQ/T$      $\Delta S = \int_1^2 dQ/T$   
(unità SI di S: J/K)



## Entropia (2)

---

- es. di calcolo (facile) di variaz. di entropia di un sist.
  - vaporizzazione: 9 g di H<sub>2</sub>O a 100 °C  
 $\Delta S = \Delta Q/T = 2256 \text{ J/g} \times 9 \text{ g}/373.15 \text{ K} = 54.4 \text{ J/K}$   
positiva
  - liquefazione: 9 g di H<sub>2</sub>O a 0 °C  
 $\Delta S = \Delta Q/T = 334 \text{ J/g} \times 9 \text{ g}/273.15 \text{ K} = 11.0 \text{ J/K}$   
positiva
  - ovviamente, nei processi inversi, il  $\Delta S$  è negativo
- In generale si usa I principio (e per i g.p.  $pV=nRT$ ) (\*)
  - $\Delta S = \Delta Q/T = \Delta U/T + \Delta \mathcal{L}/T$   
es. trasfor. a V cost.  $\Delta S = nC_V \Delta T/T$ ;  $S_2 - S_1 = nC_V \ln(T_2/T_1)$



## L'entropia (3) (\*)

- processo ciclico rev.  $\Delta S = 0$      $\oint dQ/T = 0$
- processo invertibile non ciclico:  $\Delta S = +va, -va, 0$ 
  - expans. isoterma     $S \uparrow$      $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) > 0$
  - compress. isoterma     $S \downarrow$      $\Delta S = nR \ln(V_1/V_2) < 0$
  - adiab. rev.  $Q = 0$ ,  $\Delta S = 0$ , isoentropica
- processo irrevers. non ciclico (NB: **S grandez. di stato**)
  - **expans. libera isolata del g.p**  $p_1, V_1 \rightarrow p_2, V_2$ ,  $\mathcal{L} = 0$ ,  $Q = 0$   
→  $\Delta U = 0$ ,  $T = \text{cost}$ , si usa isot. invert. equivalente  
 **$\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) > 0$**
- **processi spontanei**, ad es. espansione libera isolata del g.p., **altro enunciato:**  
 **$S(\text{universo} = \text{sistema} + \text{ambiente})$  cresce sempre**



# Fine della termodinamica