

TERMODINAMICA

10-1 (1)

Limiti (pratici) della meccanica newtoniana nella descrizione di sistemi arbitrariamente complessi:

- x conoscenza dello stato meccanico richiede $6N$ variabili (3 posizioni + 3 velocità) per un sistema a N punti materiali

- x descrizione meccanica per corpi estesi possibile per C. Rignolo (^{struttura interna irreducibile} riducibile a 6 gradi di libertà) e a casi particolari (onchi meccanici)

Descrizione alternativa:

- x Meccanica statistica: proprietà medie di granlette microscopiche

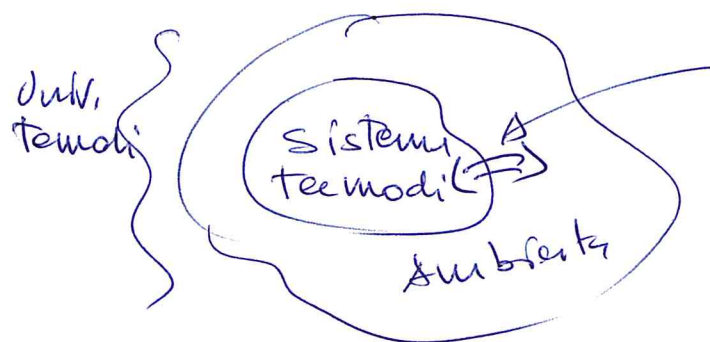
- x Termodinamica: granlette macroscopiche ad hoc che caratterizzano lo stato fisico chimico di un "sistema"

La descrizione termodinamica è semplice e efficace. Interpretazione fisica delle granlette macroscopiche riconducibile a somme o medie di proprietà microscopiche. ← Approcci complementari

Oggetto di studio delle Termodinamica

(2)

* Sistemi Termodinamici e trasformazioni



Sist. = Portone di spazio
- delimitata da
superf. (reale o ideale)
- di comp. definita
- che interagisce con
ambiente.

"Interazione":

- Scambi di energia o materia
- L'ambiente contribuisce a definire
 - x caratteristiche del sistema
 - x evoluzione

x Sistemi aperti (Es. pentola in ebollizione)
materia + ~~interazioni~~ $\Leftrightarrow$ calore + lavoro

x Sistemi chiusi Es. recipiente ermetico
no scambi materia ma deformabile o con interazioni
interazioni con l'esterno

x Sistemi isolati : nessun scambio

Descrizione sistema $\Rightarrow$ COORDINATE TERMODINAMICHE
o VARIABILI "

- Grandezze macroscopiche, proprietà misurabili
di un sistema che lo caratterizzano in modo
completo

• Variabili estensive $\rightarrow$ proprietà globali
 $E, Vol, Massa, \dots$
Additive

• Variabili intensive $\rightarrow$ proprietà locali
 $p, T, \rho, \text{concentrazioni}$
 (ma in condizioni di equil. sono globali)
 non sono additive

Es. $\phi_{tot} \neq \sum \phi_{locali}$

STATO TERMODINAMICO : l'insieme dei valori delle variabili termodinamiche (sufficienti) definisce lo stato termodinamico di un sistema:

$$\{X_1, Y_1, Z_1, \dots\}$$

$$\{X_2, Y_2, Z_2, \dots\}$$

• Numero di variabili ~~necessarie~~ ^{sufficienti} (minime) dipende dal sistema ($N = C + 2 - F \leftarrow$ Gibbs)

• Stato termodinamico $\neq$ stato meccanico
 $\times$ non conosco $\vec{x}$ e $\vec{v}$ di tutti i pti

$\times$ NON COMPARE ESPLICITAMENTE IL TEMPO

• Le variabili termodinamiche sono orek per descrivere
 $\times$ stati di equilibrio
 $\times$ evoluzione del sistema (trasformazioni)

STATI DI EQUILIBRIO

(4)

N° min. di variabili = variabili di stato

$\{x_1, y_1, z_1, \dots\}$ non evolvono nel tempo
e sono legati da una ~~equazione~~ relazione vincolare
che esprime la condizione di equilibrio detta
eq. di stato $f(x_1, y_1, z_1, \dots) = 0$

Per i sistemi più semplici, di cui sopra, ci
occupiamo, ~~variabili~~ (sistemi ipostatici)

x 1 sola componente

x 1 sola forza

$\Rightarrow p, V, T \rightarrow f(p, V, T) = 0$ 2 variab. indip.

La condizione di eq. può essere espressa rispetto
ad una ~~variabile~~ :

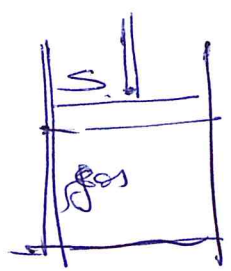
$$p = p(T, V) ; T = T(p, V) ; V = V(p, T)$$

TRASFORMAZIONE TERMODINAMICA

Evolutione di un sistema tra due stati di equil.
o per processo spontaneo (?) o per interazione
con l'ambiente

Es. Scambio di lavoro da espansione.

Sia $p = \text{costante}$ per una espansione dV infinitesimale.
 Assumiamo geom. semplice: pistone.



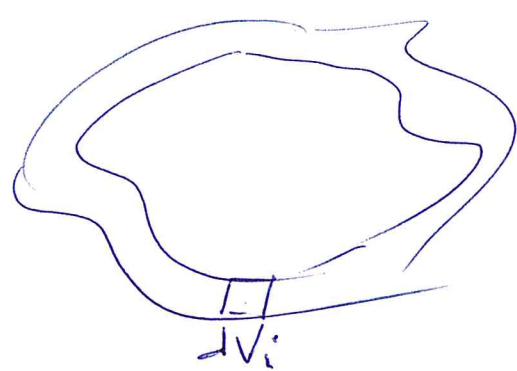
$$p = \frac{|\vec{F} \cdot \vec{n}|}{S}$$

$P \approx P_{\text{ext}}$
 secondo la normale
 alla superficie limite

$$dL = \vec{F} \cdot d\vec{s} = p S dl = p dV$$

Per un volume generico:

Nota $p_i \approx p_{\text{ext}}$ in fase di equilibrio



$$\begin{aligned} dL_i &= p dV_i \\ dL &= \sum_i p dV_i = \\ &= p \sum_i dV_i = p dV \end{aligned}$$

~~Se p cambia durante~~
 Trasformazioni finite $\rightarrow$ integrale

Es. Equilibrio termodinamico richiede eq. meccanico

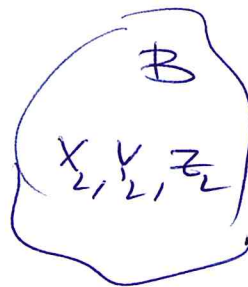
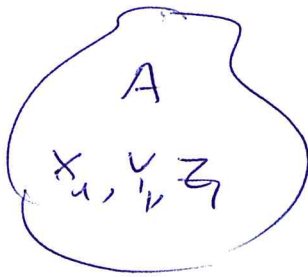
Se $p_i \neq p_{\text{ext}} \rightarrow$ espansione/compressione
 all'equilibrio $p_i = p_{\text{ext}}$ e all'interno
 si avranno pressioni secondo le leggi
 dell'idrostatica ($p = p_0 + \rho g h$ o $p \approx \text{cost}$ per
 gas ideali $p = p_{\text{ext}}$)

(6)

Eq. termodinamico $\Rightarrow$ Eq. chimico data
composizione definita
 (assumeremo sempre il caso)

$\Rightarrow$ Eq. termico ~~data~~

Definiamo l'equilibrio termico in base alle seguenti osservazioni sperimentali:



$$\{x_1, y_1, z_1\} \neq \{x_2, y_2, z_2\}$$

Poniamo due sistemi ~~non in eq.~~ in due diversi stati termodinamici a contatto tramite una parete:

- NO INTERAZIONE CHIMICA
- NO INTERAZIONE MECCANICA (macroscopica)

Non mischiamo lavoro meccanico

$\rightarrow$ Evoluzione dei sistemi dipende dalla parete

1) ADIABATICHE: i sistemi permangono nel proprio stato indefinitamente (so rec di tempi di molto interesse) $\rightarrow$ non c'è interazione

2) DIATERMICHE: I sistemi evolvono verso un nuovo stato di equilibrio (che è realtà quando smettono di evolvere)

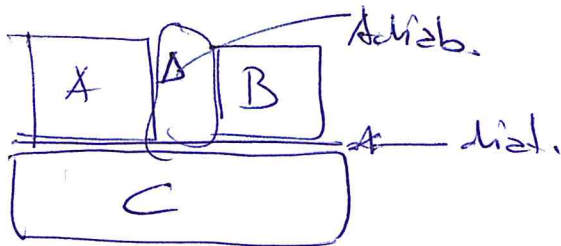
→ le parti compiono un'interazione non-necessaria detta interazione termica o scambio di calore

Lo stato di equilibrio raggiunto è DEFINITO equilibrio termico

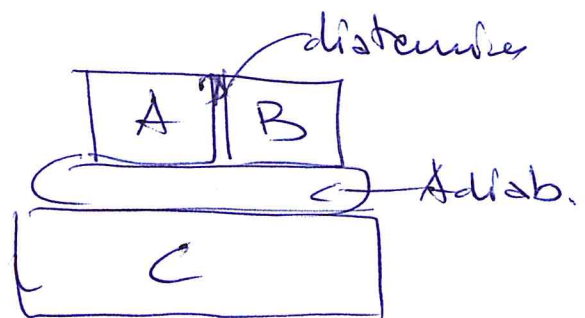
no) E_p . termodin. $\left\{ \begin{array}{l} E_p. \text{ meccanico} \\ E_p. \text{ chimico} \\ E_p. \text{ termico} \end{array} \right.$

generalizzazione ^{concetto} E_p . termico: non c'è necessariamente a contatto due sistemi per verificare l'equilibrio: PRINCIPIO ZERO DELLA TD

x Due sistemi A e B in equilibrio termico con C sono in equilibrio termico tra di essi



(1)



(2)

A e B in (2) non evolvono → evidenza del principio zero

Procedimento per la def: di Temperature

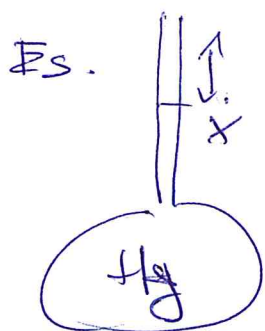
- x Grandezza scalare che caratterizza tutti i sistemi termodinamici in equilibrio
- x Due sistemi sono in equilibrio termico se hanno la stessa temp.
- x Per proprietà "transitiva" possiamo usare un termometro (corpo C) per misurare la temperatura

Misura della temp. e scale di temp.

Relazione tra T e proprietà misurabili: (~~caratteristica~~)

<u>Sostanza termometrica</u>	<u>Caratteristica termometrica (X)</u>
Volume del corpo	
Solidi / liquidi	Volume
conduttori	R
gas	p a V o T
termocoppie	ϵ em

Funzione termometrica $\vartheta = \vartheta(X)$, per semplicità funzione potremo assumere una relazione lineare $T_{\vartheta} = aX + b$ def: di temp per la scala termometrica X



$$T = aX + b$$

servono 2 punti fissi per def.
a e b -

Scale Celsius ~~Propri~~

T (H_2O fusiata p-1 atm) $\rightarrow 0^\circ C$

T (11 assoluta 1 atm) $\rightarrow 100^\circ C$

$\rightarrow$ Scelta Fahrenheit (no)

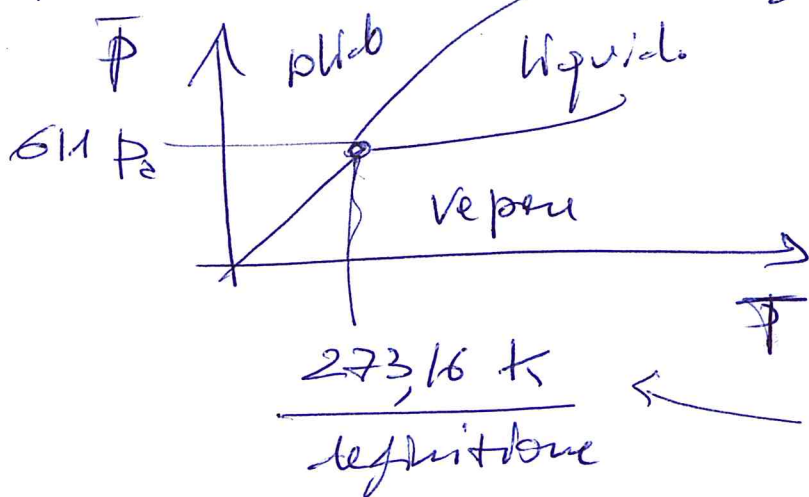
$\rightarrow$ Scale Kelvin (SI) -

$$T = aX$$

$\Rightarrow T=0$ equivale a

$T=0$ ~~proprietà~~ ~~proprietà~~ in
proprietà termodinamica
nulla $\Rightarrow T \geq 0$

punto fisso:



H_2O acqua fissi

giustificato dalle prop-
rietà perfette

Per una ~~temp~~ temp diff.

(19)

$$T_{PT} = a \frac{X_{PT}}{X_{PT}} = 273,16 \text{ K}$$

↳ caratteristica termometrica

* Con q.s. definizione $a = \frac{273,16 \text{ K}}{X_{PT}}$ con X_{PT} che può essere
lunghezza
- resistenza

* Per un'altra temperatura si pone a
contatto termico e si misura X , definendo

$$T = a X = 273,16 \frac{X}{X_{PT}} (\text{K})$$

— Per costruzione T è in relazione lineare con X .
Q.s. è una scelta arbitraria, ma non necessaria

— L'unità K coincide con l'unità Celsius
cioè conviene di aver scelto $T_{PT} = 273,16 \text{ K}$

TEMP. CON DIVERSE SOSTANZE TERMOMETRICHE

$$\begin{aligned} T &= a X'_{PT} = 273,16 \text{ K} \\ T &= a X_{PT} = 273,16 \text{ K} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} T &= a X'_{PT} = 273,16 \text{ K} \\ T &= a X_{PT} = 273,16 \text{ K} \end{aligned}} \right\} \text{due diff. sostanze}$$

T_{punto} def. (es. H_2O in ebollizione)

$$T'_{punto} = 273,16 \text{ K} \frac{X'}{X_{PT}}, \text{ ecc.}$$

Per in generale $T'_{pe} \neq T_{punto}$

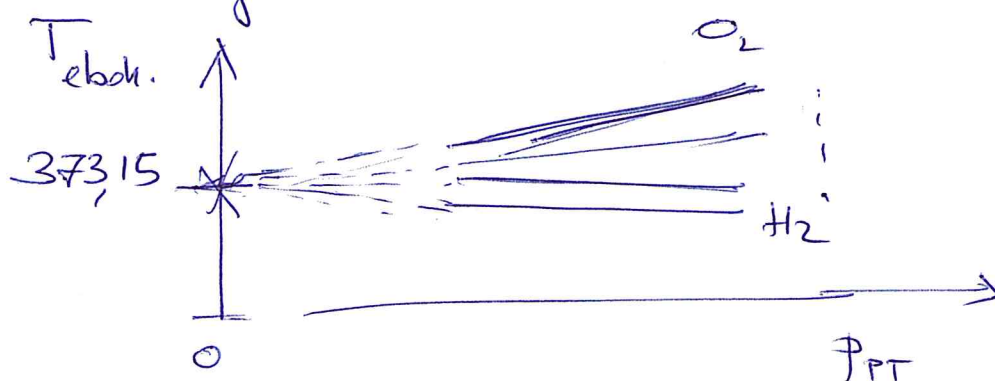
→ Diff. addirittura di decine di $^{\circ}\text{C}$
 inconvenienti inaccettabili per misure
 scientifiche

Termometro a "gas perfetto" ← termometro campione

* ~~le~~ termometri che usano la p di un
 gas a V costante danno risposte
 abbastanza simili al comportamento del gas

$$T = T_{PT} \cdot \frac{P}{P_{PT}} = 273,16 \frac{P}{P_{PT}}$$

Si osserva inoltre che la diff. di risposte
 diminuisce ~~all~~ al diminuire della pressione
 del gas.



nel

$$T \rightarrow \lim_{P_{PT} \rightarrow 0} \left(273,16 \frac{P}{P_{PT}} \right) \text{ K}$$

Molti punti
 lim e molte
 altre term
 di riferimento

→ c'è un limite ideale, ovviamente non
 è realizzabile praticamente a $P_{PT} = 0$
 non si avrebbero pressioni variabili
 x nella pratica non è necessario
 andare a $P_{PT} = 0$ →
 x è suff. misurare un ~~più~~ ^{certo} intervallo e

Difficoltà ^{astrazione} concettuali SUPERATE CON SCALA TERM.