

Termodinamica

- La termodinamica si occupa di studiare i fenomeni per i quali la temperatura gioca un ruolo fondamentale
- In termodinamica si considerano le interazioni di un sistema con l'ambiente circostante
- La termodinamica si occupa di studiare cosa avviene all'interno di un sistema

Descrizione macro e microscopica

- Per studiare il comportamento di un sistema termodinamico dobbiamo imparare a descriverlo sia da un punto di vista macroscopico sia da un punto di vista microscopico

Descrizione macroscopica

- Basato su grandezze, coordinate termodinamiche, che descrivono il sistema nel suo insieme
- Non viene fatta alcuna ipotesi sulla struttura interna del sistema
- Generalmente sono in numero limitato
- Sono suggerite dai nostri sensi
- Sono misurabili direttamente
- Per esempio: sistema costituito dal gas contenuto nel cilindro di un motore
 - Il volume occupato
 - La pressione esercitata sulle pareti
 - La temperatura
 - La composizione

Descrizione microscopica

- Parte da un'ipotesi della struttura della materia (gas costituito da molecole)
- Si descrive il comportamento di ciascuna molecola (posizione, velocità, energia cinetica, quantità di moto, ecc.)
- È necessario un numero molto grande di grandezze per descrivere il comportamento del sistema
- Le grandezze necessarie per descrivere il sistema non hanno niente a che vedere con le nostre percezioni sensoriali e sono difficili da misurare direttamente

I sistemi termodinamici

- Qualunque oggetto in natura può costituire un sistema termodinamico
- Le coordinate termodinamiche per descrivere lo stato del sistema dipendono dal sistema stesso (ad es.: pressione, volume, temperatura)
- In molti casi sono sufficienti due sole coordinate termodinamiche per descrivere lo stato di un sistema (ad es.: pressione-volume o temperatura-volume, ecc.)
- Faremo riferimento a sistemi termodinamici descrivibili con due sole coordinate
- La temperatura gioca un ruolo fondamentale: è necessaria una definizione operativa

Equilibrio termico

- Un sistema termodinamico si trova in uno stato di equilibrio caratterizzato da ben determinati valori delle coordinate X e Y che non cambiano fino a che non cambiano le condizioni esterne
- Quando le condizioni esterne cambiano, anche lo stato del sistema, e quindi le sue coordinate termodinamiche, possono cambiare
- Il comportamento di un sistema termodinamico dipende dal tipo di interazione che può avere con l'ambiente esterno

Interazioni sistema-ambiente esterno

- Le interazioni dipendono dal tipo di pareti che separano il sistema dall'ambiente esterno
- Adiabatiche: le coordinate termodinamiche del sistema non cambiano al cambiare delle condizioni esterne
- Conduttrici: le coordinate termodinamiche del sistema variano ma il sistema raggiunge un nuovo stato caratterizzato da nuove coordinate termodinamiche (si raggiunge un nuovo stato di equilibrio termico)

Principio zero della termodinamica

- Due sistemi in equilibrio termico con un terzo sistema, sono in equilibrio termico tra loro
- Questo principio è la base della misura della temperatura
 - se il sistema A è in equilibrio termico con un determinato stato del sistema C (termometro)
 - se il sistema B è in equilibrio termico con lo stesso stato del sistema C (termometro)
 - allora i due corpi A e B hanno la stessa temperatura

Temperatura: definizione operativa

- Si fa riferimento a sistemi termodinamici per i quali, mantenendo fissa una delle due coordinate termodinamiche, l'altra varia con la temperatura
 - Per esempio è noto che a pressione costante, i corpi si dilatano: un termometro molto classico è costituito da una certa quantità di mercurio che si espande all'interno di un capillare, la lunghezza del mercurio nel capillare è legata alla temperatura
 - La pressione di una certa quantità di gas contenuta in un volume costante dipende dalla temperatura

Dilatazione termica nei liquidi

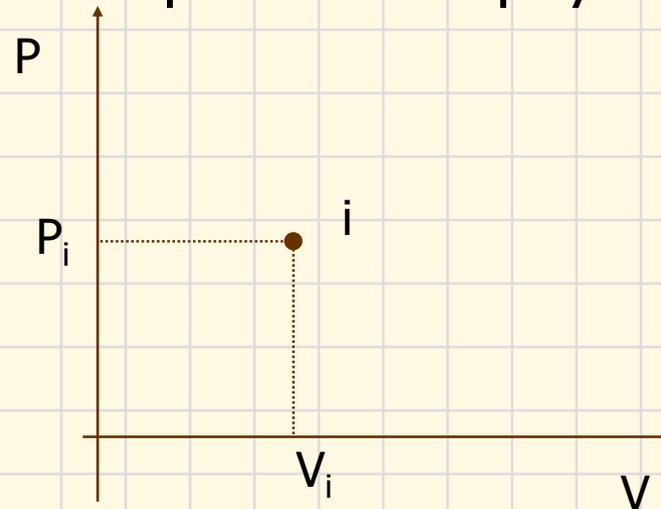
- Nel caso dei liquidi non è possibile parlare di dilatazione lineare o superficiale; si parla di dilatazione di volume, o cubica
- I valori del coefficiente di dilatazione di volume per i liquidi sono più grandi, circa un fattore 10, dei corrispondenti valori per i solidi (legame molecolare più debole)
- L'acqua ha un comportamento diverso dagli altri liquidi:
 - Aumentando la temperatura al di sopra dei 4 °C l'acqua si dilata anche se non in maniera lineare
 - Ma anche diminuendo la temperatura al di sotto dei 4 °C l'acqua continua a dilatarsi (il ghiaccio ha una densità più bassa dell'acqua)

Equilibrio termodinamico

- Qualunque sia lo stato di partenza di un sistema:
 - pressione all'interno del sistema differente da punto a punto e differente da quella esterna
 - temperatura del sistema differente da punto a punto e differente da quella esterna
 - a causa della differenza di pressione, vi sono moti turbolenti, con accelerazioni, ecc
 - tra le vari componenti del sistema possono avvenire reazioni chimiche
- Aspettando un tempo sufficientemente lungo si ha
 - uno stato stazionario (si esauriscono i moti)
 - cessano tutte le reazioni chimiche
 - la pressione risulta essere la stessa in tutti i punti del sistema, e se il sistema non è isolato meccanicamente dall'ambiente esterno è la stessa di quella esterna
 - la temperatura risulta essere la stessa in tutti i punti del sistema, e se il sistema interagisce con l'ambiente esterno attraverso pareti conduttrici, è la stessa di quella esterna
- Il persistere contemporaneamente dei tre equilibri: meccanico, termico, chimico, realizza l'equilibrio termodinamico

Il piano PV o Piano di Clapeyron

- **Se il sistema è in equilibrio termodinamico**, allora sono definite le coordinate termodinamiche relative a quello stato.
- Molti sistemi termodinamici hanno bisogno di solo due coordinate termodinamiche per individuare un particolare stato
- Tipico è l'esempio delle sostanze pure per le quali sono sufficienti le coordinate pressione e volume per individuare il particolare stato
- Lo stato di equilibrio può essere rappresentato in un diagramma (piano PV o piano di Clapeyron)



Equazione di stato

- Nel caso delle sostanze pure
 - Solo due coordinate termodinamiche sono sufficienti per identificare gli stati di equilibrio termodinamico (Per esempio pressione e volume: le due coordinate di tipo meccanico)
 - una volta scelto il valore del volume e della pressione, la temperatura è univocamente determinata dalla scelta delle altre due coordinate; Esiste una relazione che lega tra loro le coordinate termodinamiche!

$$f(V,P,T)=0$$

- Questa funzione implicita rappresenta l'equazione di stato
- Generalmente l'equazione di stato non è nota.
 - Essa va determinata sperimentalmente o dedotta per via teorica
 - Tutti i sistemi termodinamici hanno una equazione di stato che lega le coordinate termodinamiche di tipo meccanico (P e V) alla temperatura.
 - L'equazione di stato più nota è quella dei gas perfetti:

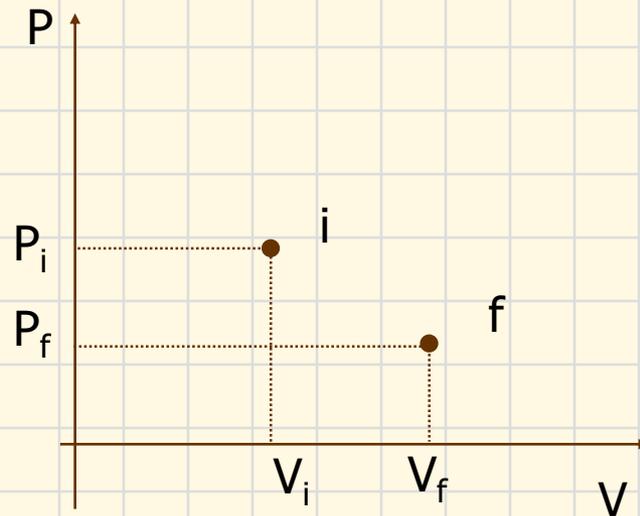
$$PV=nRT$$

Le trasformazioni

- Consideriamo un sistema termodinamico in equilibrio, Per esempio una certa quantità di gas contenuto in un cilindro dotato di pistone mobile
- Supponiamo di alterare improvvisamente uno degli equilibri, quello meccanico eliminando una massa che grava dall'esterno sul pistone
- Il pistone sotto l'azione della pressione interna non più bilanciata da quella esterna si metterà in moto
- La presenza di attriti tra pistone e cilindro può far variare la temperatura localmente
- L'aumento della temperatura può innescare reazioni chimiche
- L'aver alterato uno degli equilibri porta il sistema ad evolvere attraverso stati di non equilibrio (la pressione è diversa da punto a punto e sicuramente diversa da quella esterna, lo stesso vale per la temperatura) verso un nuovo stato di equilibrio
- Si è verificato un cambiamento di stato
- Il sistema ha subito una trasformazione

Trasformazione nel piano PV

- In una trasformazione che procede per stati di non equilibrio termodinamico siamo in grado di conoscere le coordinate termodinamiche solo nello stato di partenza (iniziale) e nello stato di arrivo (finale); solo questi due stati possono essere rappresentati nel diagramma PV
- La trasformazione non può essere rappresentata nel diagramma PV: negli stati intermedi non sono noti né la pressione né il volume



Trasformazioni quasi statiche

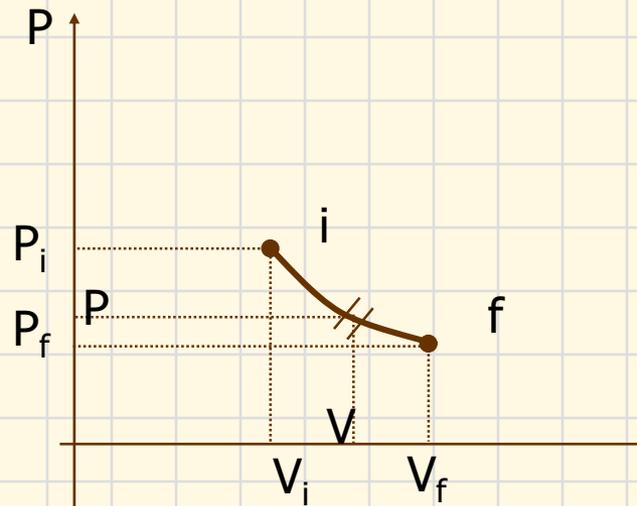
- Una trasformazione come quella descritta non è descrivibile in termodinamica in quanto non passa per stati di equilibrio termodinamico
- Dobbiamo costruirci delle trasformazioni ideali nelle quali il sistema passi attraverso stati di equilibrio termodinamico (o comunque stati prossimi ad uno stato di equilibrio termodinamico); solo così potremmo descrivere la trasformazione
- Per esempio, se suddividessimo la massa poggiata sul pistone in tante piccole masse elementari e ne togliessimo una alla volta (aspettando di volta in volta che l'equilibrio si ripristini), di volta in volta ci saremmo allontanati molto poco dallo stato di equilibrio iniziale
- Così facendo potremo portare il sistema dallo stesso stato iniziale allo stesso stato finale della trasformazione precedente, ma, in questo caso, durante tutta la trasformazione saremmo passati attraverso stati di equilibrio o stati molto prossimi a stati di equilibrio e, quindi, confondibili con essi.

Trasformazioni reversibili

- Una trasformazione quasi statica è una trasformazione ideale che richiede un tempo molto grande di esecuzione
- Se non sono presenti effetti dissipativi (ad es. lavoro effettuato da forze non conservative come forze di attrito, la trasformazione può essere percorsa all'indietro.
- La trasformazione si dirà reversibile.

Trasform. reversibile nel piano PV

- In una trasformazione reversibile tutti gli stati intermedi sono di equilibrio termodinamico
- Quindi siamo in grado di conoscere le coordinate termodinamiche in tutti gli stati intermedi
- Possiamo rappresentare una trasformazione reversibile nel piano PV, mediante una linea continua che connette lo stato iniziale con quello finale
- Una trasformazione reversibile può essere suddivisa in tratti infinitesimi



Calorimetria

- Prima che attraverso il lavoro di Joule si riuscisse a stabilire l'equivalenza tra il calore e il lavoro meccanico e quindi identificare il calore come una forma di energia, molto pragmaticamente, i fisici avevano dato una definizione operativa del calore. Questa definizione parte dalla osservazione che molti sistemi termodinamici variano la loro temperatura quando acquistano o cedono del calore.
- Dato un sistema termodinamico a cui viene ceduto una quantità di calore Q e subisce una variazione di temperatura ΔT Si definisce capacità termica il rapporto

$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

Calorimetria

- Naturalmente questa è la Capacità media nell'intervallo di temperatura ΔT . La Capacità termica è una funzione della temperatura. Se si vuole determinare la capacità termica ad una particolare temperatura bisogna effettuare il passaggio al limite

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{dQ}{dT}$$

- Per tutti gli effetti pratici la capacità termica può essere considerata costante per variazioni di temperatura limitate intorno alla temperatura ambiente.

Il calore specifico

- Il calore specifico è la capacità termica riferita all'unità di massa.
- Consideriamo il sistema termodinamico di massa m a cui viene somministrato il calore Q che subisce una variazione di temperatura ΔT
$$c = \frac{1}{m} \frac{Q}{\Delta T}$$
- Il calore specifico è anche uguale alla capacità termica diviso per la massa.
- Questa definizione è l'equazione fondamentale per definire il campione di calore: la caloria
- Il calore somministrato al corpo, invertendo la definizione di calore specifico è dato da: $Q = mc\Delta T$

La caloria

- Si sceglie una particolare sostanza: l'acqua e le si assegna arbitrariamente calore specifico 1
- Si prende l'unità di massa di questa sostanza: 1g
- si prende una variazione unitaria di temperatura
- La caloria è la quantità di calore che riesce a far aumentare la temperatura di un grammo di acqua da 14.5 °C a 15.5 °C alla pressione atmosferica.
- L'acqua dunque ha un calore specifico di 1 cal/(g°C) alla pressione atmosferica e a 15°C

Caratteristiche dei calori specifici

- Anche i calori specifici come la capacità termica dipendono dalla temperatura
- Per piccole variazioni della temperatura nell'intorno della temperatura ambiente possono essere considerati costanti.
- I calori specifici, dipendono anche dal tipo di trasformazione con cui viene ceduto il calore.
- Per i solidi ed i liquidi è facile effettuare trasformazioni a pressione costante (pressione atmosferica).
- Per i gas vengono forniti due valori (diversi), a pressione e a volume costante.

Misura del calore-Calorimetro

- È costituito da una certa quantità di liquido, per es. acqua, in un recipiente il tutto circondato da pareti adiabatiche, per evitare scambi di calore con l'esterno.
- Completano lo strumento
 - Un agitatore per far sì che la temperatura diventi uniforme nel più breve lasso di tempo
 - E un termometro che misura la temperatura del liquido.
- è necessario conoscere la capacità termica C_{totale} del liquido, recipiente, agitatore e termometro
- Si misura la temperatura prima (T_i) e dopo (T_f) il trasferimento di calore
- Il calore scambiato sarà dato da: $Q = C_{\text{totale}} (T_f - T_i)$

Il serbatoio di calore-Termostato

- Con questo nome indicheremo un sistema termodinamico tale che può assorbire o cedere quantità anche rilevanti di calore senza che la sua temperatura vari apprezzabilmente
- Dalla definizione di capacità termica appare che un tale sistema deve avere una capacità termica molto elevata oppure una massa molto grande

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad \Delta T = \frac{Q}{C} = \frac{Q}{mc}$$
$$\Delta T \rightarrow 0 \text{ se } C \rightarrow \infty (m \rightarrow \infty)$$

- Serbatoi di calore naturali sono gli oceani e l'atmosfera

Trasformazioni con trasferimento di calore senza aumento di temperatura

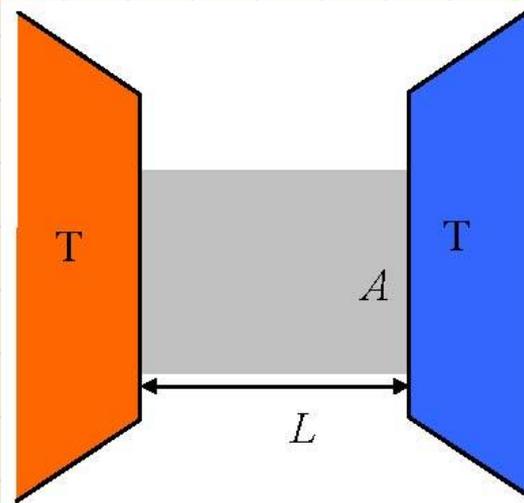
- Cambiamenti di fase: somministrando calore al sistema la temperatura non varia ma varia, invece, la quantità di sostanza che ha cambiato fase
- $Q=L_F\Delta m$ fusione (L_F =calore latente di fusione)
- $Q=L_V\Delta m$ evaporazione (L_V =calore latente di evap.)

Trasferimento calore: conduzione

- Trasmesso dalla struttura cristallina

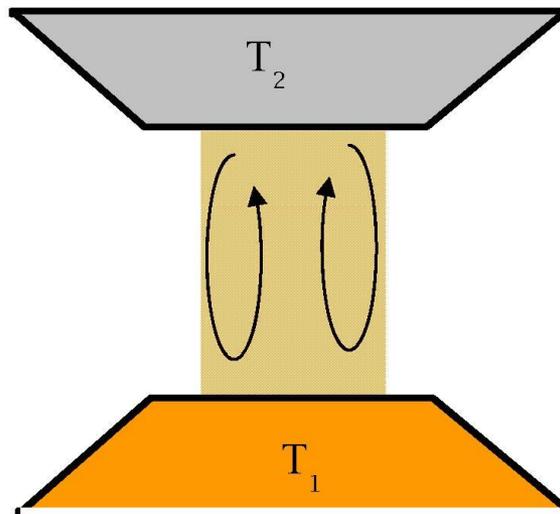
$$P = \frac{Q}{\Delta t} = kA \frac{\Delta T}{L}$$

- k coefficiente di conducibilità termica



Trasferimento calore: convezione

- Si viene a stabilire un moto, detto convettivo, attraverso il quale le parti di fluido più calde vengono continuamente sostituite da parti di fluido più fredde.
- Le parti di fluido riscaldate dalla sorgente di calore allontanandosi da essa trasportano il calore verso la sorgente fredda e quindi trasportano il calore dalla sorgente più calda a quella più fredda.



Trasferimento calore:irraggiamento

- Non è necessario che ci sia materia tra sorgente calda e fredda.
- Il trasferimento di calore avviene attraverso emissione e assorbimento di onde elettromagnetiche

- $P = \sigma \varepsilon AT^4$

σ vale $5.6 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4}$ (costante di Stefan-Boltzmann)

ε è il potere emissivo della sorgente ed è un numero compreso tra 0 e 1 che dipende dalla natura della sorgente (1 se è assimilabile a corpo nero)

A è l'area della superficie emittente

T la sua temperatura (in kelvin).

- Caso particolare: $P_{\text{ass}} = \sigma \varepsilon AT_{\text{amb}}^4$

