

## Termodinamica

punto di vista **macroscopico**

variabili misurabili, indipendenti  
dal modello utilizzato  
meccanica classica

punto di vista **microscopico**

variabili non misurabili,  
dipendenti dal modello  
meccanica statistica

**Coordinate macroscopiche** non implicano ipotesi sulla struttura della materia, sono poche, suggerite dai sensi e si misurano direttamente.

**Il sistema microscopico deve dare quello macroscopico**

**Coordinate termodinamiche** grandezze macroscopiche che descrivono lo stato interno di un sistema  $(p, V, T, \mathbf{r}, m)$  con una data energia interna

**Sistema termodinamico:** sistema quasi continuo con un numero di elementi dell'ordine del numero di Avogadro  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$  descritto dalle coordinate termodinamiche.

**Scopo della termodinamica:** relazioni generali tra energia interna e coordinate termodinamiche, legame tra le variazioni dello stato termodinamico di un sistema e le sue interazioni con l'ambiente esterno. **Ambiente** insieme costituito da una o più parti con cui il sistema può interagire.

**Sistema + Ambiente = universo termodinamico**

**Sistema aperto:** scambi di energia e materia tra sistema ed ambiente

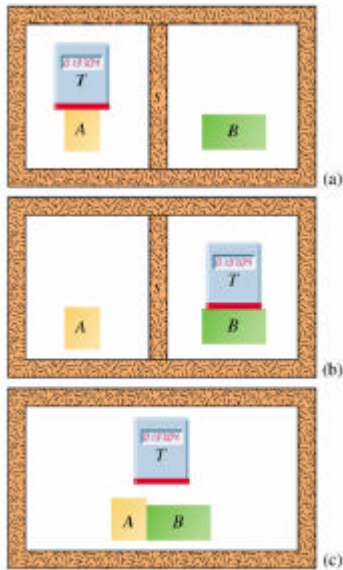
**Sistema chiuso:** scambi di energia tra sistema ed ambiente

**Sistema isolato:** nessuno scambio tra sistema ed ambiente (adiabatico)

Ad uno stesso stato termodinamico possono corrispondere più stati meccanici diversi tra di loro.

**Stato di equilibrio** di un sistema è quello stato in cui le variabili termodinamiche che descrivono il sistema non variano fino a quando non variano le condizioni esterne.

**Equilibrio termico:** stato caratterizzato da certi valori delle coordinate, che due (o più) sistemi raggiungono quando vengono posti in contatto tramite una parete diatermica.



I due sistemi A e B sono isolati l'uno rispetto all'altro. Porto A all'equilibrio termico con il termometro T.

Porto ora B all'equilibrio termico con il termometro T.

Mettendo ora a contatto A e B posso verificare che essi sono in equilibrio termico tra di loro.

**Principio zero della termodinamica:** due sistemi in equilibrio termico con un terzo, sono in equilibrio termico tra di loro.

**Temperatura:** è la proprietà di un sistema che ne determina l'equilibrio termico o meno con altri sistemi

### **Come misuriamo la temperatura?**

Innanzitutto dobbiamo specificare che un dato sistema può avere la stessa temperatura in corrispondenza a stati diversi. Per verificarlo è sufficiente prendere il sistema A, in equilibrio termico con B, e variarne lo stato mantenendo l'equilibrio termico con B. Tutti gli stati di A così ottenuti sono in equilibrio termico tra di loro (per il principio zero della termodinamica).

Il luogo dei punti che rappresentano stati di un sistema in cui esso è in equilibrio termico con uno stato prefissato di un altro sistema si chiama **isoterma**.

Il problema della misura della temperatura è allora quello di **associare ad ogni isoterma un numero che ne rappresenti la temperatura**.

Supponiamo sia **X** la grandezza che ci permette di determinare la temperatura di uno stato, avremo

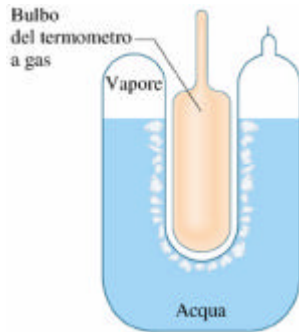
$$q(X) = aX$$

con  $X$  = caratteristica termometrica

$\theta(X)$  = funzione termometrica che stabilisce la scala di temperatura

La relazione appena scritta, applicata a **tipi diversi di termometri**, dà **risultati diversi**  $\Rightarrow$  bisogna **scegliere un sistema termometrico campione** e **fissare la costante  $a$** .

La costante  **$a$**  si determina misurando la temperatura di un sistema standard che si trova in uno stato arbitrario facilmente riproducibile detto **punto fisso**.



Dal 1954, **punto fisso = punto triplo dell'acqua** con temperatura pari a **273.16 K**, pertanto

$$a = \frac{273.16}{X_t} \Rightarrow q(X) = 273.16 \frac{X}{X_t}$$

| <b>Termometro</b>                     | <b>Caratt. Termom.</b>   | <b>Formula</b>             |
|---------------------------------------|--------------------------|----------------------------|
| gas a $V = \text{cost.}$              | pressione $p$            | $\theta(p) = 273.16 p/p_t$ |
| resistore ( $p, V = \text{cost.}$ )   | resistenza elettrica $R$ | $\theta(R) = 273.16 R/R_t$ |
| termocoppia ( $p, V = \text{cost.}$ ) | fem $e$                  | $\theta(e) = 273.16 e/e_t$ |
| liquido in capillare vetro            | lunghezza $L$            | $\theta(L) = 273.16 L/L_t$ |

Tutti questi termometri, utilizzati per determinare la temperatura di un sistema, danno simultaneamente risultati diversi. Sperimentalmente si è trovato che il **termometro a gas a  $V = \text{costante}$**  è quello che garantisce la maggiore riproducibilità  $\Rightarrow$  **gas = sostanza termodinamica standard**

**La temperatura** risulta essere una grandezza fisica indipendente da quelle incontrate fino ad ora, è pertanto **una grandezza fondamentale**

L'unità di misura nel SI è il grado Kelvin (K). Definire una scala per le temperature è un problema che ha richiesto molti studi e che è stato definitivamente risolto solo grazie allo studio del ciclo di Carnot.

Attualmente abbiamo diverse scale di temperatura in uso.

## Scala Celsius

Collega la temperatura alla dilatazione del Hg nel termometro, ha **due punti fissi**

|                                       |        |
|---------------------------------------|--------|
| temperatura del ghiaccio fondente     | 0 °C   |
| temperatura dell'acqua in ebollizione | 100 °C |

Entrambe le temperature devono essere misurate a  $p_{\text{atm}} = 1 \text{ atm}$ .

Per determinare altre temperature si stabilisce il valore della caratteristica termometrica a 0 °C e a 100 °C e quindi si ricava il grado Celsius

$$\frac{X_{100} - X_0}{100} = 1^\circ$$

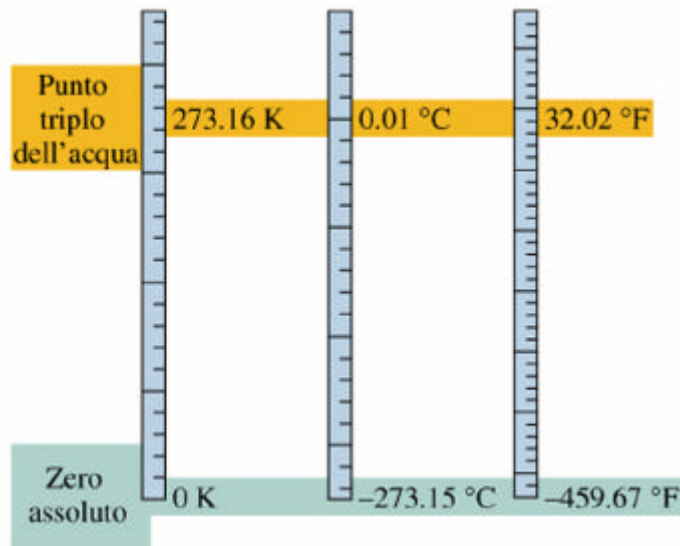
Se la variazione per  $t = t_1$  è  $X_1$ , allora avremo

$$t_1(^{\circ}\text{C}) = 100 \frac{X_1 - X_0}{X_{100} - X_0}$$

$$t_{p_t} = 0.01^{\circ}\text{C} \equiv 273.15\text{K} \rightarrow t(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273.15$$

1 grado Celsius coincide con 1 grado Kelvin  $\rightarrow \Delta t = \Delta T$

Esistono altre scale di temperatura utilizzate soprattutto nel mondo anglosassone, **scala Fahrenheit** e **scala Rankin**.



$$t(^{\circ}R) = \frac{9}{5}T(K)$$

$$t(^{\circ}F) = \frac{9}{5}T(K) - 459.67$$

$$t(^{\circ}F) = \frac{9}{5}t(^{\circ}C) + 32$$

$$t(^{\circ}C) = \frac{5}{9}[t(^{\circ}F) - 32]$$

Nella definizione della scala Celsius abbiamo fatto riferimento alla Dilatazione del Hg conetuto nel termometro. In sostanza quello che Abbiamo fatto è stato di collegare il volume del Hg con la temperatura

$$t : 100^{\circ}C = (V - V_0) : (V_{100} - V_0)$$
$$t = 100 \frac{(V - V_0)}{(V_{100} - V_0)} ^{\circ}C \text{ oppure } V = V_0(1 + bt)$$
$$b = \frac{V_{100} - V_0}{100V_0} ^{\circ}C^{-1} \text{ coefficiente di dilatazione termica del Hg}$$

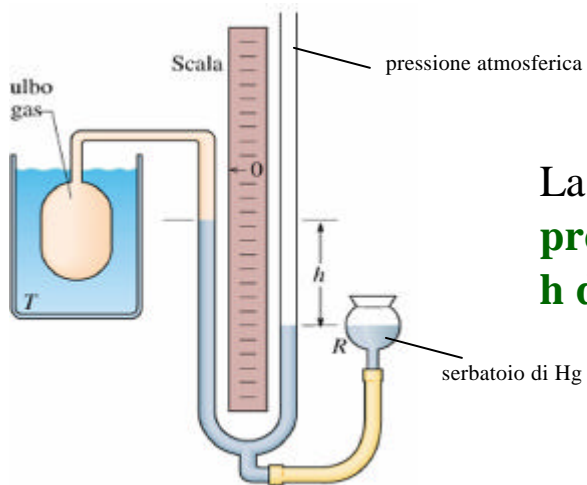
Il Hg ha un valore di **b piccolo** ( $\beta_{\text{Hg}} = 7 \cdot \beta_{\text{vetro}} = 182 \cdot 10^{-6} (^{\circ}C)^{-1}$ ) ci sono quindi **difficoltà oggettive** di taratura dei termometri (a  $50^{\circ}C$  c'è circa  $0.1^{\circ}C$  di differenza tra due termometri a Hg costruiti con vetri diversi). Si preferisce allora usare **sostanze termometriche liquide o gassose** (l'aria, ad esempio, ha una dilatazione termica percentuale 140 volte quella del vetro).

I termometri a gas a volume costante sono basati sul fatto che la pressione di un gas è funzione lineare della temperatura, ovvero

$$p = p(q)$$

$$p = p_0(1 + at)$$

$p_0$  = pressione del gas alla temperatura del ghiaccio fondente



La **pressione  $p$  nel bulbo** è uguale alla **pressione atmosferica più il dislivello  $h$  di Hg**

## Temperatura del gas ideale

$$q(p) = 273.16 \frac{p}{p_t}$$

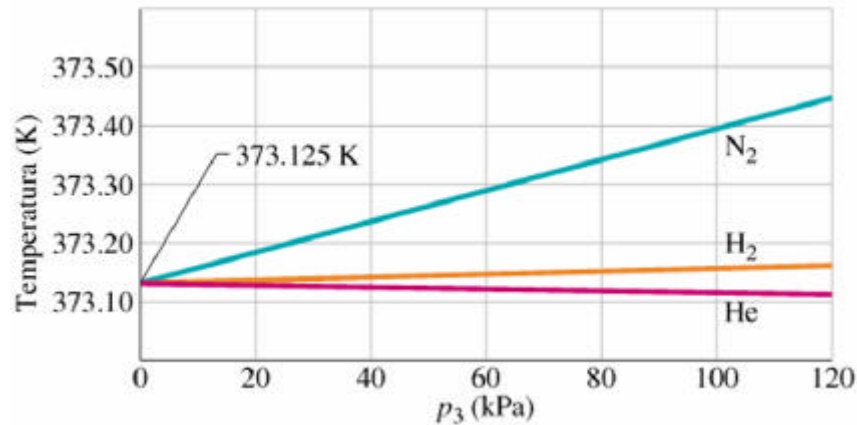
Al punto triplo dell'acqua abbiamo  $p_t = 1000$  mm Hg. Mantengo costante il volume del Hg. Pongo il bulbo a contatto con vapore acqueo che sta condensando ad 1 atm e misuro la pressione  $p_s$ .

$$q(p_s) = 273.16 \frac{p_s}{1000}$$

Ora tolgo gas dal termometro in modo che  $p_t = 500$  mm Hg e rimisuro  $p_s$ .

$$q(p_s) = 273.16 \frac{p_s}{500}$$

Itero il procedimento fino ad avere pressioni bassissime e lo ripeto con diversi tipi di gas. Infine estrapolo il comportamento di ciascun gas per  $p_t \rightarrow 0$ . Osservo che tutti i gas misurano lo stesso valore di  $p_s$ .



Abbiamo così trovato un **comportamento uguale per ogni gas**, a patto che  $p_t \rightarrow 0$ , definiamo quindi la **temperatura del gas ideale T o scala assoluta**

$$T = 273.16 \lim_{p_t \rightarrow 0} \frac{p}{p_t}$$

In questa scala di temperatura, che per il resto coincide con la Kelvin, **non è possibile definire lo zero assoluto**, per farlo avrei bisogno di un gas a pressione 0, ovvero un gas senza molecole!!!

Il **gas ideale** cui facciamo riferimento è un gas che soddisfa le leggi

$$\begin{aligned}V &= V_0(1 + \mathbf{a}t) & p &= \text{cost.} \\p &= p_0(1 + \mathbf{a}t) & V &= \text{cost.} \\ \mathbf{a} &= \frac{1}{273.15 \pm 0.01} ({}^\circ\text{C})^{-1}\end{aligned}$$

Il **coefficiente di dilatazione termica** è costante per ogni gas e vale  $\alpha$ .  
Per la scala assoluta di temperatura abbiamo inoltre

$$\begin{aligned}T &= t + \frac{1}{\mathbf{a}} = t + 273.15 \text{ }^\circ\text{C} \\V &= V_0 \mathbf{a} \left( t + \frac{1}{\mathbf{a}} \right) = V_0 \mathbf{a} T & p &= \text{costante} \\p &= p_0 \mathbf{a} \left( t + \frac{1}{\mathbf{a}} \right) = p_0 \mathbf{a} T & V &= \text{costante}\end{aligned}$$

La **scala della temperatura assoluta** ha come limite inferiore non definito lo zero assoluto (si è arrivati a temperature di  $10^{-6}$  K), questa scala **coincide** con la **scala termodinamica**, che non dipende dalle proprietà fisiche della sostanza termometrica, qualora si assuma **come zero assoluto lo zero della scala termodinamica** e come **unità di misura il grado Kelvin**.

La scala che utilizzeremo sarà sempre quella termodinamica con unità di misura il grado Kelvin.

### Dilatazione di un solido

$$\frac{dl}{dt} = \alpha l \quad \alpha = \frac{1}{l} \frac{dl}{dt} \quad \text{coeff. di dilatazione lineare}$$

$$\frac{dA}{dt} = 2\alpha A \quad 2\alpha = \frac{1}{A} \frac{dA}{dt} \quad \text{coeff. di dilatazione superficiale}$$

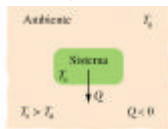
$$\frac{dV}{dt} = 3\alpha V \quad 3\alpha = \beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dt} \quad \text{coeff. di dilatazione volumetrica}$$

$\alpha$  e  $\beta$  sono funzione della temperatura

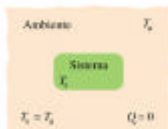
## Temperatura e calore

Spesso il concetto di **calore** è stato associato e confuso con quello di temperatura, in effetti le due grandezze fisiche sono collegate, in quanto verificammo sperimentalmente che mettendo a contatto tra di loro due corpi che non sono in equilibrio termico, pian piano essi si portano alla medesima temperatura. Nella realtà ciò che è avvenuto è uno scambio di energia tra i due corpi che ne ha modificato l'energia interna.

**L'energia così scambiata prende il nome di calore.**



$$\text{Se } T_s > T_a \quad Q < 0$$



$$\text{Se } T_s = T_a \quad Q = 0$$



$$\text{Se } T_s < T_a \quad Q > 0$$

Prima di arrivare a capire che il calore altro non è che energia, si pensava che esso fosse un fluido che passa da un corpo all'altro. Lo si misurava in calorie, **caloria** = calore in grado di alzare da 14.5 a 15.5 °C la temperatura di 1 g di acqua

## Capacità termica

La **capacità termica** di un oggetto è la sua capacità di assorbire calore, è una proprietà di ogni singolo corpo e tien conto sia della forma che del materiale. Si misura in cal/K, oppure J/K

$$C = \frac{\partial Q}{dT}$$

Con capacità in realtà si intende quanto rapidamente il corpo assorbe il calore data una certa differenza di temperatura.

## Calore specifico

Oggetti dello stesso materiale avranno capacità termiche proporzionali alle rispettive masse, definiamo allora la **capacità termica per unità di massa o calore specifico**

$$c = \frac{1}{m} \frac{\partial Q}{dT} = \frac{C}{m}$$

**L'unità di misura** del calore specifico è **cal /(g°C)**.

Per determinare i calori specifici delle varie sostanze abbiamo bisogno di un valore di riferimento, si prende pertanto come uguale ad **1 il calore specifico dell'acqua distillata alla pressione di 1 atm e alla temperatura di 14.5 °C**.

Il valore del calore specifico non dipende dal fatto che il corpo stia cedendo od assorbendo calore. **c in generale è funzione di T**.

Per i solidi e per i liquidi lo scambio di calore avviene solitamente a pressione costante, quindi si parla di calore specifico a  $p = \text{cost}$ .

Per i gas, in cui è più conveniente parlare di moli, si definisce il **calore specifico molare**, che, potendo avvenire lo scambio di calore sia a  $p = \text{cost}$ . che a  $V = \text{cost}$ ., assumerà due valori ( $n = \text{numero di moli}$ )

$$c_p = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{p=\text{cost}}$$

$$c_V = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{V=\text{cost}}$$

Unità di misura = **cal /(mol°C)**

## Calore latente

Durante i **cambiamenti di fase**, la temperatura e la pressione di una data sostanza non variano, varia tuttavia lo stato del sistema, di conseguenza è necessario uno scambio di calore tra ambiente e sistema per permettere il cambiamento di fase. Il calore necessario per un dato cambio di fase per unità di massa di una sostanza prende il nome di **calore latente**. Abbiamo così quattro calori latenti, ovvero

$l_f$  calore latente di fusione

$l_s$  calore latente di solidificazione

$l_l$  calore latente di liquefazione

$l_e$  calore latente di evaporazione

Il calore totale scambiato durante tutto il processo sarà  $Q = ml$ , se  $m$  è la massa della sostanza interessata alla trasformazione. Inoltre si ha che  $l_f = l_s$  e  $l_e = l_v$ , naturalmente il  $Q$  totale cambierà di segno a seconda del processo.