

EQUILIBRIO TERMODINAMICO

Stato di equilibrio termodinamico di un sistema:
le coordinate termodinamiche che descrivono
il sistema sono costanti nel tempo

Un sistema è in equilibrio termodinamico
se sono verificate le condizioni
per l'equilibrio meccanico, chimico, termico

Equazione di stato
relazione tra le coordinate termodinamiche
relative a uno **stato di equilibrio** di un sistema

Per un sistema pVT:

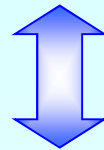
$$f(p, V, T) = 0$$

$$V = V(p,T) \quad p = p(V,T) \quad T = T(p,V)$$

Trasformazione termodinamica di un sistema



evoluzione del sistema da uno stato ad un altro



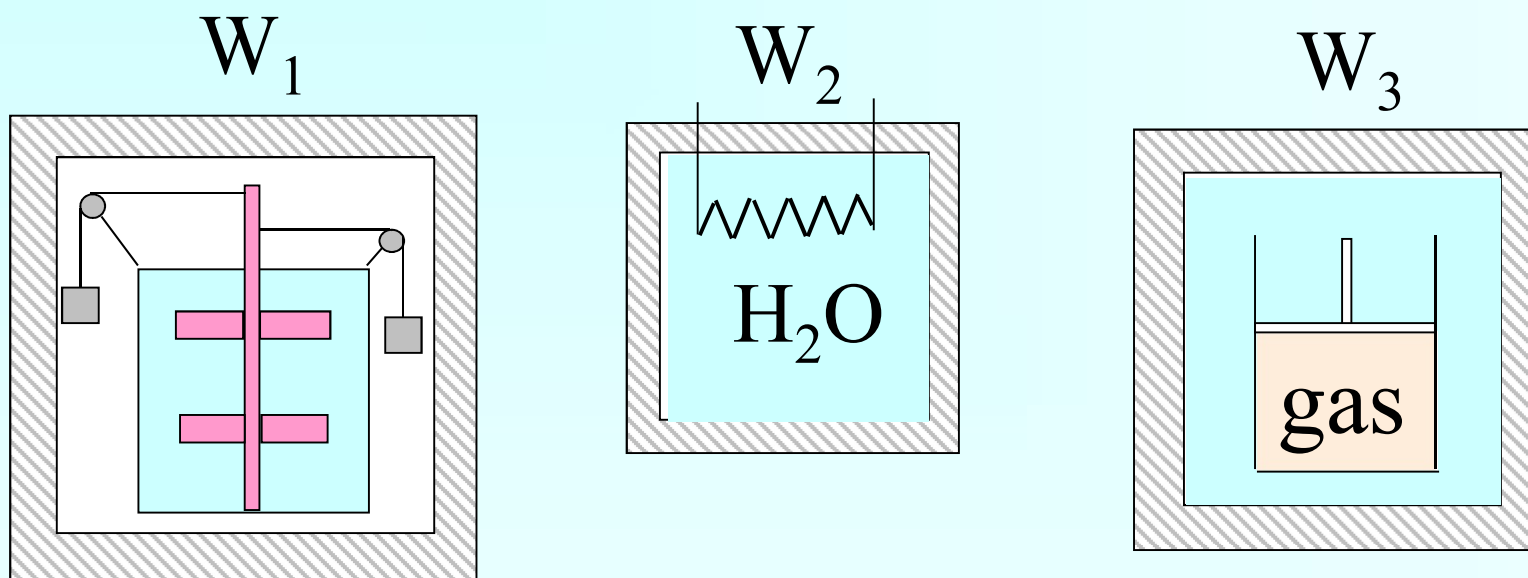
variazione delle coordinate termodinamiche
che lo descrivono

Trasformazione infinitesima $\Leftrightarrow$ passaggio da uno stato di equilibrio ad un altro molto prossimo:

$dp, \quad dV, \quad dT$ variazioni infinitesime di p, V, T

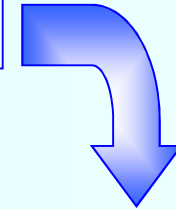
Esperienze realizzate da Joule

per variare la temperatura di una massa d'acqua da T_I a T_F , in cui viene compiuto **lavoro adiabatico** con procedimenti diversi



Risultato sperimentale: $W_1 = W_2 = W_3$

W indipendente dal tipo di trasformazione
che fa variare la temperatura da T_I a T_F



$\exists U$ funzione delle coordinate termodinamiche
 $\exists' \quad W_{\text{ADIAB}} = -\Delta U = U_I - U_F$

U energia interna, funzione di stato

Per un sistema $p, V, T \quad U = U(p, V, T)$

$U(p, V) \quad U(p, T) \quad U(V, T)$

dU differenziale esatto

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Trasformazione compiuta da un sistema
per passare da uno stato I ad uno stato F

Adiabaticamente:

$$W_{\text{ADIAB}} = -\Delta U = U_I - U_F$$

Non adiabaticamente:

$$-W \neq \Delta U \quad (0 \neq \Delta U + W)$$

U funzione di stato

ΔU è la stessa in entrambi i casi



La consistenza con un principio generale
di conservazione dell' energia $\Rightarrow$
un trasferimento di energia che avvenga
senza esecuzione di lavoro

$Q = \Delta U + W$
definizione termodinamica di calore

$\Delta U = Q - W$
I principio della termodinamica

Calore

energia scambiata tra due sistemi,
posti in contatto termico,
fra i quali c'è una differenza di temperatura

Unità di misura del calore: Joule

Talvolta si usa la caloria ($1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$)

Per una trasformazione ciclica:

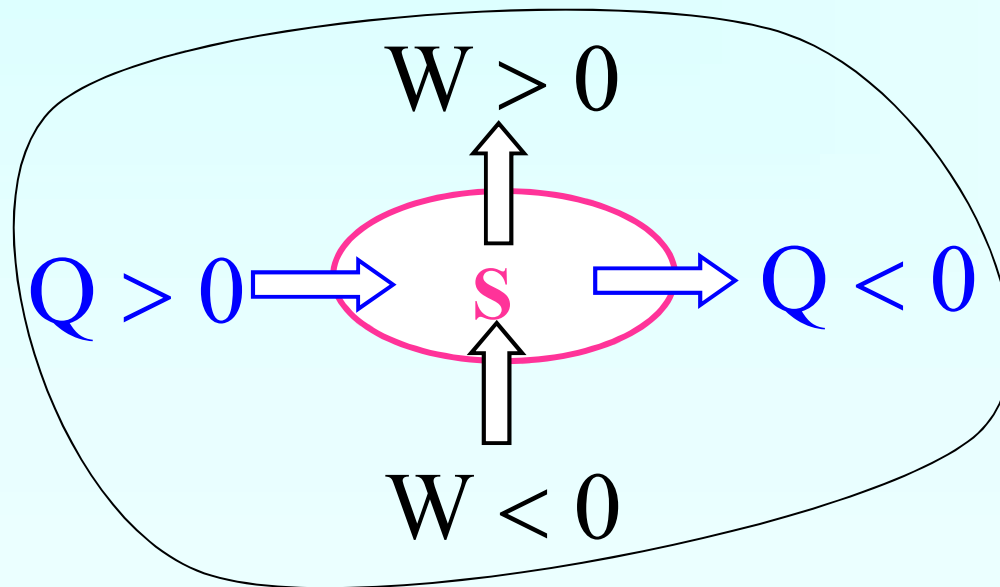
$$\Delta U = 0 \quad Q = W$$

Per una trasformazione infinitesima

$$dU = dQ - dW$$

Q e W non sono funzioni
delle coordinate termodinamiche
 dQ , dW **non sono differenziali esatti**

Convenzione sui segni di calore e lavoro



Trasformazioni **adiabatiche**

$$Q = 0 \quad \Delta U = -W$$

Si realizzano racchiudendo il sistema tra pareti **adiabatiche** (termicamente isolanti) che non consentono scambi di calore fra il sistema e l'esterno

Pareti **diatermiche** (conduttrici di calore) consentono lo scambio di calore fino al raggiungimento dell'equilibrio termico

Trasformazione **quasi statica**:
il sistema passa attraverso stati intermedi
molto prossimi a stati di equilibrio,
per i quali vale l'equazione di stato

Trasformazione **reversibile**:
deve avvenire in maniera **quasi statica**
e **in assenza di forze dissipative**

Trasformazione **irreversibile**:
una delle due condizioni precedenti
(o entrambe) non è soddisfatta

CALORIMETRIA

Capacità termica e calore specifico

Q calore scambiato da un corpo di massa m
per variare la sua temperatura da T_I a T_F

Sperimentalmente
si trova che

$$Q = mc (T_F - T_I) = mc\Delta T$$

$c = c(T)$ **calore specifico**, caratteristico della sostanza
calore necessario per variare di 1 K (1°C)
la temperatura dell'unità di massa di una data sostanza

$C = mc$ **capacità termica** del corpo =
calore necessario per variare di 1 K (1°C)
la temperatura del corpo

Per una variazione infinitesima dT

$$dQ = m c dT \qquad Q = m \int_{T_I}^{T_F} c(T) dT$$

Per i gas

mole = quantità di sostanza che contiene N_A
(numero di Avogadro) atomi o molecole

n numero di moli

$$c = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} \qquad \text{calore specifico molare}$$

$$dQ = n c dT \qquad Q = n \int_{T_I}^{T_F} c(T) dT$$

Unità di misura :

capacità termica

J / K

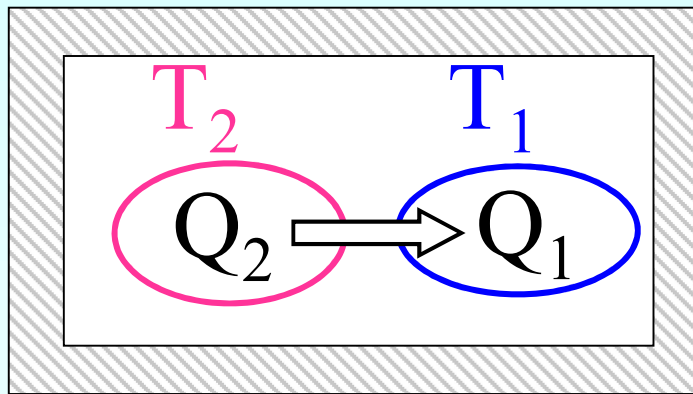
calore specifico

J / (Kg·K)

calore specifico molare

J / (mole·K)

Sistemi 1 e 2 in contatto termico



$$T_2 > T_1$$

T_E temperatura di equilibrio raggiunta dai due sistemi:

$$T_E > T_1 \quad T_E < T_2$$

Sistema 1

T varia da T_1 a T_E :

$$\Delta U_1 \neq 0, \quad W_1 = 0,$$

$$Q_1 = \Delta U_1$$

Sistema 2

T varia da T_2 a T_E :

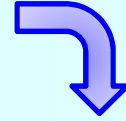
$$\Delta U_2 \neq 0, \quad W_2 = 0,$$

$$Q_2 = \Delta U_2$$

Sistema 1+2

$$\left\{ \begin{array}{l} W = 0 \\ Q = 0 \end{array} \right. \quad (\text{calore scambiato da 1+2 con l'esterno})$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$



$$Q_1 + Q_2 = 0$$



$$Q_1 = -Q_2$$

$$m_1 c_1 (T_E - T_1) = -m_2 c_2 (T_E - T_2)$$

$$T_E = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

PROCESSI ISOTERMI

Non sempre il calore scambiato da un corpo determina una variazione di temperatura

T rimane costante durante i **cambiamenti di fase**
(fusione, evaporazione,...)

$$Q = m\lambda \quad \text{calore scambiato}$$

m massa di una sostanza

λ calore latente = calore scambiato per unità di massa

Sorgente di calore

sistema di massa tanto grande da poter assorbire o cedere calore senza apprezzabile variazione della sua temperatura
(capacità termica praticamente infinita)

**Trasformazioni a contatto con sorgente di calore $\equiv$
trasformazioni isoterma**