

Sistema Termodinamico

Uno degli elementi principali della termodinamica è l'esame del bilancio energetico complessivo di un processo fisico (non solo di natura meccanica). Un sistema termodinamico è costituito microscopicamente da un numero molto elevato di elementi (dell'ordine del numero di Avogadro $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$), è quindi impossibile descriverne il moto usando le equazioni usuali della dinamica dei sistemi. Occorre trovare delle grandezze più adeguate per la descrizione del sistema. Si tratta di grandezze di tipo globale cioè riassuntive di ciò che avviene a livello microscopico. Esempi di queste grandezze macroscopiche sono la **temperatura**, il **volume**, la **pressione**.

La parte di materia che intendiamo studiare è detta **sistema termodinamico** ed è separata mediante una superficie chiusa, detta **confine**, dal resto dello spazio, detto **ambiente circostante**. Il sistema interagisce con l'ambiente. Il confine del sistema può essere fisso o mobile, può consentire il passaggio di massa. In questo caso il sistema termodinamico è detto **aperto**, mentre se il confine non lascia passare massa il sistema è detto **chiuso**. Considereremo sistemi chiusi. Un sistema è detto **isolato** se tra il sistema e l'ambiente non avvengono scambi né di energia né di materia.

Il numero minimo di variabili termodinamiche necessario per descrivere il sistema non è fissato a priori. Lo stato termodinamico del sistema è dato dal valore di queste variabili.

☆ **Equilibrio termodinamico**: lo stato termodinamico di un sistema è detto di **equilibrio** quando le variabili termodinamiche che lo descrivono sono costanti nel tempo.

In questo caso le variabili termodinamiche sono dette **variabili di stato**.

Solo alcune variabili di stato sono indipendenti, le altre sono determinate da relazioni, dette **equazioni di stato**.

Ad esempio per un **gas perfetto** vale $pV = nRT$ e delle tre variabili di stato: **pressione** (p), **volume** (V), **temperatura** (T) solo due sono indipendenti (n è il numero di moli e $R = 8.31 J/mole \cdot K$ è la costante dei gas perfetti).

Gas perfetto: gas estremamente rarefatto in cui le interazioni tra le molecole avvengono solo tra urti elastici

mole: una mole di una sostanza contiene un numero di Avogadro (N_A) di unità elementari (atomi o molecole) di quella data sostanza.

L'equilibrio termodinamico si ottiene quando si ha contemporaneamente:

- ✓ **equilibrio meccanico**
- ✓ **equilibrio chimico**
- ✓ **equilibrio termico** (stessa temperatura in tutti i punti). In particolare due corpi si trovano in equilibrio termico quando le loro temperature sono uguali.

☆ **Trasformazione termodinamica**: evoluzione del sistema tra due diversi stati di equilibrio (avviene spontaneamente o indotta dall'interazione con l'ambiente).

☆ **Equilibrio termico e temperatura**: due sistemi originariamente in equilibrio termodinamico (presi singolarmente) possono interagire (senza interazione meccaniche, ad esempio vengono solo messi in contatto)

Principio zero della Termodinamica: due corpi messi a contatto tendono a raggiungere la stessa temperatura (**equilibrio termico**).

Temperatura: indice dell'equilibrio termico.

Due sistemi in equilibrio termico con un terzo sono in equilibrio tra di loro.

Il principio zero della termodinamica permette di dare una definizione operativa di uguaglianze tra due temperature e viene utilizzato per misurare la temperatura degli oggetti mediante un termometro.

Misura della temperatura

È noto che le proprietà di molti corpi variano al variare dell'ambiente termico in cui sono posti (es. la lunghezza di un'asta metallica o la resistenza elettrica di un filo). Possiamo utilizzare questa proprietà per costruire uno strumento per confrontare le temperature dei corpi. Il fenomeno più usato è quello della dilatazione termica (es. termometro a mercurio, in cui la variazione della temperatura è proporzionale alla variazione dell'altezza del liquido nella colonna).

Per poter fare una misura della temperatura occorre scegliere alcuni fenomeni riproducibili a cui attribuire una determinata temperatura.

Esempio:

- ci si mette a pressione costante; si immerge un bulbo con dentro un liquido in una bacinella con acqua e ghiaccio
- si segna una tacca dove arriva il liquido e lo si chiama 0
- si osserva che durante il cambiamento di stato (cioè quando il ghiaccio si trasforma in acqua) il volume del liquido nel bulbo non cambia
- si somministra calore all'acqua fino a quando l'acqua bolle
- si segna una tacca dove arriva il liquido nella colonna e la si chiama 100

- si divide la lunghezza tra le due tacche in cento parti
- il **termometro** così fatto definisce la **scala Celsius**

La scala che abbiamo costruito dipende dal liquido scelto, dalla scelta dei punti a cui fissare lo zero (fusione del ghiaccio) e il 100 (ebollizione): quindi la scala non è assoluta.

Nel costruire il termometro si assume che la variazione del volume del liquido nel bulbo sia proporzionale alla **temperatura t**

$$dV = \alpha dt \quad \rightarrow \quad V = V_0(1 + \alpha t)$$

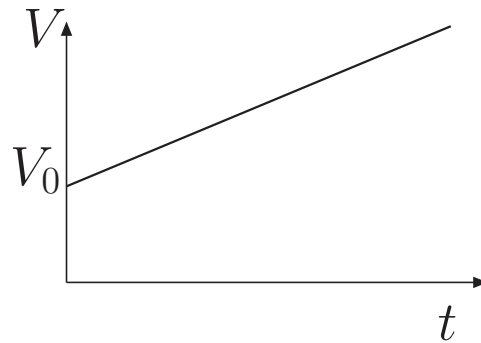
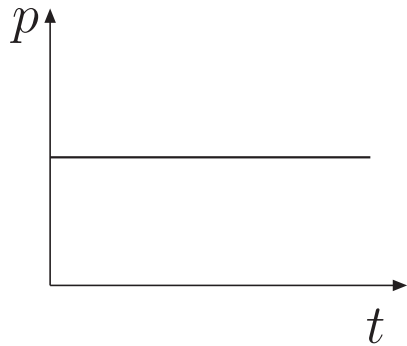
α = **coefficiente di dilatazione termica**.

Questa assunzione è vera se la temperatura non varia troppo.

- α è molto più grande nei gas che nei solidi e nei liquidi
- α varia poco tra un gas e l'altro ma varia molto con la pressione e se si prendono gas sempre più rarefatti si vede che

$$\alpha \rightarrow \alpha_{GP} = \frac{1}{273.15} {}^{\circ}\text{C}^{-1}$$

lo stesso valore per tutti i gas (**gas perfetti**).

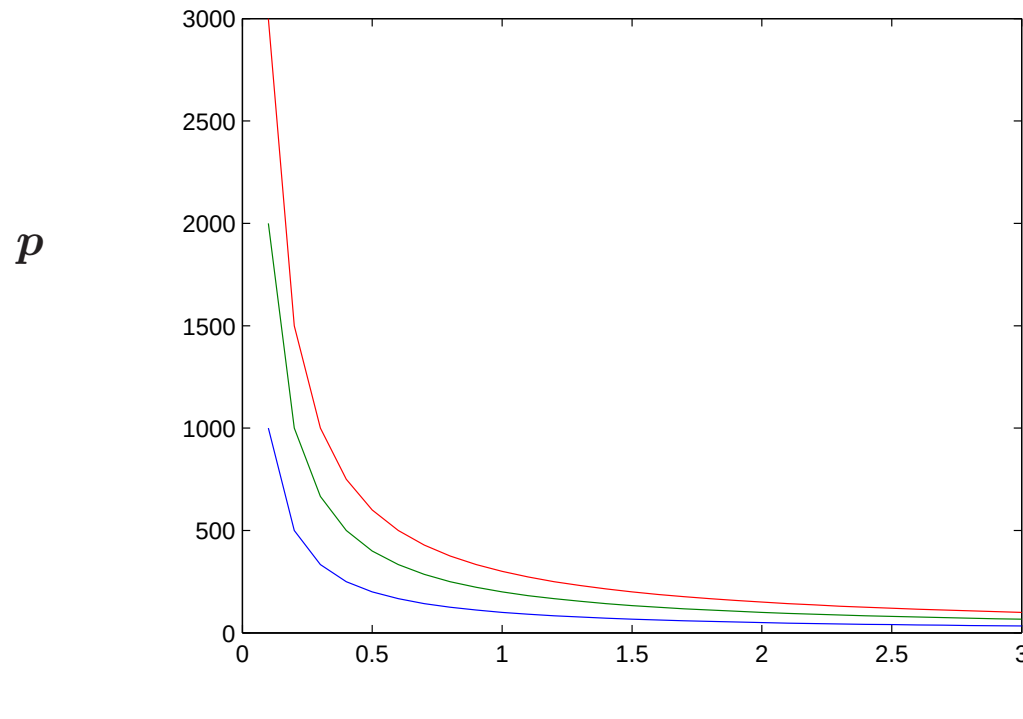


gas perfetto a pressione
costante (trasformazione
isobara)

$$V = V_0(1 + \alpha_{GP}t)$$

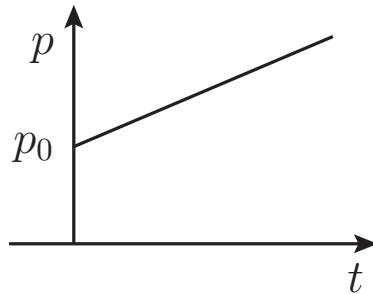
legge di Gay-Lussac

Legge di Boyle-Mariotte-Lussac: durante una trasformazione isoterma
($t = \text{costante}$) si ha $pV = \text{costante}$



$$pV = \text{cost}$$

$$t_1 < t_2 < t_3$$

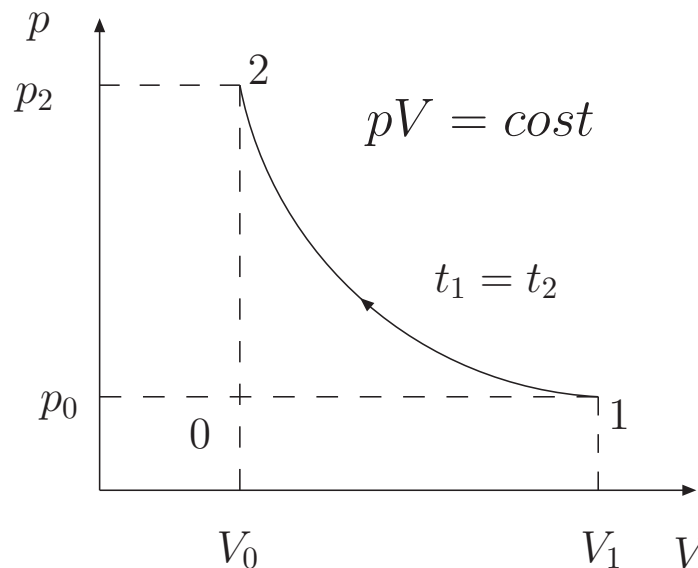


Seconda legge di Gay-Lussac: durante una trasformazione isocora ($V = \text{costante}$)

$$p = p_0(1 + \alpha t)$$

con lo **stesso α** della prima legge.

Supponiamo di partire dallo stato 0 in figura e di andare allo stato 1 con una trasformazione isobara e poi allo stato 2 che ha lo stesso volume dello stato 0. La trasformazione da 1 a 2 è isoterma ($t_1 = t_2$)



isobara: $0 \rightarrow 1$:
 $V_1 = V_0(1 + \alpha t_1)$

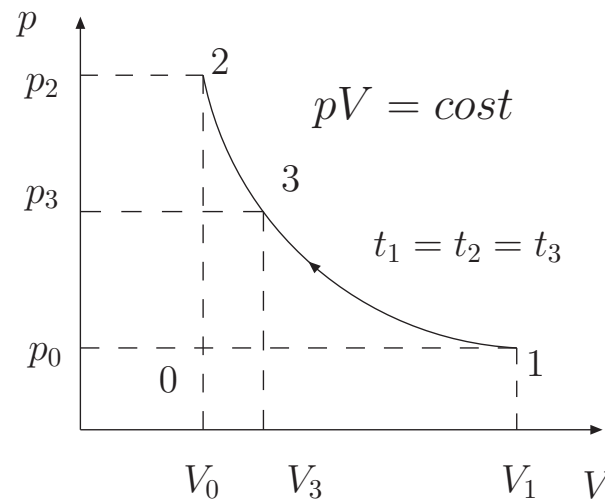
isoterma: $1 \rightarrow 2$:
 $p_0 V_1 = p_2 V_0$

$$p_2 = \frac{p_0 V_1}{V_0} = \frac{p_0 V_0(1 + \alpha t_2)}{V_0} = p_0(1 + \alpha t_2)$$

La seconda legge di Gay-Lussac è una conseguenza delle altre due, quindi le tre variabili p , V , t non sono indipendenti.

Relazione tra p , V , t

Sia 3 uno stato intermedio tra 1 e 2 sulla stessa isoterma



isobara: $0 \rightarrow 1$:
 $V_1 = V_0(1 + \alpha t_1)$

isoterma: $1 \rightarrow 3$:
 $p_0 V_1 = p_3 V_3$

$$p_3 V_3 = p_0 V_0(1 + \alpha t_1) = p_0 V_0(1 + \alpha t_3)$$

moltiplicando ambo i membri per $1/\alpha$

$$p_3 V_3 \frac{1}{\alpha} = p_0 V_0 \left(\frac{1}{\alpha} + t_3 \right) \rightarrow \frac{p_3 V_3}{\left(\frac{1}{\alpha} + t_3 \right)} = \frac{p_0 V_0}{\frac{1}{\alpha}}$$

Posto $1/\alpha = T_0$

$$\frac{p_3 V_3}{T_0 + t_3} = \frac{p_0 V_0}{T_0} \quad (*)$$

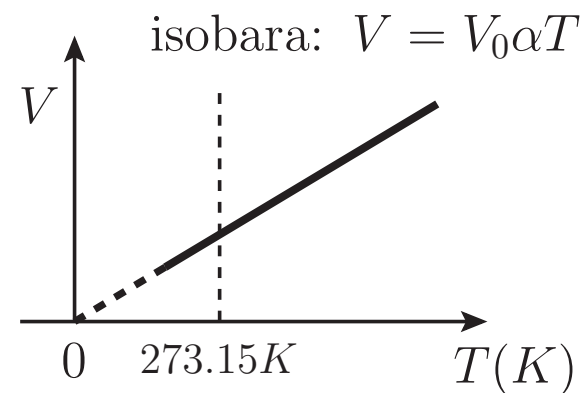
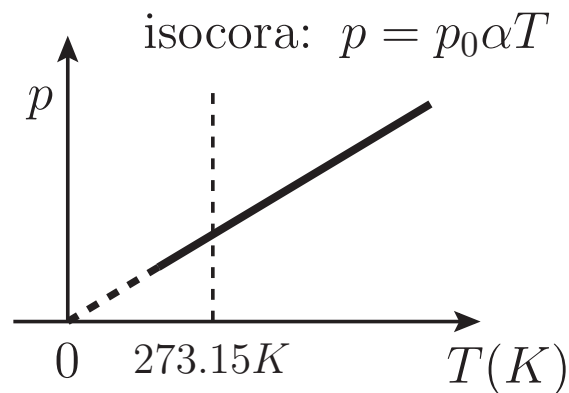
Fissiamo una **nuova scala di temperatura**, detta **scala Kelvin**

$$T = t + T_0$$

Quando $t = -T_0 = -1/\alpha = -273.15^\circ\text{C}$,

$$T = 0, \quad p = p_0(1 + \alpha t) = 0, \quad V = V_0(1 + \alpha t) = 0$$

$T = 0$ è detto **zero assoluto**. Allo zero assoluto p e V si annullano. Usando la **temperatura assoluta**, le leggi di Gay-Lussac diventano



l'equazione (*) diventa

$$\frac{p_3 V_3}{T_3} = \frac{p_0 V_0}{T_0}$$

poichè 0 e 3 sono arbitrari, si ha

$$\frac{pV}{T} = \text{costante} \quad \text{equazione di stato dei gas perfetti}$$

La temperatura misurata con la scala Kelvin è detta **assoluta**.

La relazione tra la temperatura della scala Celsius e quella assoluta T è:

$$t = T - 273.15$$

L'unità di misura della scala Kelvin (**K**) è uguale a quella della scala Celsius.

Nel **SI** la temperatura è misurata con la **scala Kelvin**.

Il limite di temperatura più bassa è fissato pari allo zero della scala Kelvin (**zero assoluto**). Sperimentalmente la temperatura minima raggiunta è dell'ordine di $10^{-9}K$.

Nella scala Kelvin al punto triplo dell'acqua (l'acqua liquida, il ghiaccio solido e il vapor acqueo possono coesistere, in equilibrio termico ad un solo valore di pressione e temperatura) si attribuisce una temperatura pari a $273.15K$ ($= 0^{\circ}C$) mentre l'unità Kelvin è pari a $1/273.15$ della differenza di temperatura tra il punto triplo dell'acqua e lo zero assoluto.

N.B.: nelle relazioni che scriveremo, come ad es. l'equazione di stato dei gas perfetti, la temperatura è quella assoluta. Solo quando si devono considerare differenze di temperatura tra corpi è indifferente esprimere i valori delle due temperature in gradi centigradi o in kelvin.

Quanto vale la costante in $\frac{pV}{T} = \text{costante} ?$

Sperimentalmente si osserva che fissati V e T , aumentando la massa del gas aumenta la pressione, quindi la costante deve aumentare con la massa del gas.

Data una certa quantità di sostanza (ad es. 2 gr di idrogeno molecolare H_2) si trova un certo valore della costante. Per ogni altra sostanza A si può determinare la quantità di sostanza che dà lo stesso valore della costante: si trova che questa è tale che

$$\frac{\text{quantità di sostanza A}}{\text{peso molecolare sostanza A}} = \frac{2 \text{ gr}}{\text{peso molec. } H_2}$$

questo rapporto è il numero N di molecole contenute nella quantità di sostanza considerata, quindi

$$pV = kNT$$

con k costante che ha lo stesso valore per tutti i gas.

D'altra parte il numero di molecole presenti in una data quantità di sostanza è legato al numero di moli n da $N = nN_A$, dove $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ è il numero di Avogadro = numero di molecole in una mole di sostanza.

In conclusione si ha

$$pV = knN_A T = nRT \quad R \equiv kN_A$$

$$R = 8.31 \text{ J}/(\text{mole} \cdot \text{K}), \quad k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

R è la costante universale dei gas.

$$pV = nRT \quad \text{equazione di stato dei gas}$$

Per $n = 1$ mole di gas

$$pV = RT$$

in condizioni normali $T = T_0 = 273.15 \text{ K}$ e $p = P_0 = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ qualsiasi gas occupa un volume

$$V_0 = \frac{RT_0}{p_0} = 0.0224 \text{ m}^3$$

detto volume molare.