Lezione 15
Termodinamica (2)

Ezio Maina

Corso di Laurea in Farmacia

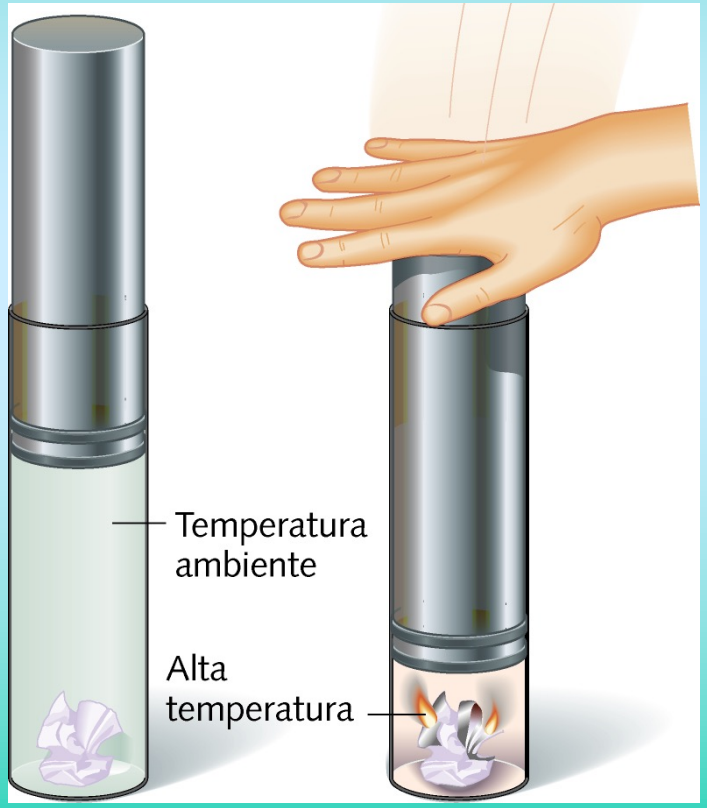
Anno accademico 2022 -2023

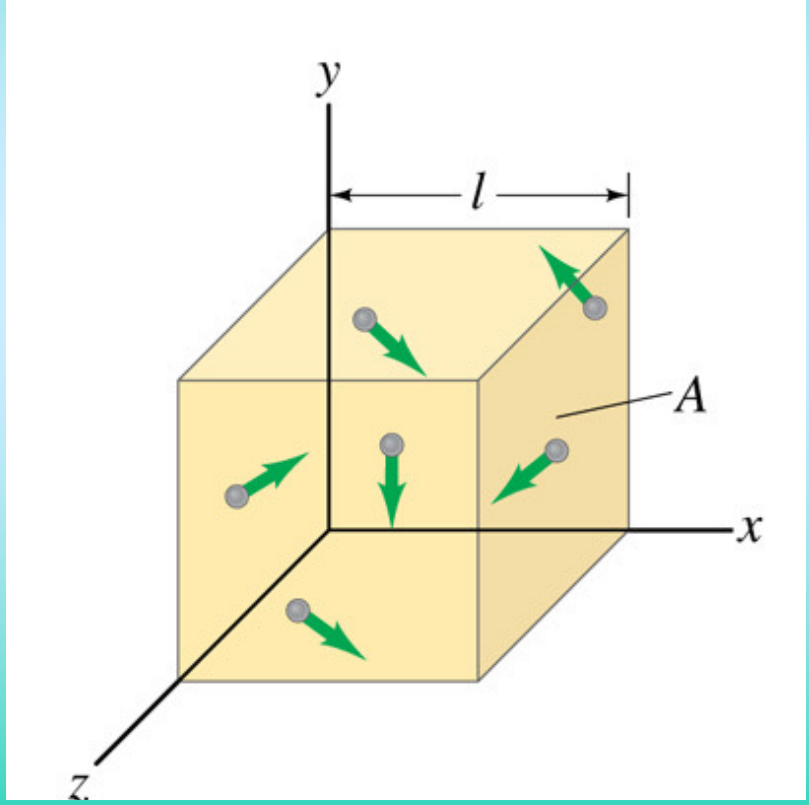
Corso di Fisica

La lezione di oggi

Il comportamento microscopico dei gas

I principi della termodinamica



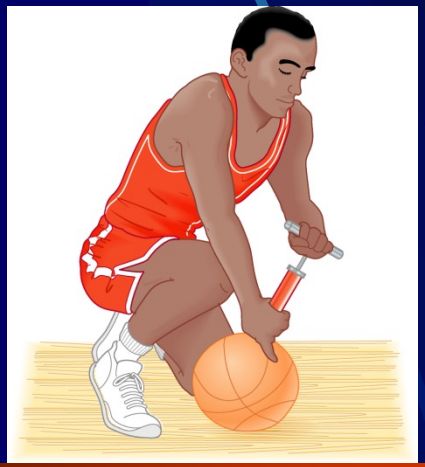


- **Equazione di stato dei gas**
- Applicazioni dell'equazione di stato
- La teoria cinetica dei gas
- Il 1 principio della termodinamica
- Il 2 principio della termodinamica

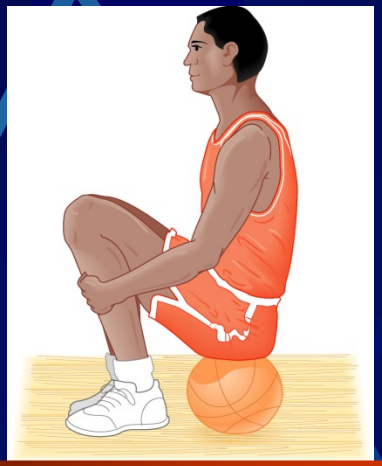
Equazione di stato dei gas ideali

- Gas ideale: non ci sono interazioni tra le molecole
- Condizioni standard (T = 20 ^{o}C, P= 1 atm)
- Gas reale in condizioni standard = gas ideale

Se voglio aumentare P



Aumento il numero di molecole (N)



Diminuisco il volume (V)

Equazione di stato dei gas perfetti

$$P = k\frac{NT}{V}$$

Equazione di stato dei gas ideali

Equazione di stato dei gas perfetti

$$P = k\frac{NT}{V}$$

$$P\,V = N\,k\,T$$

$$k = 1.38 \cdot 10^{-23}\ \text{J/K}$$

Costante di Boltzmann

N: numero di molecole di gas ($\propto$ massa)

T in K, P in Pa, V in m^3

$$P\,V = n\,R\,T$$

$$R = kN_{\text{Avogadro}} = (1.38 \cdot 10^{-23}\ \text{J/K})(6.022 \cdot 10^{23}\ \text{molecole/mole}) = 8.31\ \ \text{J/(mole} \cdot \text{K)}$$

n: numero di moli di gas ($\propto$ massa)

T in K, P in Pa, V in m^3

Moli e massa molecolare

- Unità di massa atomica (u, o uma) è ottenuta assegnando arbitrariamente 12 u al ^{12}C
- 1 u = 1 uma = $1.665 \cdot 10^{-27}$ kg
- Una mole (o grammo-molecola) ➔ numero di Avogadro di quantità elementari (atomi, molecole,....)
- Una mole contiene tante quantità elementari quante ce ne sono in 12 grammi di ^{12}C
- Una mole è il numero di grammi di sostanza uguale alla massa molecolare espressa in uma

Problema

Calcolare la massa di una molecola di ossigeno .

$$m = \frac{M_{\text{molecolare ossigeno}}}{N_{\text{Avogadro}}} = \frac{32.0 \cdot 10^{-3}\ \text{kg/mole}}{6.02 \cdot 10^{23}\ \text{molecole/mole}} = 5.32 \cdot 10^{-26}\ \text{kg/molecola}$$

massa di 1 mole di O_2= $32 \cdot 10^{-3}$ kg

- Equazione di stato dei gas
- **Applicazioni dell'equazione di stato**
- La teoria cinetica dei gas
- Il 1 principio della termodinamica
- Il 2 principio della termodinamica

Trasformazioni isoterme

Parto dall'equazione di stato dei gas

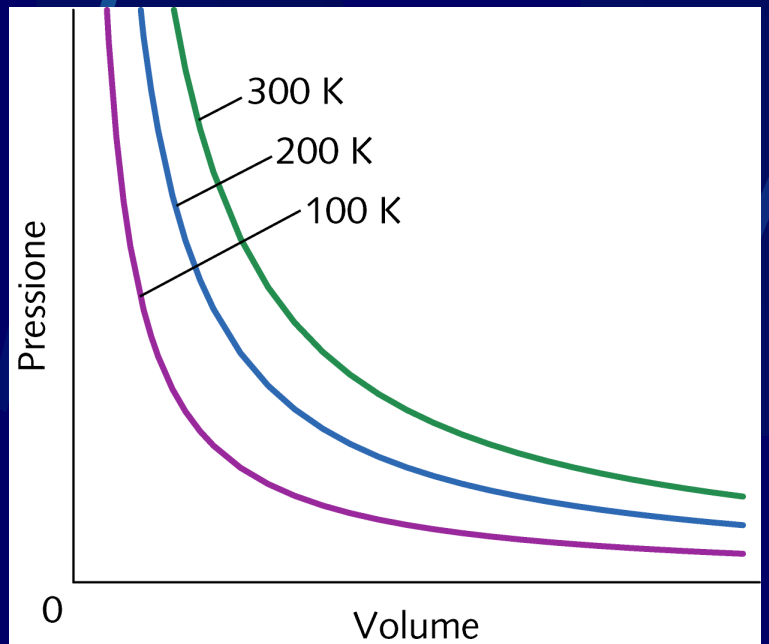
$$P\,V = n\,R\,T$$

Ipotesi:

- T costante (trasformazione isoterma)
- Massa costante

$$P_{iniziale}\,V_{iniziale} = P_{finale}\,V_{finale}$$

Legge di Boyle



Nel piano PV le isoterme sono iperboli

PV = k

Trasformazione isobara

Parto dall'equazione di stato dei gas

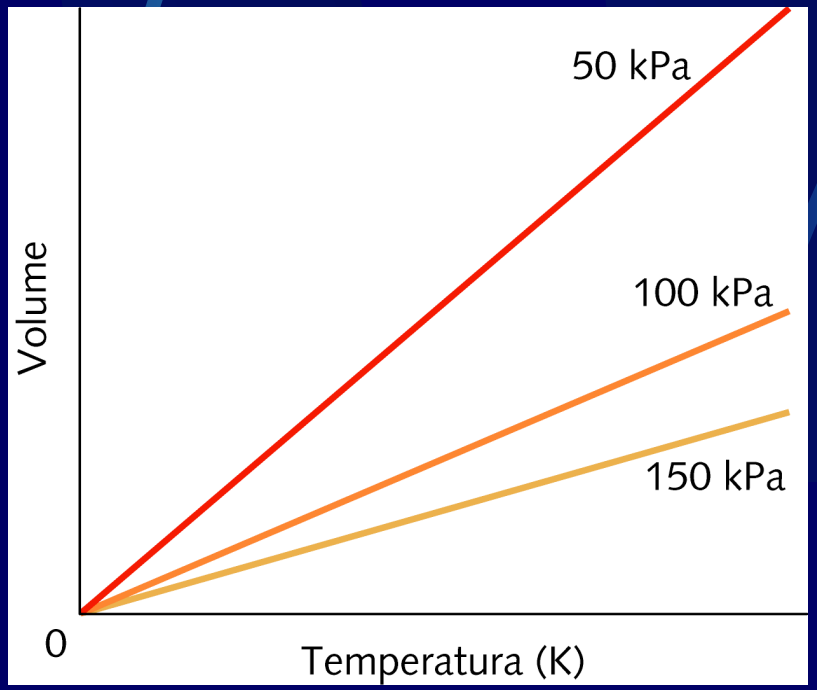
$$P\,V = n\,R\,T$$

Ipotesi:

- P costante (trasformazione isobara)
- Massa costante

Legge di Charles

$$\frac{V_{iniziale}}{T_{iniziale}} = \frac{V_{finale}}{T_{finale}}$$



Nel piano VT le isobare sono rette

$V = k \cdot T$

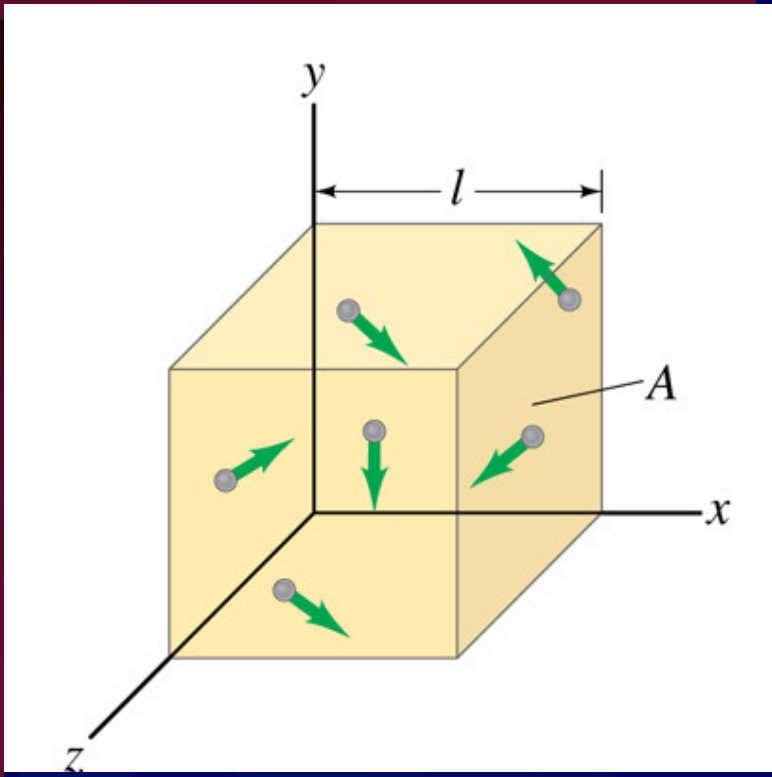
- T = 0, V = 0
- T = 0 ➔ zero assoluto

- Equazione di stato dei gas
- Applicazioni dell'equazione di stato
- **La teoria cinetica dei gas**
- Il 1 principio della termodinamica
- Il 2 principio della termodinamica

La teoria cinetica dei gas

- Pressione e temperatura ➔ grandezze macroscopiche
- Posizione o velocità di una molecola ➔ grandezze microscopiche

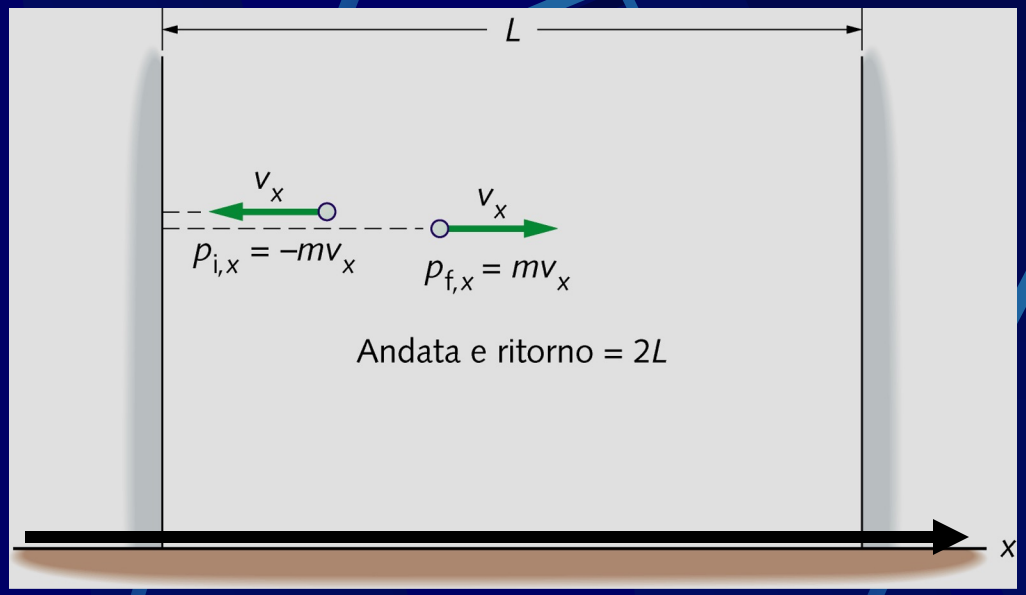
- Come faccio a misurarle ?
- Macroscopiche: manometro e termometro
- Microscopiche: ???
- Teoria cinetica dei gas:
  - gas ➔ insieme di molecole
  - grande Numero di molecole identiche
  - ogni molecola ha massa m ed è puntiforme
  - si muovono in modo casuale e obbediscono alle leggi di Newton
  - solo urti elastici



1859 Maxwell

Teoria cinetica e pressione dei gas

Data una molecola di massa m, con velocità v, in un contenitore di volume V



Quantità di moto

Prima dell'urto	$p_{i,x} = -mv_x$
Dopo l'urto	$p_{f,x} = mv_x$
Variazione	$\Delta p_x = 2mv_x$

F parete su molecola causa la Δp

$$\sum \vec{F} = \frac{\Delta \vec{p}}{\Delta t}$$

Tempo necessario a fare andata e ritorno

$$\Delta t = \frac{2L}{v_x}$$

2 legge di Newton

$$\sum \vec{F} = \frac{\Delta \vec{p}}{\Delta t}$$

$$F = \frac{2mv_x}{2L/v_x} = \frac{mv_x^2}{L}$$

Pressione media

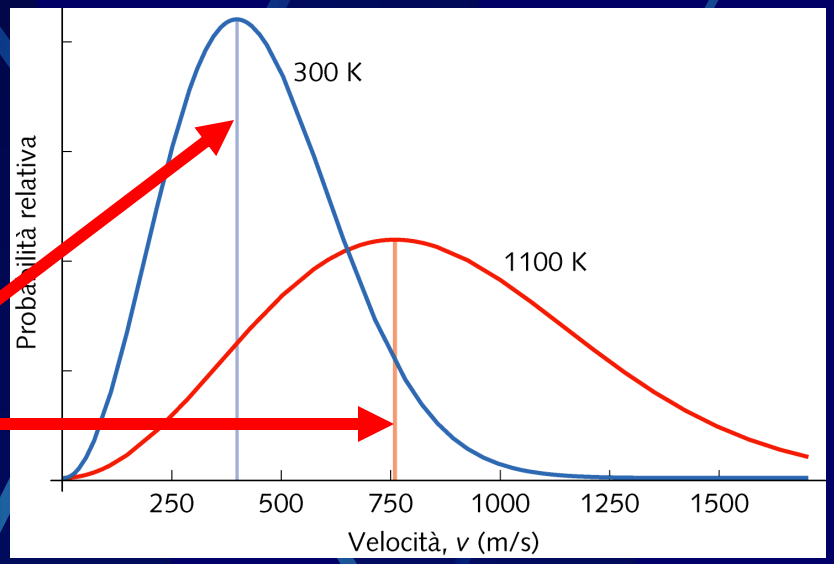
$$P = \frac{F}{A} = \frac{mv_x^2/L}{L^2} = \frac{mv_x^2}{V}$$

Teoria cinetica e pressione dei gas

Distribuzione delle velocità delle molecole di un gas a due temperature

(Maxwell)

Velocità media



Generica velocità in 3 dimensioni

$$(v^2)_m = (v_x^2)_m + (v_y^2)_m + (v_z^2)_m$$

Non ci sono direzioni privilegiate

$$(v_x^2)_m = (v_y^2)_m = (v_z^2)_m$$

$$(v^2)_m = (v_x^2)_m + (v_y^2)_m + (v_z^2)_m = 3(v_x^2)_m$$

ovvero

$$(v_x^2)_m = \frac{1}{3}(v^2)_m$$

Nella pagina precedente avevamo ottenuto

$$P = \frac{mv_x^2}{V}$$

Per N molecole

$$P = \frac{1}{3} N \frac{m(v^2)_m}{V} = \frac{2}{3}\frac{N}{V} K_m$$

$$P \propto K_m$$

Energia cinetica e temperatura

Equazione dei gas perfetti

$$P\,V = N\,k\,T$$

+

Pressione nella teoria cinetica dei gas

$$P = \frac{1}{3} N \frac{m(v^2)_m}{V}$$

$$PV = \frac{1}{3} Nm(v^2)_m = NkT$$

$$\frac{2}{3} \cancel{N}(\frac{1}{2} mv^2)_m = \cancel{N}kT$$

$$K_m = (\frac{1}{2} mv^2)_m$$

L'energia cinetica media delle molecole di un gas è proporzionale alla Temperatura

$$K_m = \frac{3}{2} kT$$

Velocità quadratica media

$$v_{qm} = \sqrt{(v^2)_m} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3kT}{(M/N_A)}} = \sqrt{\frac{3N_A kT}{M}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Energia interna di un gas ideale

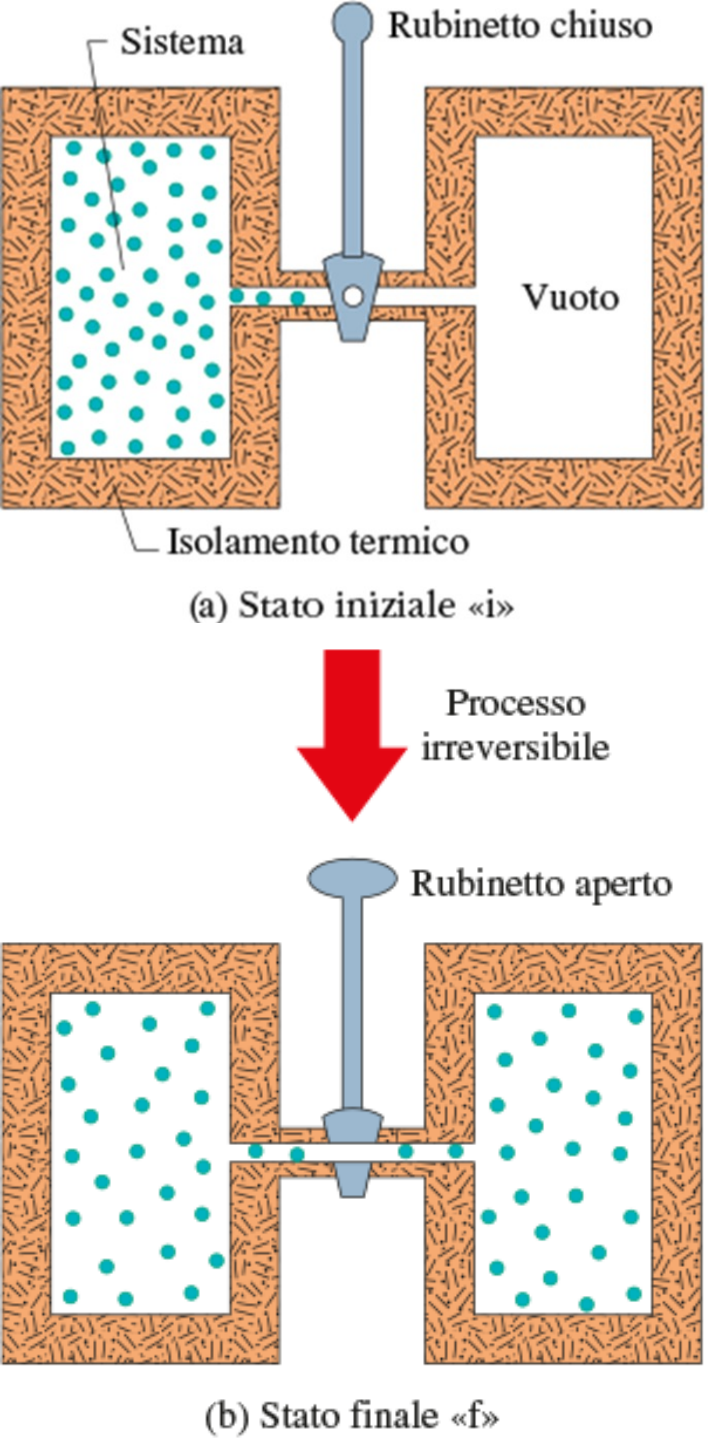
- Energia interna: somma dell'energia potenziale e cinetica delle molecole che la compongono
- $U = \Sigma_i (U_i + K_i)$
- Gas perfetto: urti elastici
  - $U_i = 0$
  - $K_i = 3/2\ kT$

$$U = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} \frac{N}{N_A} N_A kT = \frac{3}{2} nRT$$

Numero di molecole

<u>Dipende solo dalla temperatura!!!</u>

Numero di moli



Espansione libera

La distribuzione di velocità non cambia

La temperatura non cambia

La legge di Dalton (o delle pressioni parziali)

- Considero una miscela di due gas perfetti
- I due gas non interagiscono/reagiscono tra di loro
- Le molecole non interagiscono tra di loro
- La pressione è data dagli urti delle molecole sulle pareti
- Il contributo alla pressione totale è indipendente per i 2 gas

Gas 1

$$P_1 = \frac{N_1 k T}{V}$$

Gas 2

$$P_2 = \frac{N_2 k T}{V}$$

Gas (1+2)

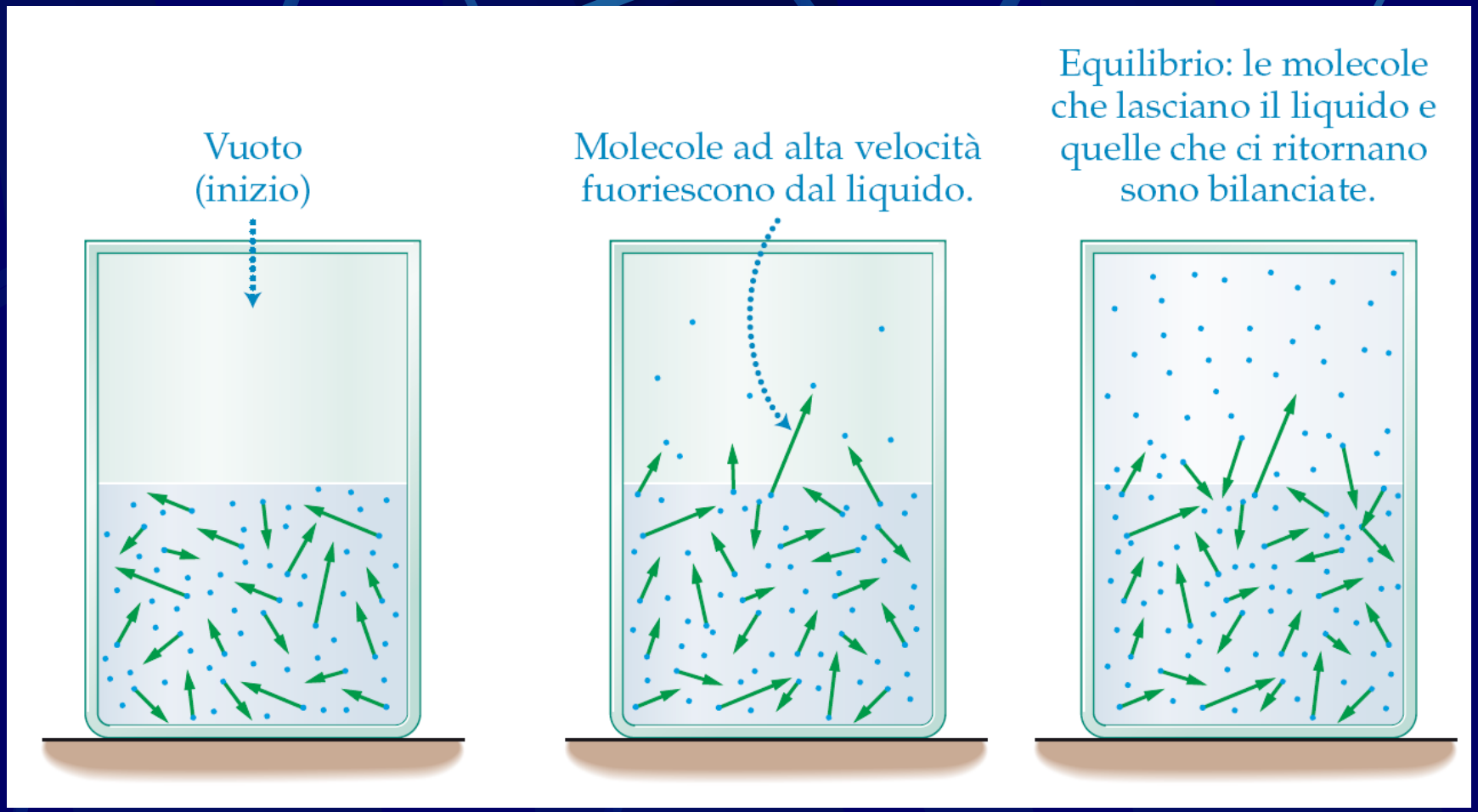
$$P_{totale} = \frac{(N_1 + N_2) k T}{V}$$

$$P_{totale} = P_1 + P_2$$

Legge di Dalton

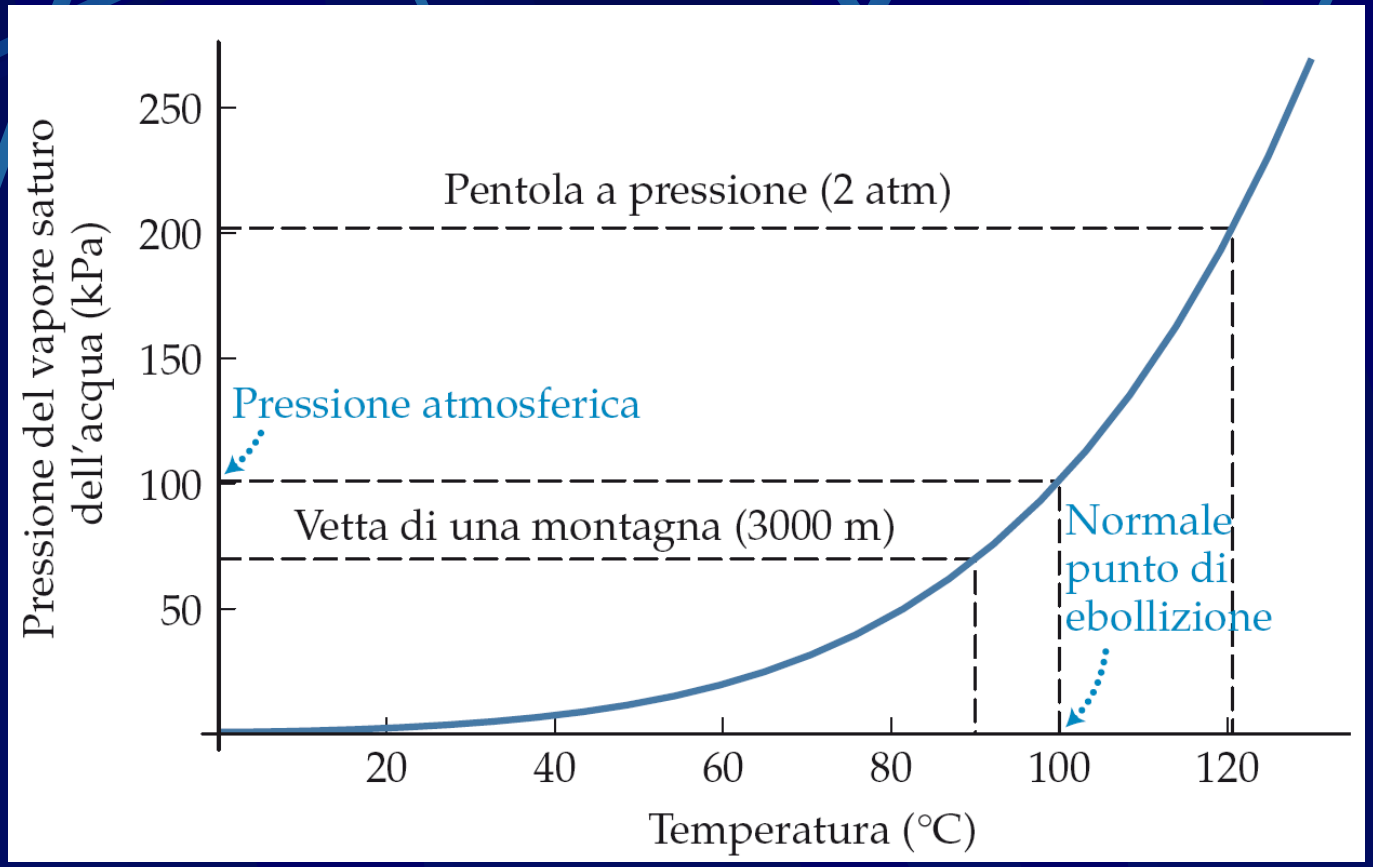
In una miscela, ciascun gas esercita la pressione che eserciterebbe se occupasse da solo tutto il volume

Liquido in equilibrio con il suo vapore



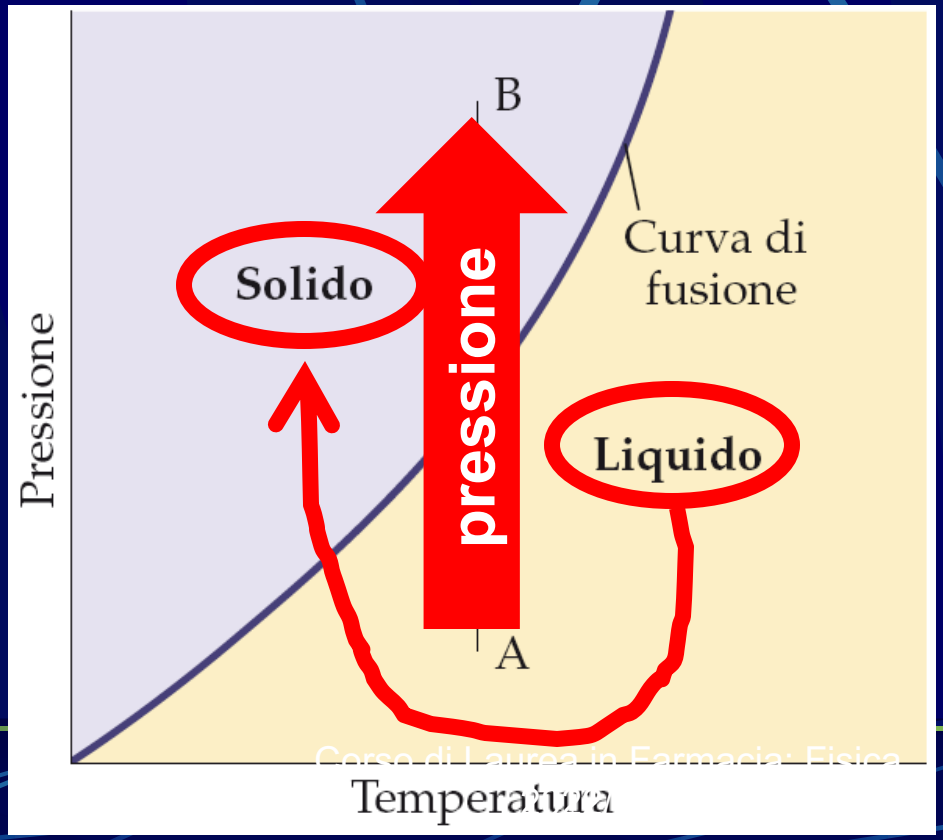
Pressione di vapore saturo o pressione di equilibrio

Pressione del vapore saturo dell'acqua in funzione della temperatura



Stati di aggregazione della materia

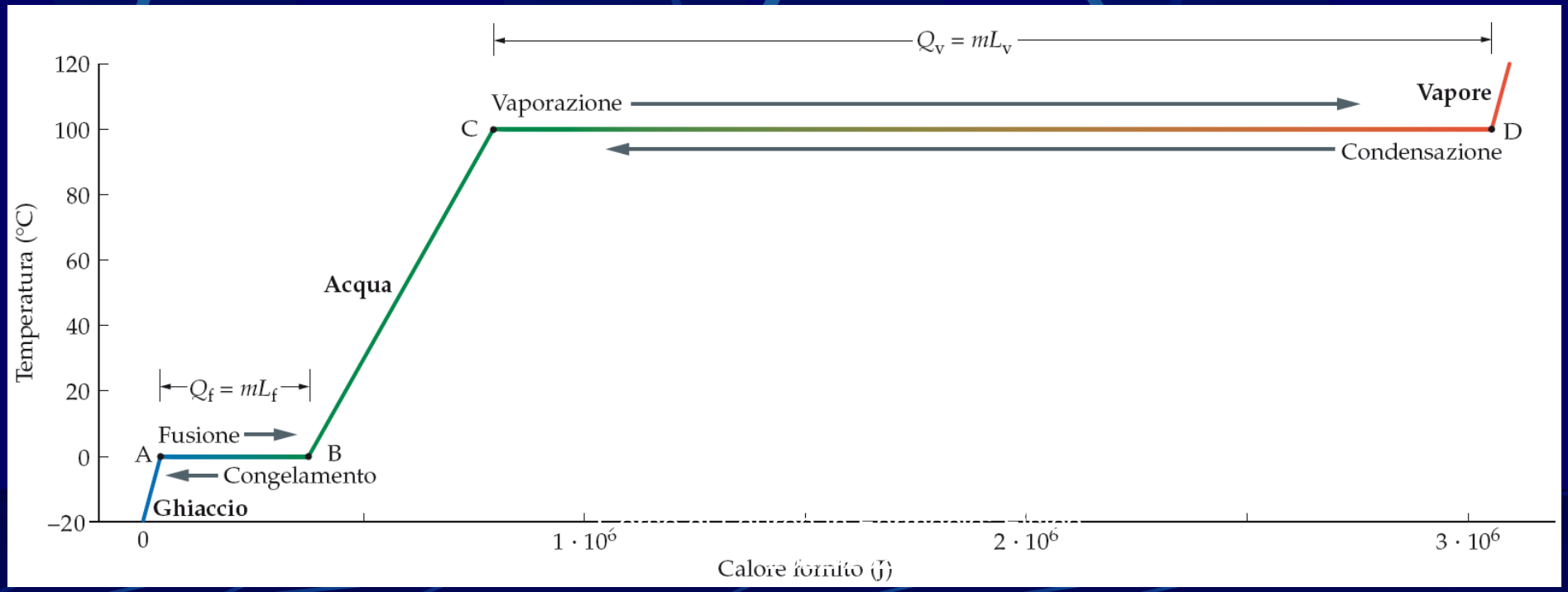
- SOLIDO: volume e forma propri
- LIQUIDO: volume proprio, forma del recipiente
- AERIFORME (GAS): né volume né forma propri, occupa tutto lo spazio disponibile



Calore latente

ESPERIMENTO

- Cubetto di ghiaccio a temperatura – 20 °C
- Lo riscaldo (→ fornisco calore Q)
- Il ghiaccio raggiunge 0 °C
- Continuo a riscaldarlo (→ continuo a fornire calore Q)
- Si scioglie (*diventa acqua*)→cambia stato di aggregazione

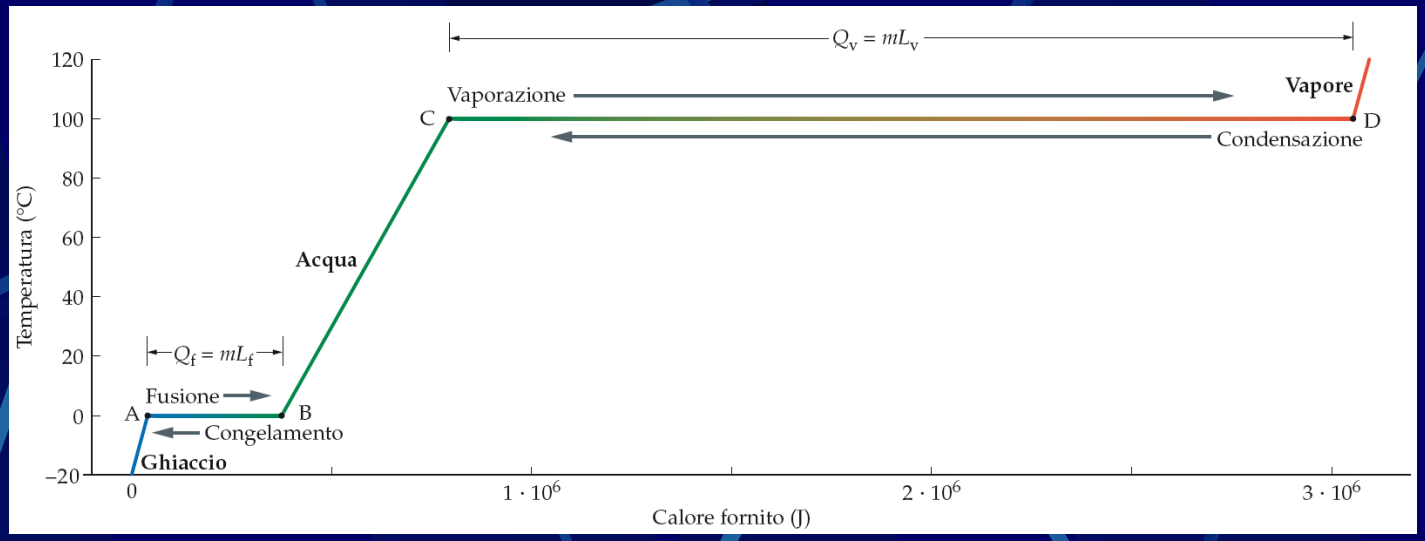


Questo fenomeno è

necessario se vale la

<u>Conservazione dell'energia</u>

Calore latente



$$L = \frac{Q}{m}$$

- L = calore latente
- Calore da fornire a 1 kg di sostanza per ottenere una trasformazione di stato di aggregazione (= cambiamento di fase)
- Durante la trasformazione di fase la temperatura della sostanza deve rimanere costante
- Nel S.I: si misura in J/kg

Siamo investiti da:

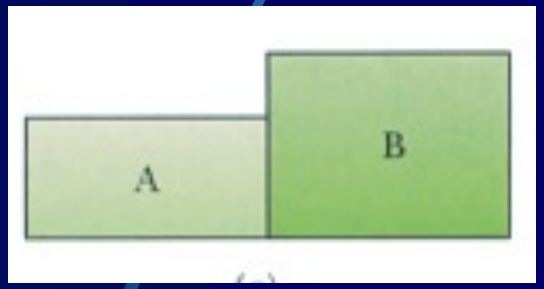
a) 1 kg di acqua a 100 ^{o}C

b) 1 kg di vapore d'acqua a 100 ^{o}C

In quale dei due casi la scottatura è più grave?

- Equazione di stato dei gas
- Applicazioni dell'equazione di stato
- La teoria cinetica dei gas
- **Il 1 principio della termodinamica**
- Il 2 principio della termodinamica

Principio zero della termodinamica



un altro possibile enunciato del

Principio zero della termodinamica

$$T_A = T_{termometro}$$

$$T_B = T_{termometro}$$

$$\Downarrow$$

$$T_A = T_B$$

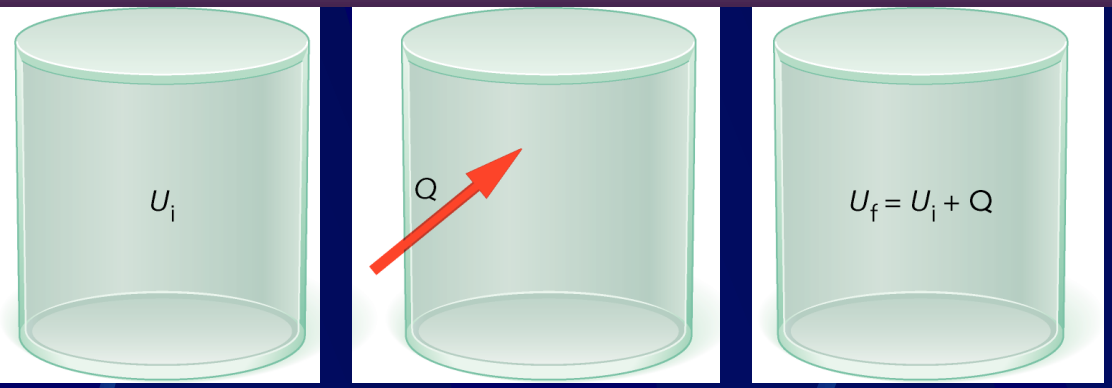
ovvero: A e B sono in equilibrio termico

ovvero: non fluisce calore da A a B

Il primo principio della termodinamica

- Voglio applicare la conservazione dell'energia
- Il calore è una forma di energia
- Energia interna: somma di energie potenziale e cinetica

- Caso 1: nel sistema, entra una quantità di calore Q



$t = t_0$ $t = t_1$ $t = t_2$

$$U_f = U_i + Q$$

$$\Delta U = U_f - U_i = Q$$

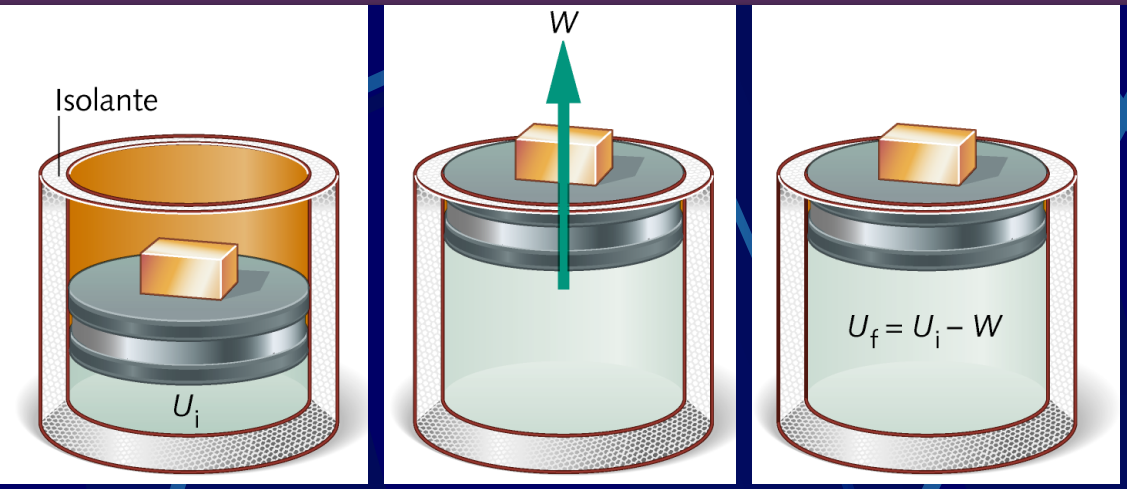
Convenzione importante

Il sistema acquista calore: $Q > 0$

Il sistema cede calore: $Q < 0$

Il primo principio della termodinamica

- Caso 2: il sistema compie un lavoro sull'ambiente esterno



$t = t_0$ $t = t_1$ $t = t_2$

$$U_f = U_i - L$$

$$\Delta U = U_f - U_i = -L$$

Convenzione importante

Il sistema compie lavoro: $L > 0$

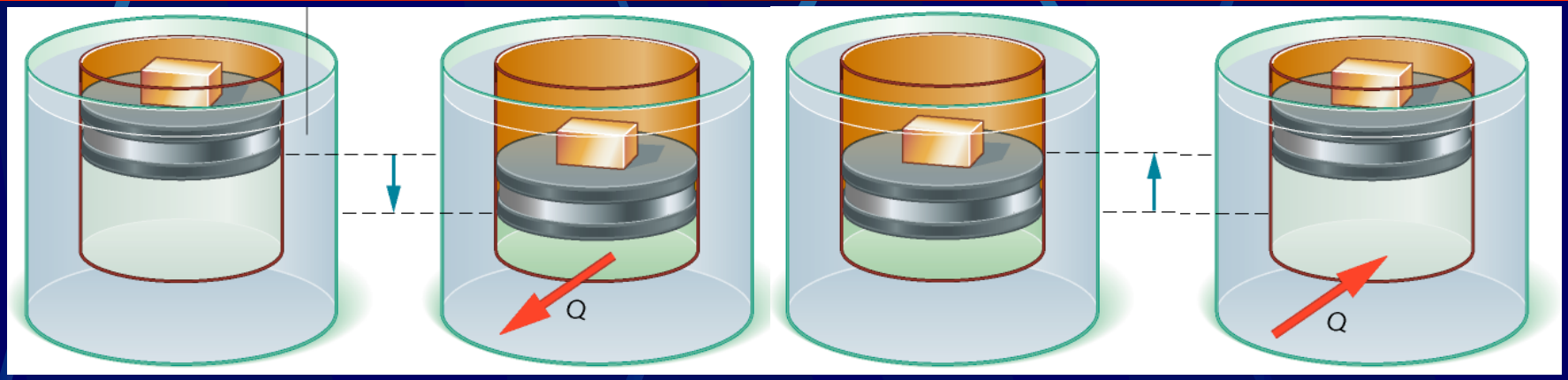
Compio lavoro sul sistema: $L < 0$

Primo principio della termodinamica

$$\Delta U = Q - L$$

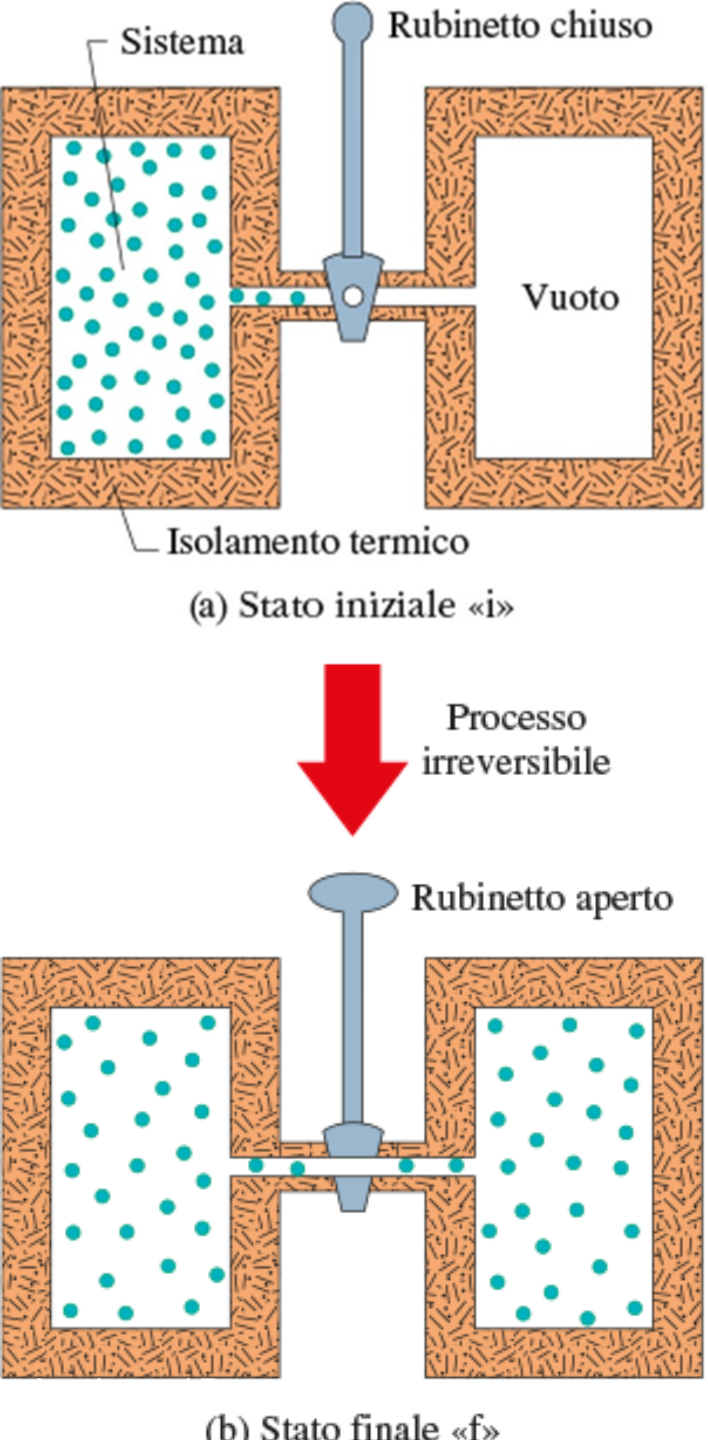
Trasformazioni reversibili e irreversibili

- Processi quasi-statici: sono molto lenti
- Il sistema è sempre in equilibrio con l'ambiente circostante
- P e T sono sempre uniformi
- Sistemi privi di attrito e forze dissipative
- Questi processi sono reversibili ➔torno allo stato iniziale



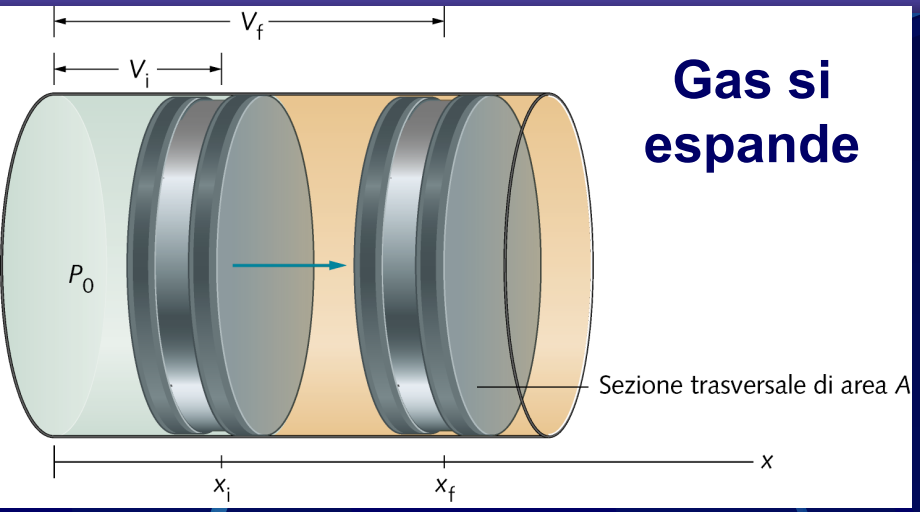
- Nella realtà tutti i processi sono irreversibili (attrito,.....)
- Ma noi faremo sempre l'approssimazione di processi reversibili

Trasformazioni reversibili e irreversibili

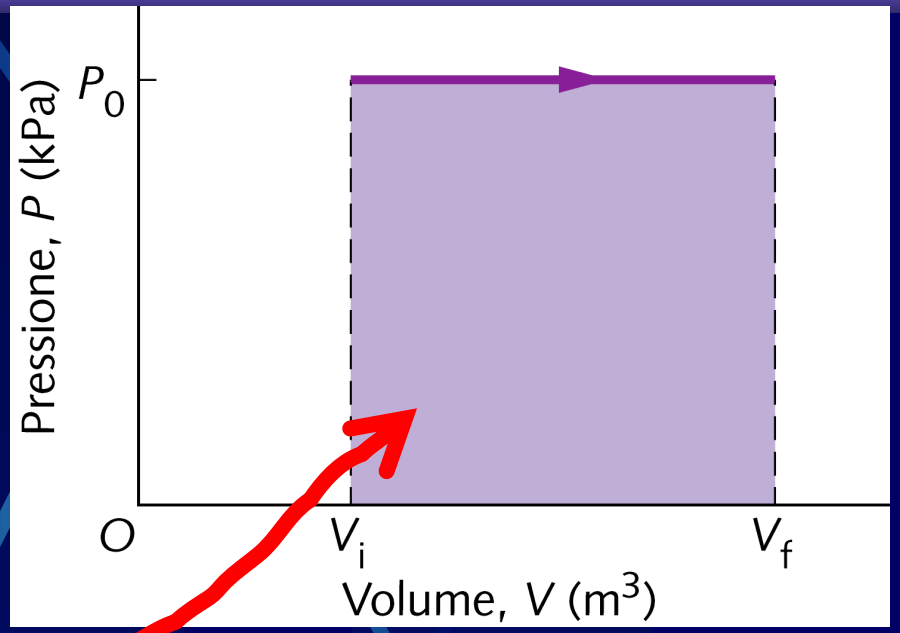


- Nella realtà tutti i processi sono irreversibili (attrito,.....)
- Ma noi faremo sempre l'approssimazione di processi reversibili

Trasformazione isobara



Gas si espande



Il gas compie un lavoro L sul pistone

$$L = F \cdot (x_f - x_i) =$$

$$P \cdot A \cdot (x_f - x_i) =$$

$$P \cdot (Ax_f - Ax_i) =$$

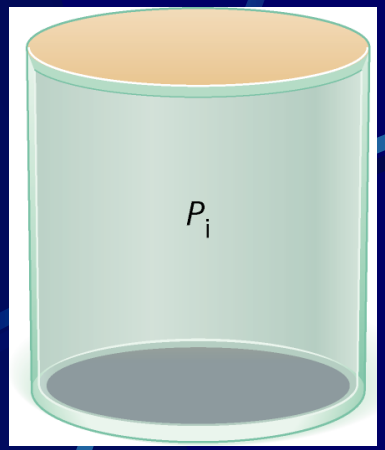
$$P \cdot (V_f - V_i) = P \cdot \Delta V$$

L = area sotto la curva che rappresenta la trasformazione nel diagramma PV

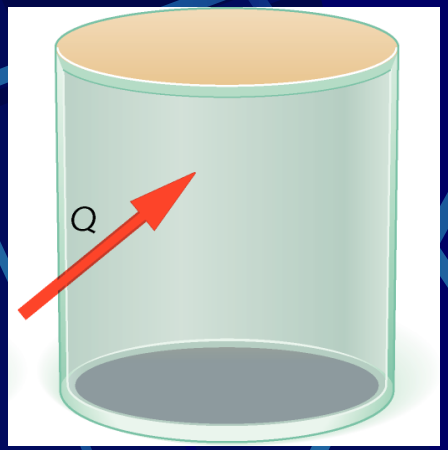
Primo principio della termodinamica

$$Q = \Delta U + P \cdot \Delta V$$

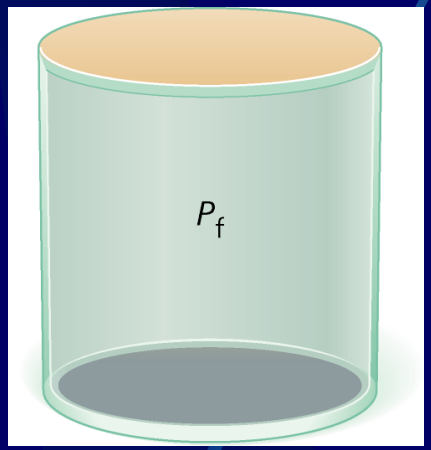
Trasformazione isocora



Il recipiente contiene un gas



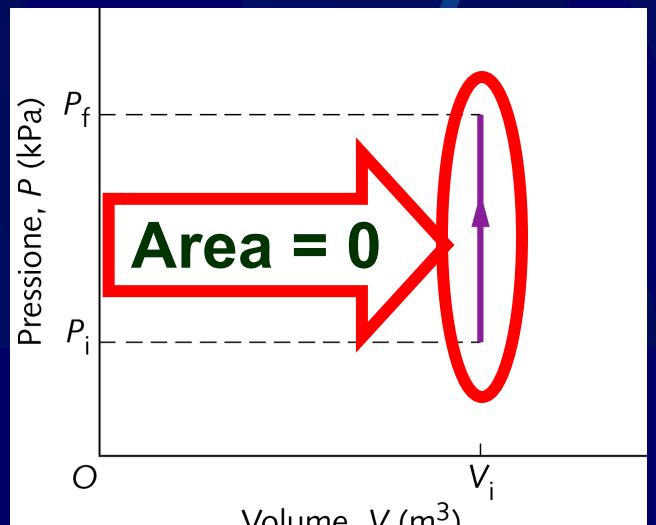
Fornisco una quantita' di calore Q



Il volume rimane costante

$$L = F \cdot (x_f - x_i) = 0$$

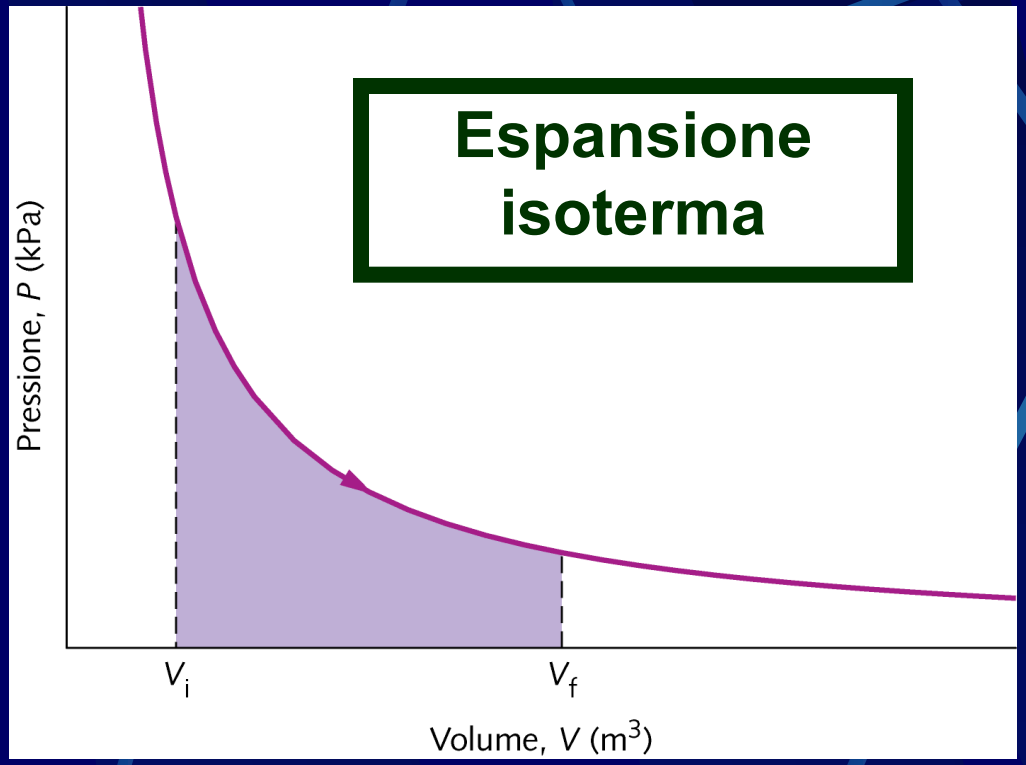
Trasformazione isocora → L = 0



Primo principio della termodinamica

$\Delta U = Q$

Trasformazione isoterma



Equazione dei gas perfetti

$$P\,V = N\,k\,T$$

$$T = \text{costante}$$

$$P\,V = \text{costante}$$

$$P = \frac{\text{costante}}{V}$$

Nel piano PV la trasformazione è descritta da un'iperbole

Il lavoro L è l'area sottesa dalla curva

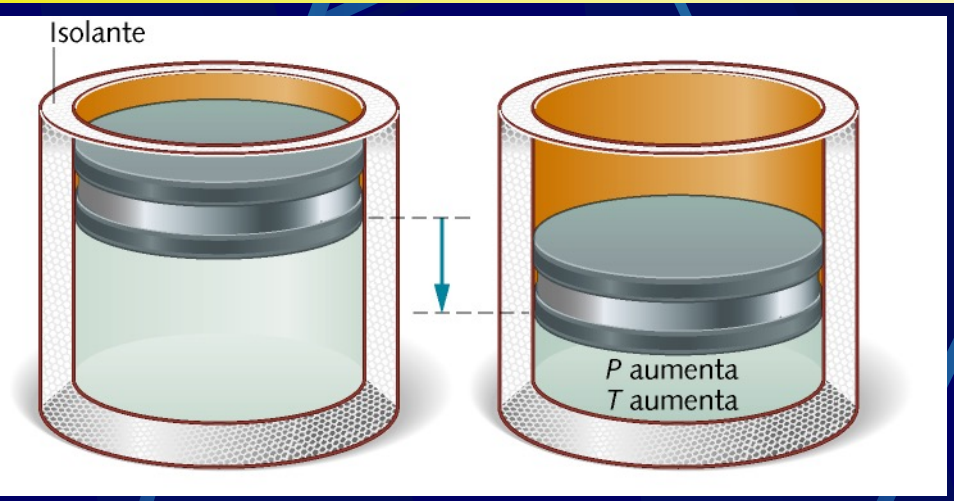
$$L = NkT\,\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = nRT\,\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

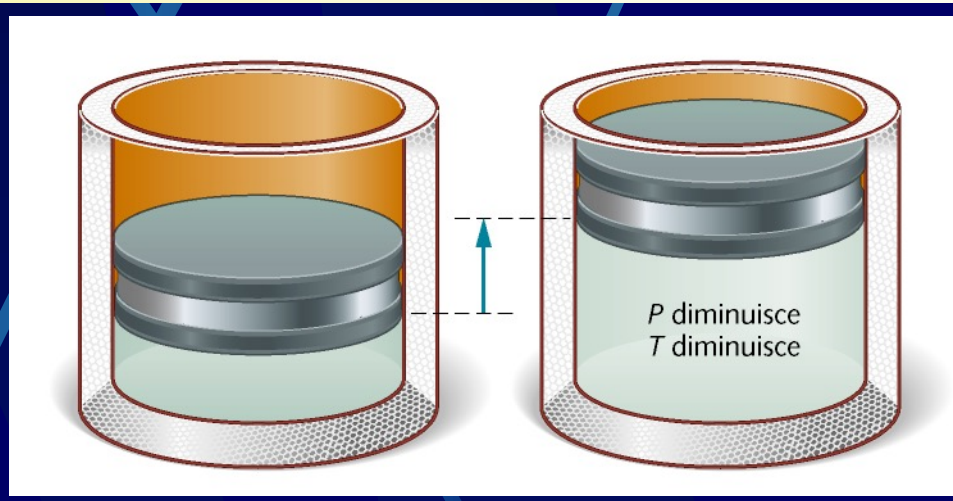
Nota. Se comprimo il gas, $V_f/V_i<1$, $\ln(V_f/V_i)<0$, $L<0$, compio lavoro sul sistema

Trasformazione adiabatica

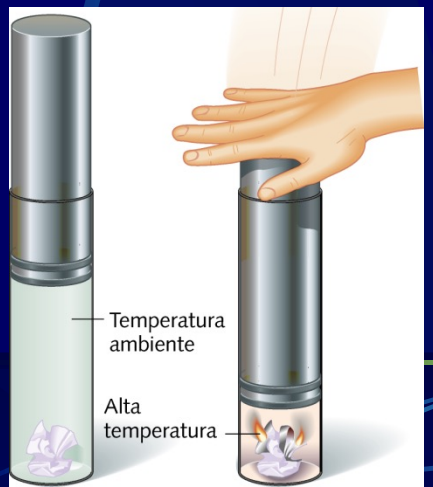
Non ho scambio di calore con l'esterno

Q = 0



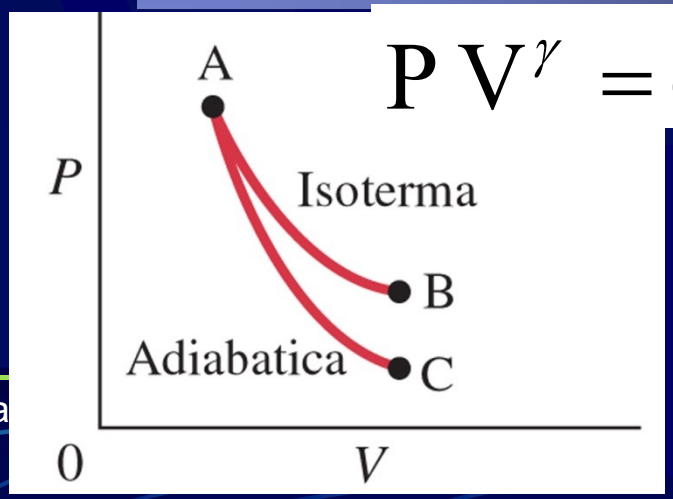


Compressione adiabatica



Una compressione veloce è una buona approssimazione di adiabatica

Espansione adiabatica



$$P\,V^{\gamma} = \text{costante}$$

$\gamma > 1$

$\gamma = C_P/C_V$

Gas perfetto

Calore specifico di un gas perfetto monoatomico

Capacità termica $C = Q/\Delta T$

Calore specifico $c = C/M = Q/(\Delta T\ M)$

Calore specifico molare $c_m = Q/(\Delta T\ n) = c\ M_m$ M_m = M molare

Variazione di Energia interna $\Delta U = Q - L$

Gas monoatomico $U = 3/2\ n\ R\ T$

Trasformazione a volume costante

$Q = \Delta U = 3/2\ n\ R\ \Delta T \rightarrow C_v = 3/2\ R$

C_v è il calore specifico molare a volume costante

Calore specifico di un gas perfetto monoatomico 2

Trasformazione a pressione costante

$$Q = \Delta U + L = 3/2\ n\ R\ \Delta T + P\ \Delta V$$

$$= 3/2\ n\ R\ \Delta T + n\ R\ \Delta T \rightarrow C_P = 5/2\ R$$

C_P è il calore specifico molare a pressione costante

Funzioni di stato

- Il valore di una funzione (= variabile) di stato dipende solo dallo stato in cui si trova il sistema e non da come sia stato raggiunto quello stato
- Esempio: energia interna U

Entalpia

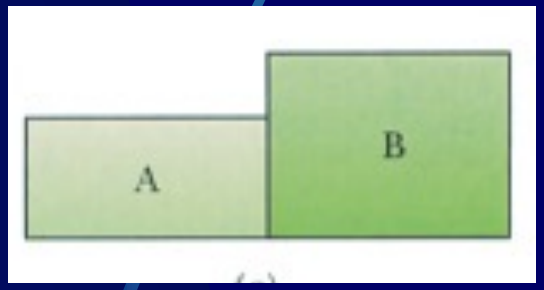
- Da greco *entalpò*, riscaldo
- Funzione di stato
- $H = U + P \cdot V$

- In una isobara: $L = P(V_2 - V_1)$
- 1 principio:
  - $U_2 - U_1 = Q - P(V_2 - V_1)$
  - $(U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = Q$
  - $H_2 - H_1 = \Delta H = Q$

- $\Delta H < 0$ reazione esotermica
- $\Delta H > 0$ reazione endotermica

- Equazione di stato dei gas
- Applicazioni dell'equazione di stato
- La teoria cinetica dei gas
- Il 1 principio della termodinamica
- **Il 2 principio della termodinamica**

Principio zero della termodinamica



un altro possibile enunciato del

Principio zero della termodinamica

$$T_A = T_{termometro}$$

$$T_B = T_{termometro}$$

$$\Downarrow$$

$$T_A = T_B$$

ovvero: A e B sono in equilibrio termico

ovvero: non fluisce calore da A a B

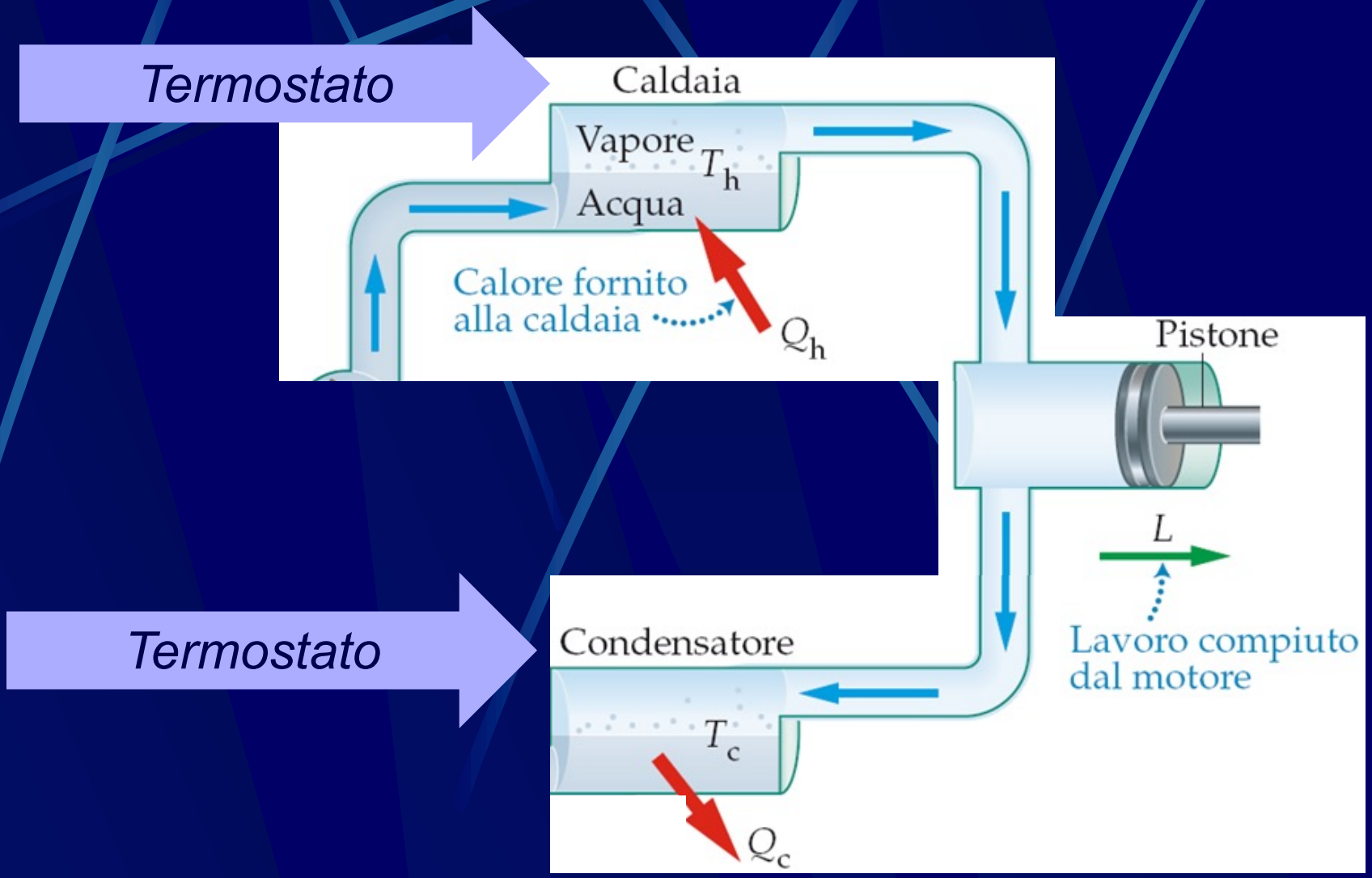
Il 2º principio della termodinamica

- 1º principio della termodinamica:
  - l'energia è conservata
- 2º principio della termodinamica:
  - l'energia è conservata (vale il 1 principio)
  - i processi hanno una *direzione* (freccia del tempo)

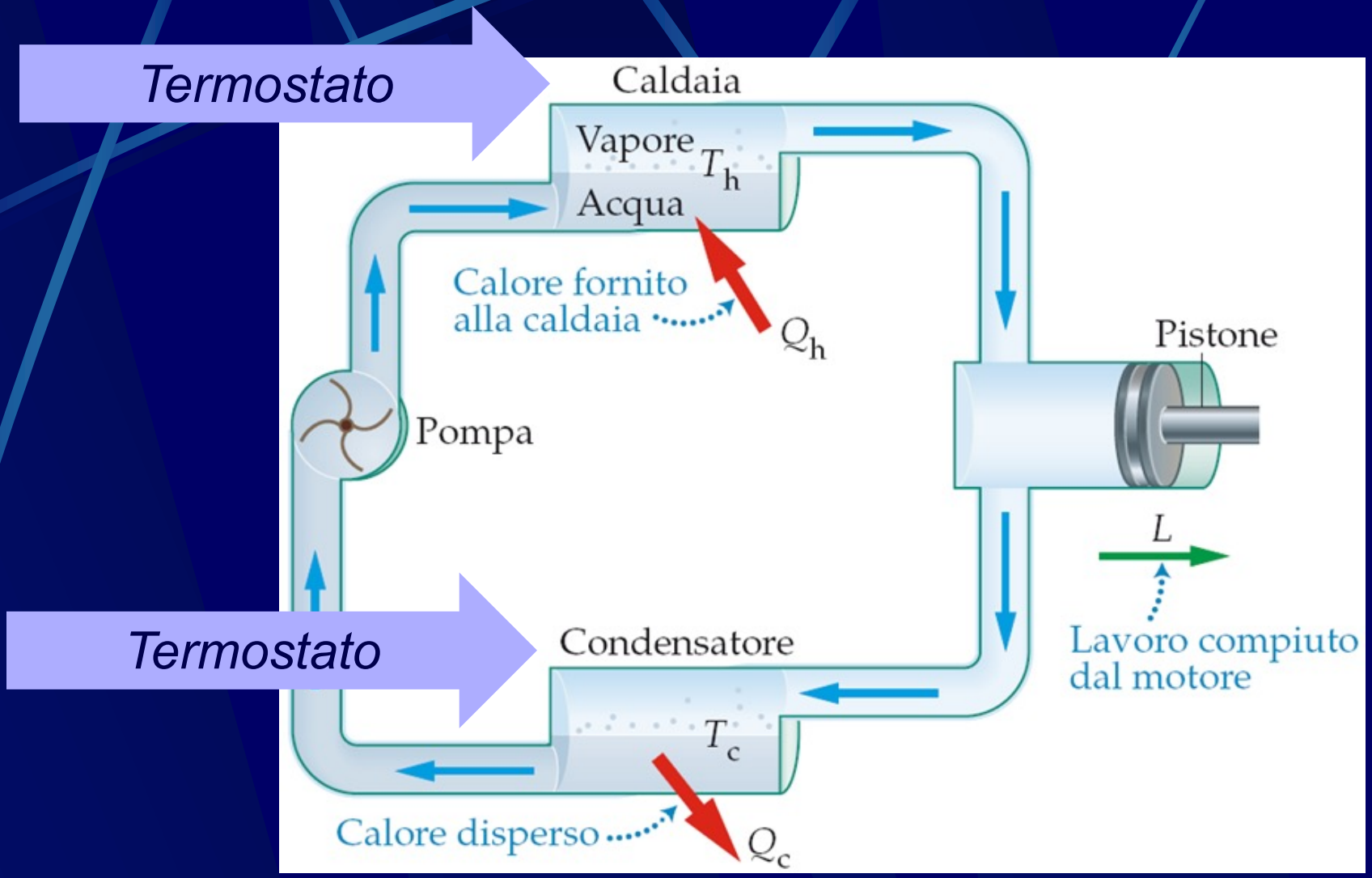
Macchina termica

Dispositivo che trasforma in lavoro il calore

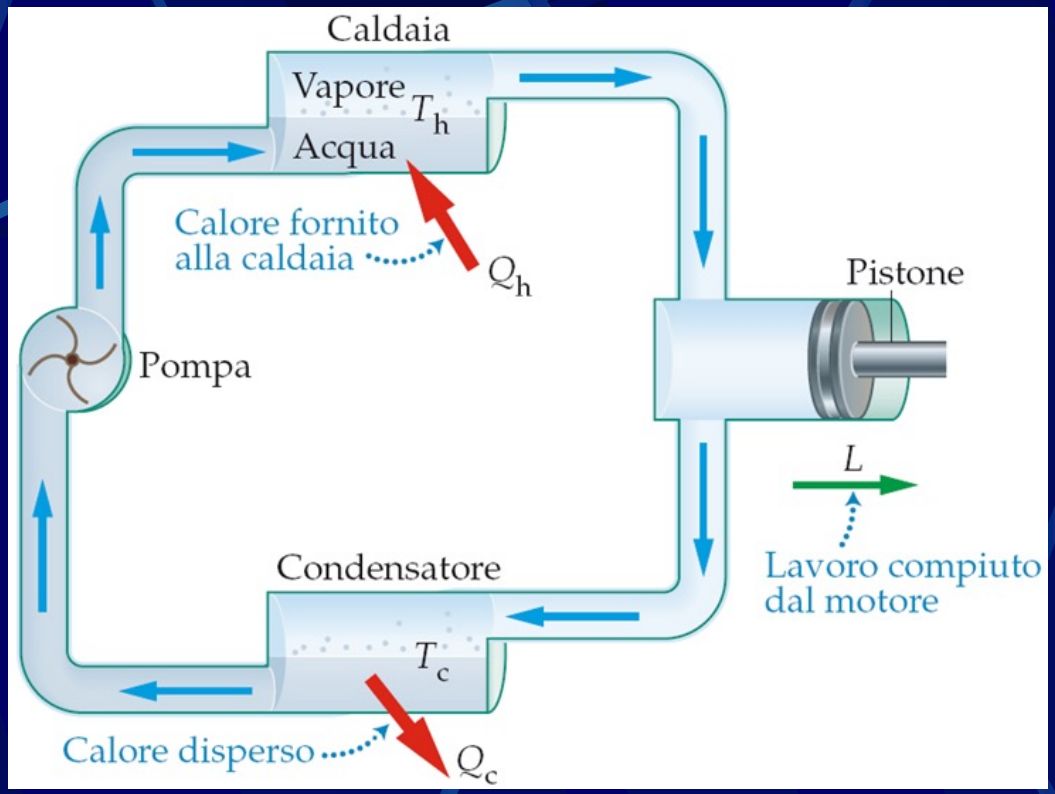
Macchina termica



Macchina termica



Efficienza = Rendimento



$$\varepsilon = \frac{L}{Q_{calda}} = \frac{Q_{calda} - Q_{fredda}}{Q_{calda}} = 1 - \frac{Q_{fredda}}{Q_{calda}}$$

2º principio della termodinamica

Enunciato di Clausius

Quando corpi a temperature differenti sono posti in contatto termico, il passaggio spontaneo di calore che ne risulta è sempre dal corpo a temperatura più alta al corpo a temperatura più bassa

Il passaggio spontaneo di calore non va mai nella direzione opposta

Nota

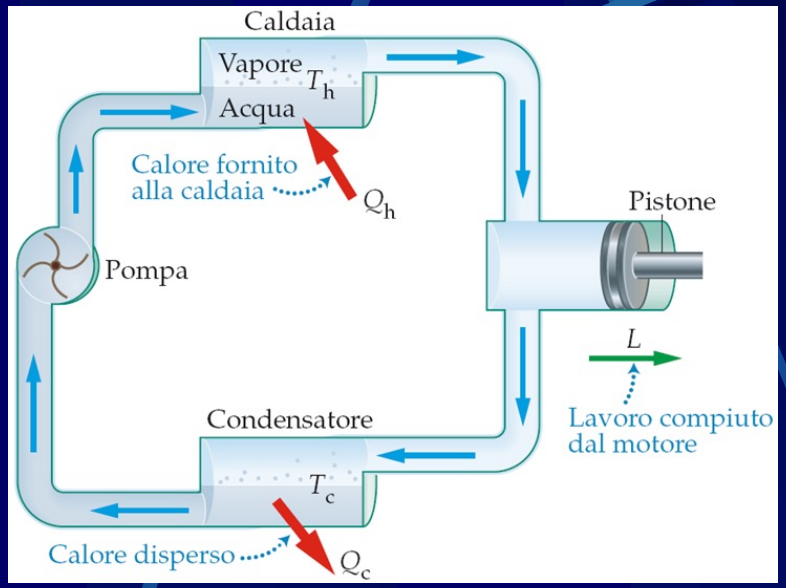
Il principio 0 mette l'accento sulla temperatura

2º principio della termodinamica

Enunciato di Kelvin

È impossibile realizzare una macchina termica il cui solo risultato sia di produrre lavoro scambiando calore con una sola sorgente

Teorema di Carnot

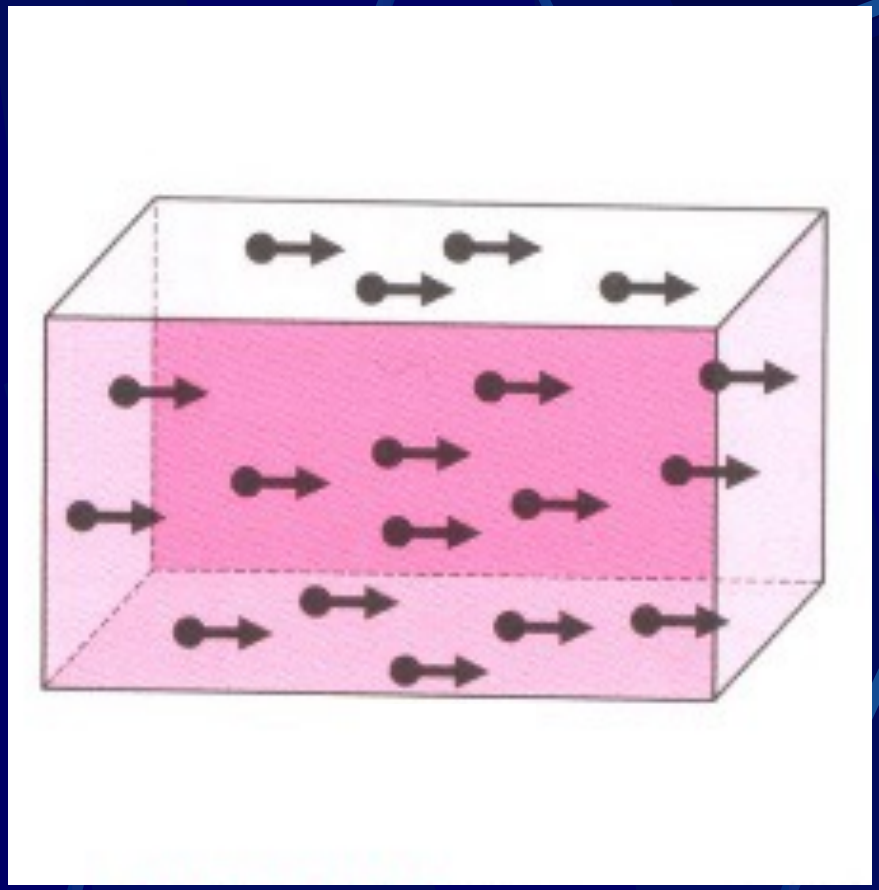


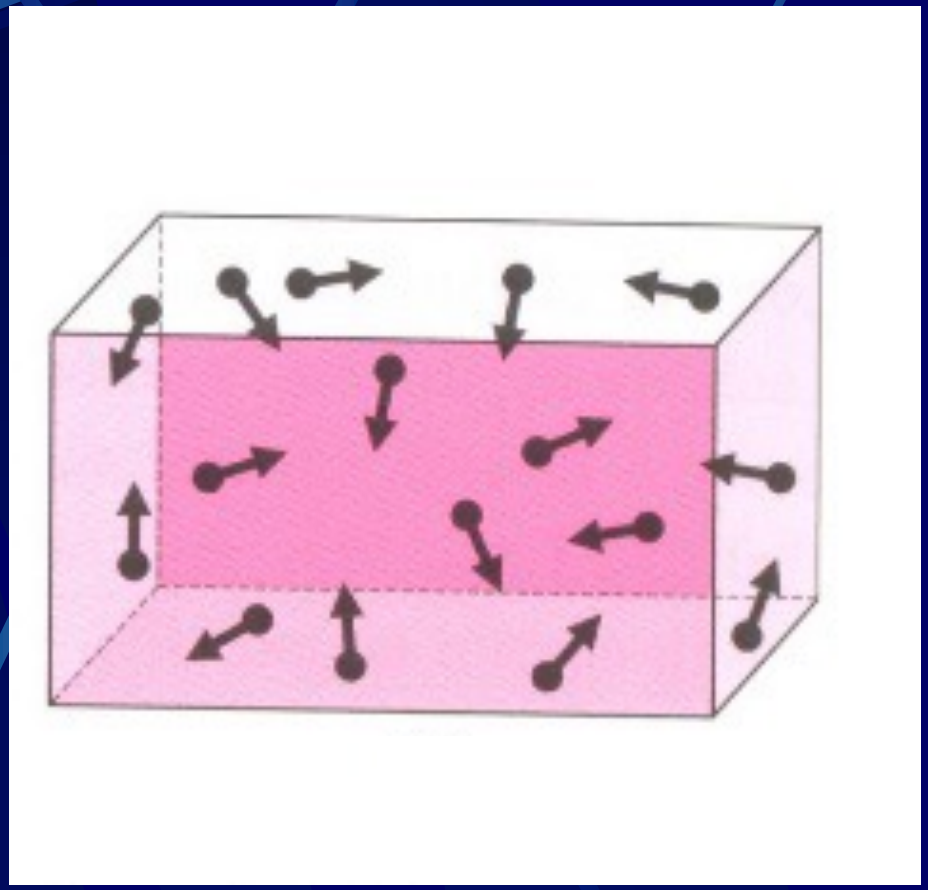
Il rendimento massimo dato da una macchina termica che operi tra due temperature costanti si ottiene nel caso sia reversibile

Tutte le macchine reversibili che operano tra le stesse temperature hanno uguale rendimento

$$\varepsilon_{Max} = 1 - \frac{Q_{fredda}}{Q_{calda}} = 1 - \frac{T_{fredda}}{T_{calda}}$$

Entropia





$$E = \frac{3}{2} NkT$$

$$E = \frac{3}{2} NkT$$

sono diverse … devo avere una grandezza fisica che permetta di caratterizzarle

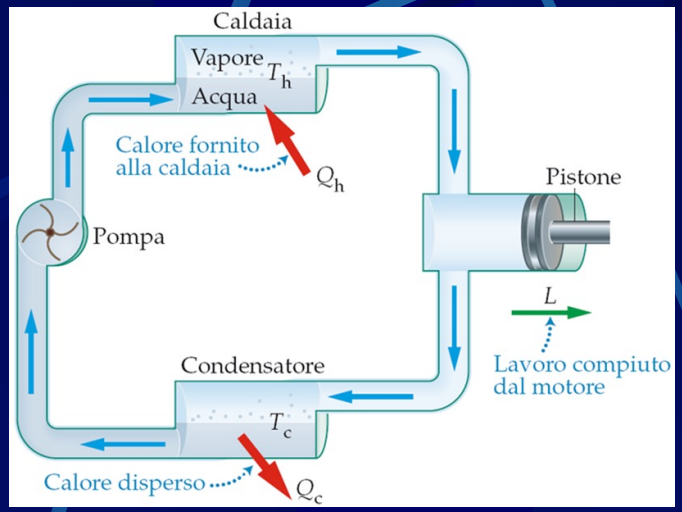
Entropia

- Dal greco *en tropè*, mutazione/trasformazione interna
- Sorgente a temperatura T (termostato)
- Scambio di calore Q (ceduto o assorbito, > o < di zero)

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

- Q DEVE essere trasferito con una trasformazione *reversibile* a T costante
- Si misura in J/K
- S è una funzione di stato
  - Dipende solo da stato iniziale e stato finale
  - Posso calcolarla anche per trasformazioni irreversibili

Variazione di entropia in una macchina reversibile



$$\Delta S_{calda} = -\frac{Q_{calda}}{T_{\text{calda}}}$$

$$\Delta S_{fredda} = \frac{Q_{fredda}}{T_{\text{fredda}}}$$

Dal Teorema di Carnot (macchine reversibili)

$$\frac{Q_{fredda}}{\text{Q}_{\text{calda}}} = \frac{T_{fredda}}{T_{\text{calda}}}$$

$$\Delta S_{totale} = 0$$

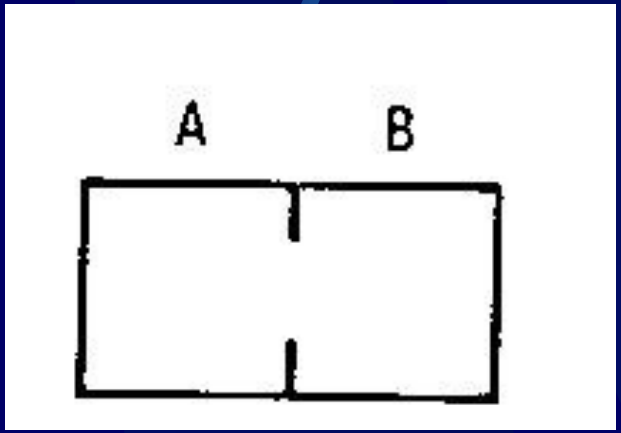
Entropia dell'universo

- Macchina reversibile: $\Delta S = 0$
- Macchina irreversibile: $\Delta S > 0$

- Entropia dell'universo:
  - Quando avviene una trasformazione <u>reversibile</u>: NON CAMBIA
  - Quando avviene una trasformazione *irreversibile*: AUMENTA

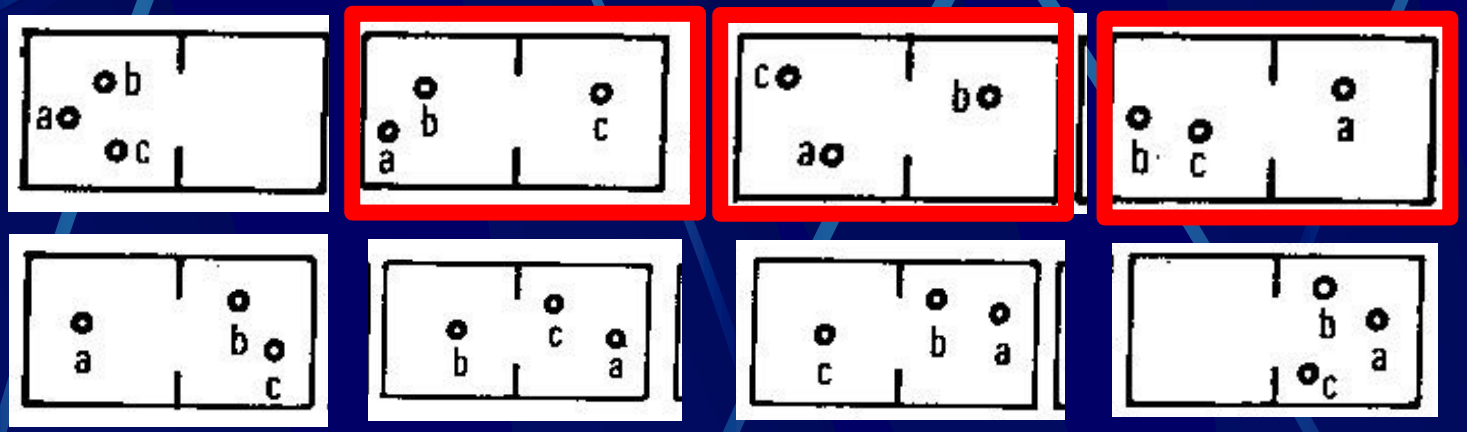
Interpretazione statistica del 2 principio

- Sistema termodinamico: insieme di molecole
- Macrostato: sistema di cui conosco n, P, T, V
- Microstato: sistema di cui conosco posizione e velocità di TUTTE le molecole
- Considero 2 recipienti A e B, comunicanti tra loro:



Interpretazione statistica del 2 principio

- Considero 3 molecole, DISTINGUIBILI tra loro.
- Posso sistemarle in vari modi:



Probabilità di avere 3 molecole in A → P(3A) = 1/8

P(2A) = 3/8 → microstato più probabile → MASSIMO DISORDINE

n=3 molecole = 8 microstati = $2^3 = 2^n$

100 molecole = $2^{100} \approx 10^{30}$

Ordine, disordine, entropia

- Aumento entropia → Aumento disordine
- $\Delta S \geq 0$
- P = probabilità di un macrostato

Formula di Boltzmann

$$S = k_B \log P$$

k_B = costante di Boltzmann $1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K

3 principio della termodinamica

- È impossibile diminuire la temperatura di un corpo fino a raggiungere lo zero assoluto in un numero finito di passi
- Non esiste una temperatura uguale o più bassa dello zero assoluto
- Lo zero assoluto non è raggiungibile

Riassumendo

La termodinamica permette di formalizzare le trasformazioni fisiche con scambi di calore

Il corpo umano funziona secondo le leggi della termodinamica (metabolismo)

Primo esercizio da fare a casa

Qual è la velocità quadratica media delle molecole presenti nell'aria (O_2 (32) e N_2 (28)) a temperatura ambiente (20 ^oC) ?

Secondo esercizio da fare a casa

Un cilindro dotato di un pistone mobile contiene 2.50 moli di argon a temperatura costante di 295 K. Quando il gas viene compresso isotermicamente, la sua pressione aumenta da 101 kPa a 121 kPa. Trova:

1. Il volume finale del gas
2. Il lavoro necessario a ottenere la compressione
3. La quantità di calore scambiata

Soluzione del primo esercizio da fare a casa

$$m(O_2) = M_{O_2} \cdot (\text{u.m.a.}) = (32)(1.66 \cdot 10^{-27}\ \text{kg}) = 5.3 \cdot 10^{-26}\ \text{kg}$$

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3(1.38 \cdot 10^{-23}\ \text{J/K})(273+20)}{5.3 \cdot 10^{-26}\ \text{kg}}} = 480\ \text{m/s} = 1700\ \text{km/h}$$

$$m(N_2) = M_{N_2} \cdot (\text{u.m.a.}) = (28)(1.66 \cdot 10^{-27}\ \text{kg}) = 4.6 \cdot 10^{-26}\ \text{kg}$$

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3(1.38 \cdot 10^{-23}\ \text{J/K})(273+20)}{4.6 \cdot 10^{-26}\ \text{kg}}} = 510\ \text{m/s} = 1800\ \text{km/h}$$

Soluzione del secondo esercizio da fare a casa

Equazione dei gas perfetti

$$P\,V = n\,R\,T$$

$$V_f = \frac{n\,R\,T}{P_f} = \frac{2.5 \cdot (8.31) \cdot (295)}{121 \cdot 10^3} = 5.06 \cdot 10^{-2}\ m^3$$

$$L = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = nRT \ln\left(\frac{P_i}{P_f}\right)$$

$$L = nRT \ln\left(\frac{P_i}{P_f}\right) = (2.5)\cdot(8.31)\cdot\ln\left(\frac{101\cdot 10^3}{121\cdot 10^3}\right) = -1.12\ \mathrm{kJ}$$

1 principio della termodinamica

$\Delta U = Q - L$

$$Q = \Delta U + L = 0 + (-1.12\,\mathrm{kJ}) = -1.12\,\mathrm{kJ}$$

Esercizio 1

Qual è l'energia cinetica media di una molecola di gas a 37 C ?

$$K_m = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}(1.38 \cdot 10^{-23}\ \text{J/K})(273 + 37\ \text{K}) = 6.4 \cdot 10^{-21}\ \text{J}$$

Calcolo l'energia cinetica media di una mole dello stesso gas alla stessa temperatura.

$$K_m^{1\,\text{mole di gas}} = N_A\left(\frac{3}{2}kT\right) =$$

$$(6.02 \cdot 10^{23}\ \text{molecole/mole})(6.4 \cdot 10^{-21}\ \text{J/molecola}) = 3700\ \text{J/mole}$$

3700 J sono tanti o pochi ? Prendiamo una pietra di 1 kg e vediamo a che velocità devo lanciarla per avere questa K ?

$$v = \sqrt{\frac{2K}{m}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 3700}{1}} = 88\ \text{m/s} = 320\ \text{km/h}$$