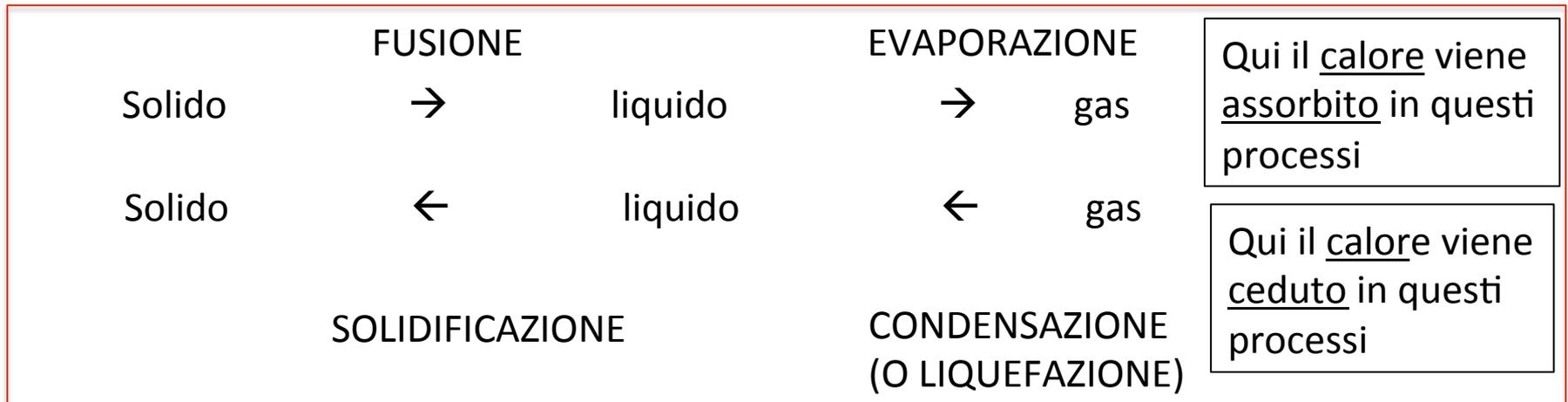


CALORI LATENTI

- Non sempre la T aumenta (diminuisce) se una data sostanza assorbe (cede) calore. Cio` non succede se il calore viene usato non per aumentare (diminuire) la T per far si che la sostanza passi da una fase di aggregazione ad un'altra:



- ***Si definisce come calore latente L il calore (per unita` di massa) necessario per una data transizione di fase (unita` di misura: kcal/kg).***

$$Q = m L$$

N.B.: questo Q ha come al solito il suo segno a seconda che venga assorbito ($Q > 0$) o ceduto ($Q < 0$)

LAVORO di UN SISTEMA TERMODINAMICO

- Un certo sistema termodinamico può interagire e scambiare energia con l'ambiente esterno attraverso la superficie che delimita il sistema (pareti di un recipiente, superficie libera di un liquido etc.)
- Dalla meccanica sappiamo che due corpi possono interagire attraverso le forze e queste forze possono fare lavoro. Quindi un certo sistema termodinamico può scambiare energia con l'ambiente esterno sotto forma di lavoro.
- In genere le forze con cui il sistema interagisce con l'ambiente esterno sono applicate sulle superfici che delimitano il sistema e quindi perché ci sia lavoro è necessario che queste superfici si spostino.

LAVORO di UN SISTEMA TERMODINAMICO

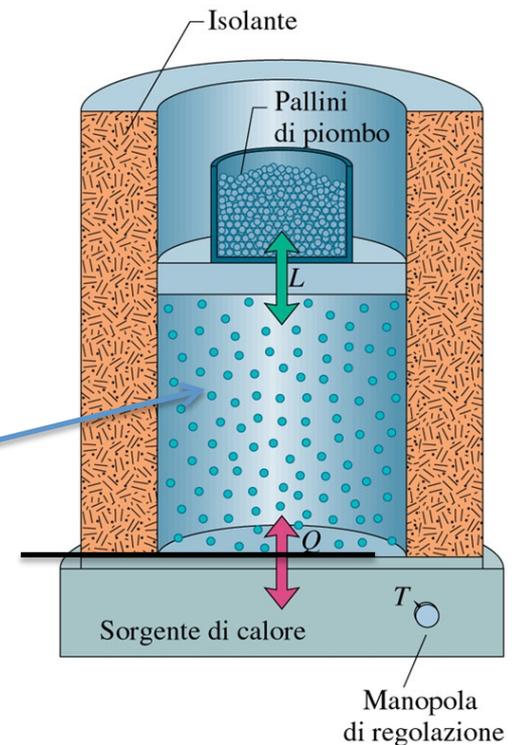
➤ Esempio concreto: supponiamo un gas contenuto in un cilindro chiuso da un pistone mobile di area S come in figura. Sia p la pressione del gas. Supponiamo che si verifichi un' espansione molto piccola e lenta in modo che il pistone si alzi di dx e la pressione durante questo spostamento elementare rimanga definita e omogenea e, dato che lo spostamento è piccolo, rimanga pari a p . Allora il lavoro elementare è

$$dL = (p S) dx = p (S dx) = p dV$$

Forza che agisce sulla
superficie S del pistone mobile

dV : variazione di volume del gas

p =pressione del gas



LAVORO di UN SISTEMA TERMODINAMICO

➤ Anche il lavoro può essere positivo o negativo (lo sappiamo già dalla meccanica). La convenzione usata in termodinamica è la seguente:

- il lavoro è $L > 0$ se è un **lavoro fatto dal sistema** sull'ambiente esterno.
- il lavoro è $L < 0$ se è un **lavoro subito dal sistema** (ovvero se è l'ambiente esterno che compie lavoro sul sistema)

Lo si vede dalla formula che abbiamo ottenuto: $dL = p dV$

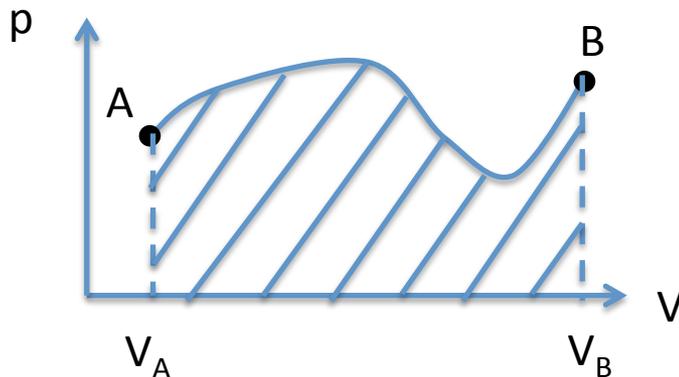
Infatti se è il sistema che fa lavoro sull'esterno vuol dire che il volume aumenta (pensate all'esempio da cui siamo partiti del gas che si espande dentro a un cilindro chiuso da un pistone mobile).

Allora $dV > 0 \rightarrow dL = p dV > 0$ (la pressione è $p > 0$)

Se invece dall'esterno si fa lavoro sul sistema (per esempio si comprime il gas abbassando il pistone mobile) allora il volume del gas diminuisce, ovvero $dV < 0 \rightarrow dL = p dV < 0$.

LAVORO di UN SISTEMA TERMODINAMICO

- In generale se ho un sistema termodinamico questo può compiere una **trasformazione** da un certo stato termodinamico A ad uno stato termodinamico B. Ovvero A è lo stato definito da certi valori assunti dalla pressione, dal volume, dalla temperatura, etc: $A=(p_A, V_A, T_A, \dots)$ e così per B.
- Allora per una data trasformazione da A a B il lavoro del sistema termodinamico sarà la somma (cioè l'integrale) dei lavoro elementari.
- Per essere concreti: se consideriamo il piano di Clapeyron (p,V) allora se il sistema attraversa stati definiti da una certa p e un certo V posso pensare che la pressione sia, durante la trasformazione, una funzione del volume: $p=p(V)$ e quindi il lavoro sarà:

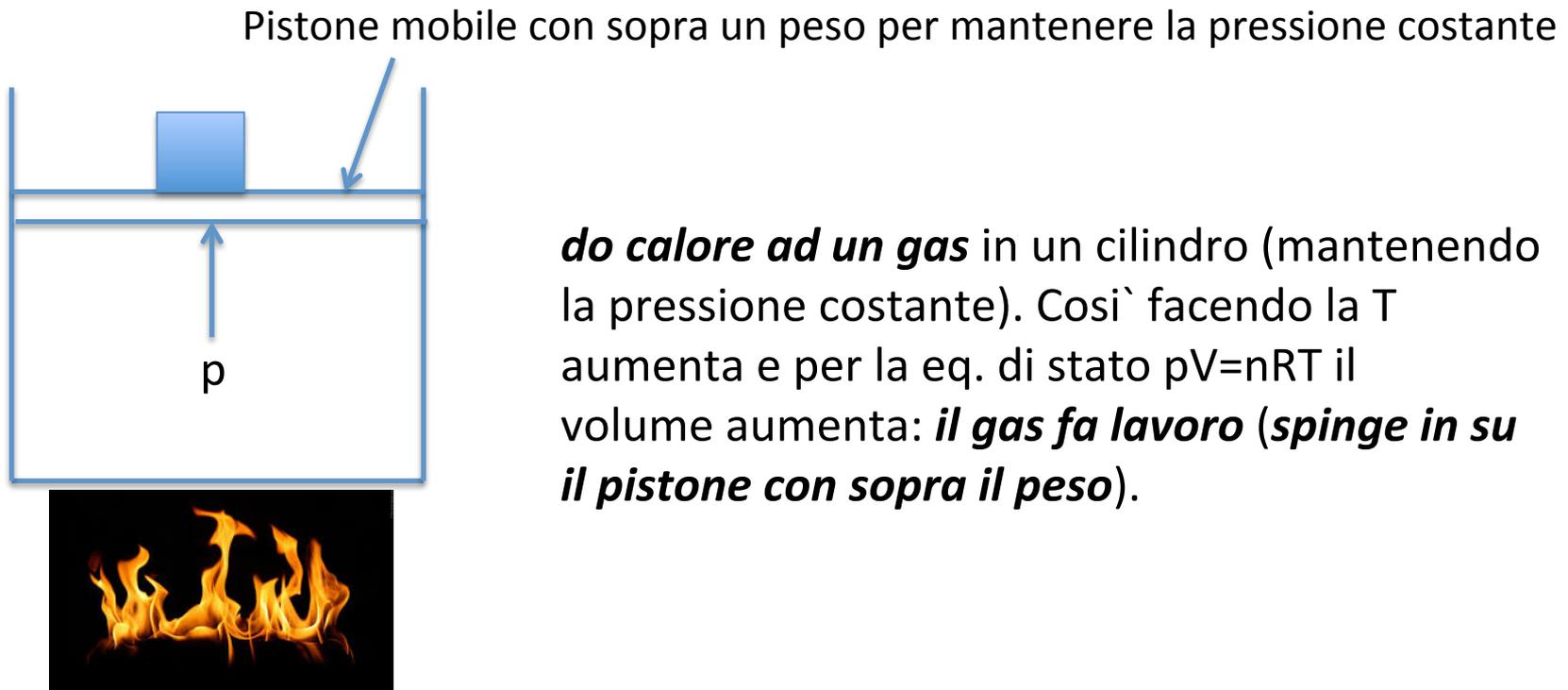


$$L = \int_{V_A}^{V_B} p(V) dV$$

N.B.: rappresenta l'area sottesa dalla curva

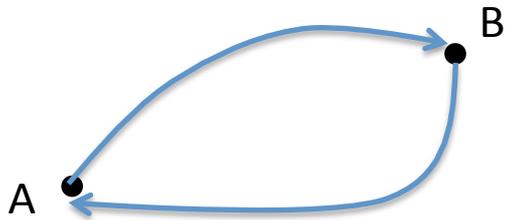
EQUIVALENZA CALORE E LAVORO

- Abbiamo visto che sia il lavoro che il calore sono due possibili scambi di energia tra un sistema e l'esterno. Il lavoro è una grandezza meccanica, mentre il calore è una grandezza termodinamica e si misurano in maniere completamente diverse.
Tuttavia c'è un legame molto forte tra le due.
- Lo si può capire con un esempio: possiamo fornire calore ad un sistema per ottenere lavoro:



EQUIVALENZA CALORE E LAVORO

- Vediamo meglio questa equivalenza tra calore e lavoro. Essa si basa su una osservazione sperimentale fondamentale.
- Supponiamo di avere un sistema termodinamico e che questo sistema compia una **trasformazione termodinamica ciclica**: ovvero parte da un certo stato A e la trasformazione lo riporta allo stato iniziale A.



- Durante questa trasformazione il sistema scambia una certa quantità di calore totale Q e scambia una certa quantità di lavoro totale L con l'esterno. Se uno prende il rapporto si trova:

$$\frac{L^{tot}}{Q^{tot}} = 4186 \frac{J}{kcal}$$

EQUIVALENZA CALORE E LAVORO

- Ora in questo non c'è niente di speciale: il rapporto tra L e Q sarà un numero.
Ma quello che si verifica sperimentalmente è che per qualsiasi trasformazione ciclica, per qualsiasi sistema che si consideri, si misura sempre lo stesso rapporto

$$\frac{L^{tot}}{Q^{tot}} = 4186 \frac{J}{Kcal}$$

purche' la trasformazione termodinamica sia ciclica.

- Cosa vuol dire questo? Che calore e lavoro sono in realtà due grandezze fisiche omogenee: posso cioè sempre dire, visto che questo rapporto è sempre lo stesso, che

$$4186 J \equiv 1kcal$$

e quindi posso usare come unità di misura del calore il Joule

EQUIVALENZA CALORE E LAVORO

➤ *Allora possiamo dire che per qualsiasi trasformazione ciclica deve risultare*

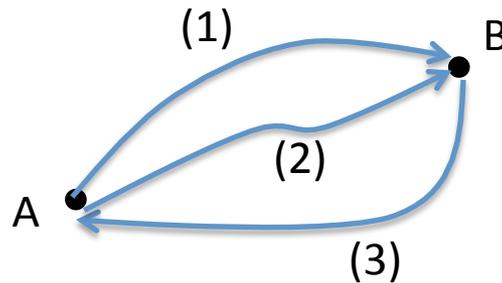
$$\frac{L^{tot}}{Q^{tot}} = 1 \rightarrow L^{tot} - Q^{tot} = 0$$

dove Q^{tot} è la somma di tutti i calori scambiati durante la trasformazione (positivi se assorbiti dal sistema, negativi se ceduti) e L^{tot} è la somma di tutti i lavori scambiati dal sistema (positivi se fatti dal sistema verso l'esterno, negativi se fatti dall'esterno sul sistema).

EQUIVALENZA CALORE E LAVORO →

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA ED ENERGIA INTERNA

- Questa osservazione fondamentale ci conduce anche a quello che viene chiamato **primo principio della termodinamica** e alla definizione di **energia interna** di un sistema termodinamico.
- Si consideri un certo sistema termodinamico e una sua trasformazione (1) dallo stato A allo stato B, una seconda trasformazione (2) dallo stato A a B, ed una terza invece che va da B ad A, come rappresentato schematicamente in figura:



- Le trasformazioni (1+3) e (2+3) sono due trasformazioni cicliche e quindi:

$$(Q - L)_{(1+3)} = 0 \quad \text{e} \quad (Q - L)_{(2+3)} = 0$$

EQUIVALENZA CALORE E LAVORO →

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA ED ENERGIA INTERNA

$$\text{➤ } (Q - L)_{(1+3)} = (Q - L)_{(1)} + (Q - L)_{(3)} = 0$$

$$(Q - L)_{(2+3)} = (Q - L)_{(2)} + (Q - L)_{(3)} = 0$$

➤ Se sottraggo membro a membro avremo

$$(Q - L)_{(1)} - (Q - L)_{(2)} = 0 \rightarrow (Q - L)_{(1)} = (Q - L)_{(2)}$$

➤ Ma dal momento che le trasformazioni (1) e (2) sono completamente arbitrarie si deduce la seguente proprietà:

la quantità (Q-L) dipende solo dallo stato iniziale A e dallo stato finale B del sistema ma non dalla particolare trasformazione che porta il sistema da A a B

N.B.: non è vero per Q ed L singolarmente, ma per la combinazione (Q-L)

EQUIVALENZA CALORE E LAVORO →

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA ED ENERGIA INTERNA

- Come è possibile che succeda questo?

Evidentemente bisogna che esista una funzione, chiamiamola U , che sia funzione delle variabili termodinamiche (pressione, volume, T ,...) tale che

$$Q - L = \Delta U = U(B) - U(A) \quad \text{I principio della termodinamica}$$

dove con $U(A)$ intendiamo il valore di $U(A)=U(p_A, V_A, T_A)$ e così per $U(B)$.

- Questa funzione ***U si chiama energia interna del sistema*** (unita` di misura: Joule). Si parla di energia interna perché si riferisce allo stato termodinamico del sistema (non alla energia legata alla velocità o alla posizione del sistema come un tuttuno)
- N.B.1: attenzione che Q ed L avranno i loro segni algebrici secondo le convenzioni usate in termodinamica
- N.B.2: se il sistema compie una trasformazione elementare potro` scrivere

$$dQ - dL = dU$$

EQUIVALENZA CALORE E LAVORO →

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA ED ENERGIA INTERNA



$$Q - L = \Delta U = U(B) - U(A)$$

Il principio della termodinamica

N.B.: il primo principio della termodinamica e` in pratica un principio di conservazione dell'energia. In meccanica la energia meccanica totale di un sistema si conserva solo se le forze che agiscono sono forze conservative. In presenza di forze dissipative la energia meccanica totale non si conserva, ma diminuisce. Ma questo e` quello che ci appare da un punto di vista meccanico semplicemente perche` non stiamo tenendo conto che la energia meccanica non e` l'unica forma di energia presente: l'energia meccanica che sembra sia andata persa si e` in realta` trasformata in energia interna.

ENERGIA INTERNA

- Da un punto di vista microscopico che cosa è l'energia interna U ? Pensiamo alle molecole che costituiscono un gas (monoatomico). Queste molecole hanno ciascuna la sua velocità e quindi ciascuna la loro energia cinetica. Inoltre le molecole possono interagire con delle forze. L'energia interna da un punto di vista microscopico non è altro che la energia meccanica totale delle singole molecole, ovvero la somma delle energie cinetiche e delle energie potenziali U delle singole molecole

$$U = \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{2} m v_i^2 + U_i \right)$$

dove la somma è fatta sulle varie molecole.

- Un gas è ideale, da un punto di vista microscopico, se le molecole non interagiscono (a parte con urti), ovvero se le loro energie potenziali sono trascurabili.

STATI DI EQUILIBRIO TERMODINAMICO

Gli esempi che finora abbiamo visto riguardano trasformazioni termodinamiche tra **stati di equilibrio termodinamico**

Uno stato è di equilibrio termodinamico se si verifica

- **Equilibrio meccanico.** Esempio: gas contenuto in un recipiente con pistone mobile → la pressione deve essere la stessa in tutti i punti (altrimenti ci sarebbero movimenti di parte del sistema) e le pressioni devono uguagliare la pressione esterna (a meno che il contenitore non sia rigido).
- **Equilibrio termico.** Stesso esempio di sopra: la T deve essere la stessa nelle varie parti del sistema (altrimenti variano nel tempo fino a divenire uguali) e deve essere la stessa di quella esterna (almeno di non essere chiuso da pareti adiabatiche, ovvero che non permettono passaggi di calore con l'esterno).
- **Equilibrio chimico (nel caso di specie chimiche diverse).**
Le concentrazioni delle diverse specie non devono cambiare

TRASFORMAZIONI REVERSIBILI E IRREVERSIBILI

- **Trasformazione REVERSIBILE:** una trasformazione che avviene molto lentamente, in modo da **attraversare sempre stati infinitesimamente vicini a stati di equilibrio**
(si parla anche di trasformazioni quasi statiche)
+ no attriti

Si parla di trasformazioni reversibili perché in queste condizioni, se si invertono di un infinitesimo le condizioni esterne allora il sistema ripercorre all'indietro tutti gli stati della trasformazione.

- **Trasformazione IRREVERSIBILE:** una trasformazione che o non passa per stati di equilibrio o ci sono effetti dissipativi (come attrito).
In natura tutte le trasformazioni sono irreversibili.

TRASFORMAZIONI REVERSIBILI E IRREVERSIBILI

- Uno sistema isolato (cioè che non scambia né massa né energia con l'esterno) che sia in uno stato di equilibrio vi rimane indefinitamente.
- Uno stato che non si trova in uno stato di equilibrio compie spontaneamente una trasformazione che lo porta in uno stato di equilibrio (**trasformazione spontanea**).
- Esempio: due corpi messi a contatto con T diverse che raggiungono spontaneamente lo stato di equilibrio con T uguali.