

Sistemi termodinamici e loro proprietà

La **termologia** è lo studio dello stato o dell'evoluzione di un corpo, o di un insieme di corpi (sistema), tenendo anche conto di due grandezze fisiche che saranno chiamate "temperatura" e "quantità di calore".

La termologia è tradizionalmente suddivisa in:

- **termometria**: definizione e misura della temperatura e studio delle variazioni delle proprietà dei corpi al variare di essa
- **termocinetica**: propagazione del calore da un corpo ad un altro
- **termodinamica**: studio dei fenomeni termici in relazione a quelli meccanici, con particolare riguardo alla trasformazione dell'energia termica in lavoro meccanico e viceversa.

Un sistema trattato sotto la prospettiva termologica viene comunemente indicato come "**sistema termodinamico**" e può interagire con tutti gli altri corpi dell'universo (che vengono comunemente indicati come "**ambiente esterno**")

Microscopicamente:

sistema termodinamico → Numero di Avogadro di atomi e molecole (descrizione meccanica proibitiva)

Macroscopicamente:

sistema termodinamico → lo stato del sistema termodinamico è definito quando siano noti i valori di un certo numero di variabili, dette "parametri di stato", che determinano in maniera univoca le proprietà fisiche dell'intero sistema

Sistemi termodinamici e loro proprietà

Descrizione Macroscopica

Per un fluido omogeneo e chimicamente definito

parametri di stato: p (pressione), V (volume), t (temperatura)

che sono legati tra loro da una relazione

$$f(p, V, t) = 0 \quad \text{equazione di stato}$$

Un sistema termodinamico è in uno “**stato di equilibrio termodinamico**” se i parametri di stato che descrivono le sue proprietà hanno valori ben definiti (uniformi su tutto il sistema) e rimangono immutati fin quando non vengono variate le condizioni esterne

Al fine di determinare il valore del parametro di stato “**temperatura**” che caratterizza lo stato di equilibrio termodinamico di un sistema, supponiamo che il nostro sistema termodinamico sia contenuto all'interno di un contenitore.

Le pareti del contenitore nel quale è inserito il sistema termodinamico possono essere

-**adiabatiche** → ai suoi due lati possono coesistere due sistemi termodinamici in stati di equilibrio arbitrari (idealizzazione ben approssimata dalle pareti di un termos)

-**diatermiche** → i due sistemi termodinamici situati ai due lati di essa sono in “**contatto termico**” → I due sistemi subiscono una trasformazione e raggiungono uno stato di equilibrio finale in genere diverso dagli stati iniziali (se stato iniziale = stato finale allora i due sistemi sono in “**equilibrio termico**” tra loro).

Temperatura e sua misura

Gli strumenti che misurano la temperatura vengono detti **“termometri”**
La realizzazione di un termometro si basa sulle tre scelte di

- **sostanza termometrica** (ad es. gas, liquido, altro)
- **proprietà termometrica** x (ad es. volume, pressione)
- **funzione termometrica** $t = f(x)$ (ad es. $t = ax + b$)

con t = temperatura del termometro

La temperatura t del sistema termodinamico in esame viene misurata ponendo il termometro in contatto termico con esso e attendendo un tempo sufficientemente lungo perché si stabilisca l'equilibrio termico: raggiunta tale condizione si assume l'uguaglianza tra le temperature del termometro e del sistema termodinamico (temperatura finale tanto più vicina a quella iniziale del sistema quanto minore è la massa del termometro rispetto a quella del sistema).

Sperimentalmente è stata confermata la validità della seguente legge fisica, detta

“Principio zero della termodinamica”

“Se due corpi sono in equilibrio termico con un terzo, essi risultano in equilibrio termico anche tra loro”

Diretta conseguenza del principio zero è la seguente affermazione:

“Due sistemi in contatto termico risultano in equilibrio termico se e soltanto se hanno la stessa temperatura (sono cioè in equilibrio termico con un terzo che funge da termometro)”

La temperatura risulta pertanto la grandezza fisica che regola l'equilibrio termico tra sistemi termodinamici diversi

Termometri e scale termometriche

Misura di temperatura -> equilibrio termico finale tra termometro e sistema termodinamico in esame è diversa da quella iniziale -> Termometri di massa piccola rispetto a quella del sistema termodinamico in esame

Termometri		
Tipologia	Sostanza termometrica	Proprietà termometrica
a liquido	liquido	volume
a gas	gas	volume (p costante)
a gas	gas	pressione (v costante)
elettrici	resistore	resistenza
termoelettrici	termocoppia	forza elettromotrice

Taratura →	“punti fissi”	→	passaggi di stato
PFN	punto di fusione normale		solido-liquido
PEN	punto ebollizione normale		liquido-gas
PSN	punto sublimazione normale		solido-gas

“normale” => a pressione $p = 101325 \text{ Pa} = 1 \text{ atm}$

Scala Celsius (centigrada) PFN acqua = $0 \text{ }^\circ\text{C}$, PEN acqua = $100 \text{ }^\circ\text{C}$

Scala Fahrenheit PFN acqua = $32 \text{ }^\circ\text{F}$, PEN acqua = $212 \text{ }^\circ\text{F}$

In ambedue i casi a temperature intermedie $t = a \cdot x + b$

Dal 1955 (convenzione internazionale) -> relazione lineare con b nullo

$$t = a \cdot x$$

Unico punto fisso

punto triplo acqua = temperatura dello stato in cui coesistono all'equilibrio i tre stati (liquido, solido e vapore) dell'acqua in assenza di aria

Scala Kelvin -> $a \cdot x_3 = 273.16 \text{ K (kelvin)}$

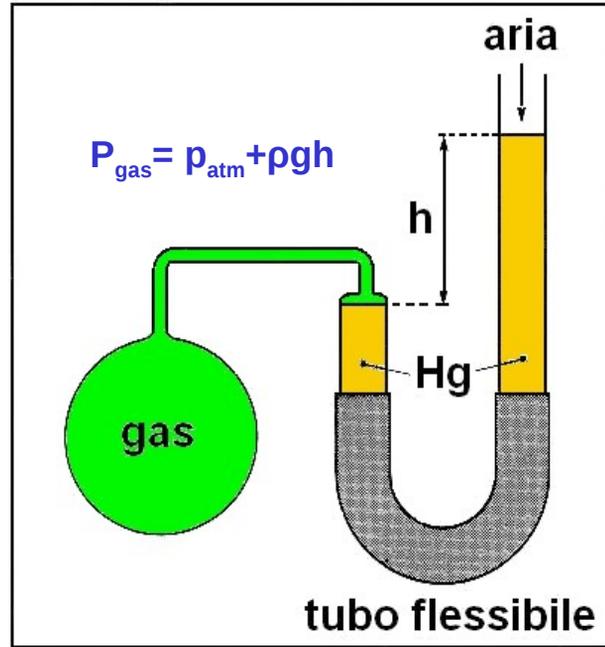
$$\rightarrow t_k = a \cdot x = 273.16 \text{ K} \cdot x / x_3$$

Scale termometriche

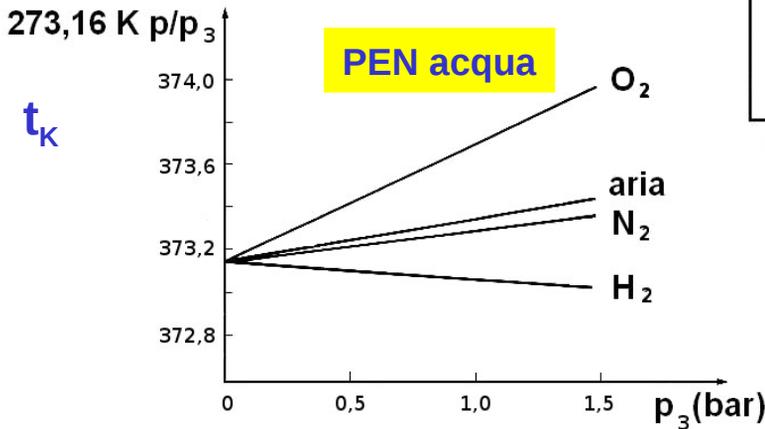
Nella scala Kelvin

Termometro	PEN (N ₂)	PSN (CO ₂)	PT (H ₂ O)	PEN (H ₂ O)
H ₂ (p ₃ =1 Atm)	79	196	273	373
H ₂ (p ₃ =7 Atm)	73	193	273	372
resistore Pt	55	185	273	380
Termocoppia	-9	139	273	486

Accordo migliore si ha considerando diversi termometri a gas a volume costante, in particolare se rarefatti: le temperature diventano coincidenti nel limite di pressioni tendenti a zero (limite del gas perfetto)



Termometro a gas a volume costante



Temperatura del termometro a gas perfetto

$$\Theta = 273,16 \text{ K } \lim_{p_3 \rightarrow 0} \left(\frac{p}{p_3} \right), \quad (V = \text{costante})$$

Con tale scelta $\Theta(\text{PFN acqua}) = 273.15 \text{ K}$, $\Theta(\text{PEN acqua}) = 373.15 \text{ K}$ e quindi numericamente $\Theta (\text{K}) = t_c (^\circ\text{C}) + 273.15$

Termometri

A causa della scarsa maneggevolezza dei termometri a gas, in pratica si adottano termometri diversi, regolati da funzioni termometriche non lineari, ognuno dei quali, per un determinato intervallo di temperatura, fornisce misure che differiscono per quantità trascurabili da quelle che fornirebbe, nelle stesse condizioni, un termometro a gas perfetto

Scala internazionale di temperature (STI-1990)

$T_K = 0.65 \div 3.2 \text{ K}$ -> termometro a tensione di vapore di ^3He

$T_K = 1.25 \div 5 \text{ K}$ -> termometro a tensione di vapore di ^4He

$T_K = 3 \div 24.6 \text{ K}$ -> termometro a gas interpolatore (^3He o ^4He)

$T_K = 13.9 \div 1234.9 \text{ K}$ -> termometro a resistenza di Pt

$T_K > 1234.9 \text{ K}$ -> termometro a radiazione infrarossa

Trasformazioni termodinamiche

Evoluzione di un sistema termodinamico ->

trasformazione termodinamica

Trasformazione "quasi statica": gli stati successivi assunti dal sistema sono stati di equilibrio (parametri di stato differiscono di quantità infinitesime da quelli di uno stato di equilibrio)

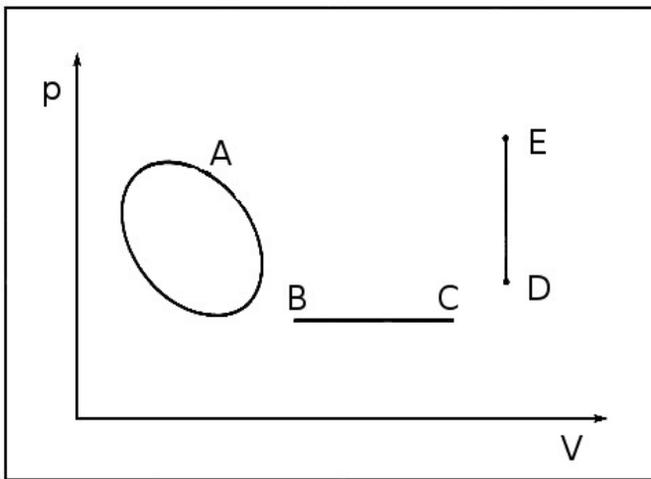
Rappresentazione cartesiana di una trasformazione ->

assi: parametri di stato

punto: stato di equilibrio

linea: trasformazione quasi statica

Esempio: **Diagramma di Clapeyron**



A -> trasf. ciclica

BC -> trasf. isobara

DE -> trasf. isocora

Ma quando possiamo considerare **quasi statica** una trasformazione?

-**Espansione adiabatica**: fluido in contenitore adiabatico con una parete mobile -> regolando opportunamente la forza agente su tale parete, il volume del fluido aumenta, la pressione diminuisce, la temperatura diminuisce -> quasi statica se velocità parete \ll velocità suono nel fluido ($p=1 \text{ Atm}$, $T = 0^\circ\text{C}$, $v \approx 330 \text{ m/s}$)

-**Riscaldamento isocoro**: trasf. quasi statica se fluido è messo in contatto (attraverso parete diatermica) con una serie di termostati a temperature che differiscono di ΔT sufficientemente piccoli

Leggi dei gas ed equazione del gas perfetto

Legge di Boyle e Mariotte

$$pV = \text{costante} \quad (\text{per trasf. isoterme})$$

Leggi di Volta e Gay-Lussac

$$V_t = V_0 (1 + \alpha_0 t_c) \quad (\text{per trasf. isobare})$$

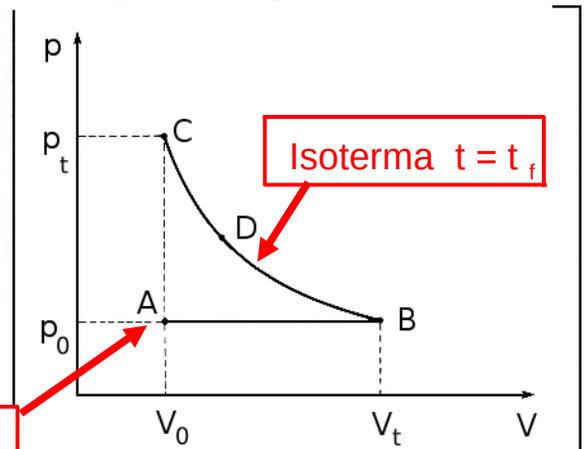
$$p_t = p_0 (1 + \beta_0 t_c) \quad (\text{per trasf. isocore})$$

con t_c temperatura centigrada, p_0 e V_0 valori a $t_c = 0^\circ\text{C}$

p_t e V_t valori a temperatura generica t_c

I valori α_0 e β_0 sono circa uguali tra loro sia per un dato gas che per gas diversi [uguali e pari a $1/(273.15^\circ\text{C})$ nel limite del gas perfetto]. Anche le leggi valgono esattamente per un gas perfetto e approssimativamente per un gas reale

Le due leggi di Volta e Gay-Lussac non sono indipendenti tra loro se si suppone valida la legge di Boyle e Mariotte



Per generico stato D: $pV = p_0 V_t = p_0 V_0 (1 + \alpha_0 t) = p_0 n v_0 \alpha_0 (t + 1/\alpha_0)$
con $v_0 = 22.414$ l/mol (Legge di Avogadro), volume molare a $t_0 = 0^\circ\text{C}$ e $p_0 = 1$ Atm, e n quantità di sostanza, espressa dal numero di moli.

Posto $R = p_0 v_0 \alpha_0 = 8.314$ J/(mol K) costante dei gas
si ottiene

$$pV = nR\Theta$$

equazione di stato dei gas perfetti