

Principio 0 della Termodinamica

↳ Per ottenere la temperatura

Equilibrio termico, meccanico e chimico creano l'equilibrio termodinamico



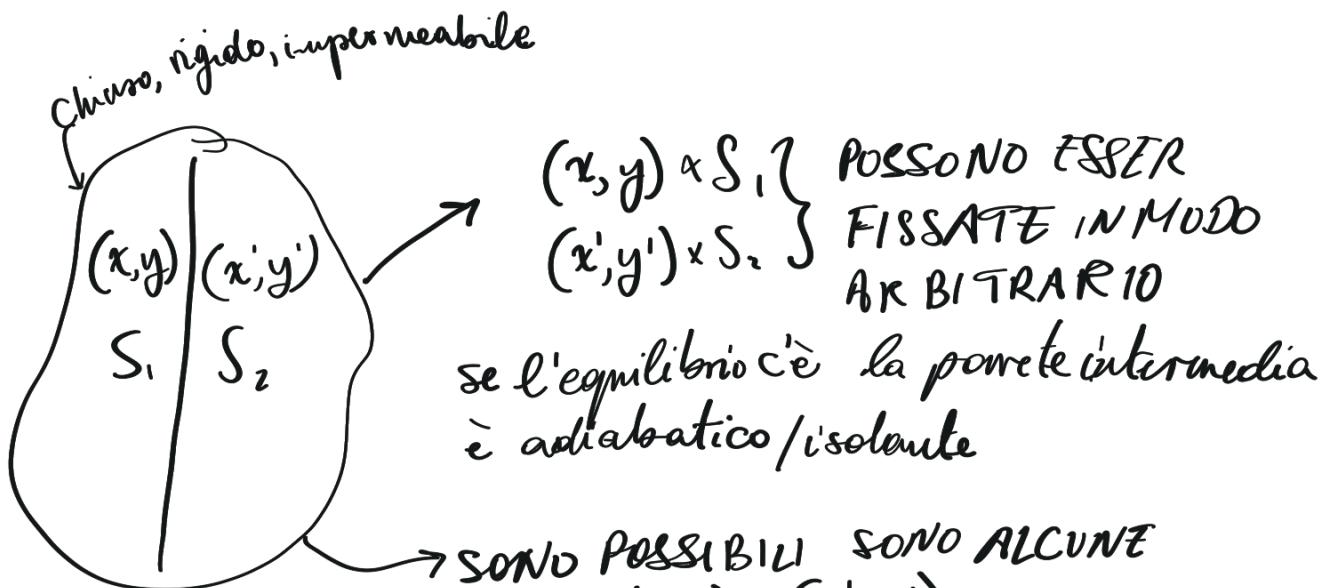
In un lago, nonostante le pressioni diverse, il sistema è in equilibrio meccanico

EQUAZIONE DI STATO

↳ equazione che è funzione delle variabili indipendenti
↳ per sistema semplificato e semplice
↳ analogia chimica e fisica

Forma implicita $f(x, y, z) = 0$

↳ variabili indipendenti



In tutte
 e due i casi
 si mantiene
 l'equilibrio

allora (x, y) e (x', y') sono dipendenti;
 in questo caso la parete è conduttrice

A, B, C CON EQUILIBRIO CARATTERIZZATO DA

$$(x, y); (x', y'); (x'', y'')$$

A B C

se $A \in C$ in equilibrio termico $\Rightarrow \exists f_{AC}$ tale che

$$f_{AC}(x, y, x', y'') = 0$$

se $B \in C$ in equilibrio termico $\Rightarrow \exists f_{BC}$ tale che

$$f_{BC}(x', y', x'', y'') = 0$$

$$f_{AC} + f_{BC}$$

$$y'' - g_{AC}(x, y, x'') = y'' - g_{BC}(x', y', x'') \Rightarrow \boxed{g_{AC} = g_{BC}}$$

se due sistemi A, B sono in equilibrio termico con C allora A e B sono in equilibrio termico secondo la variabile y''

$$g_{AC}(x, y, x'') = \begin{cases} h_A(x, y) & u(x'') \\ h_B(x', y') & k(x'') \end{cases}$$

$$T_A = T_B$$

Temperatura termodinamica di A e B che sono in equilibrio, non ho capito niente

GRANDEZZE TERMOMETRICHE \rightarrow dipendenti da T

\hookrightarrow possono esser misurate direttamente e
precisamente
 \hookrightarrow barra incandescente di misura

TERMOSCOPIO \rightarrow come si rilevano grandezze
termodinamiche

\hookrightarrow si vanta termometro quando è dotato di scala di
temperatura + conversione da grandezza termometrica
a temperatura

- Volume (Hg, Etanolo, Pentano, Toluene)

$$\hookrightarrow T = T(V) \quad V = V_0(1 + \alpha t + \beta t^2) \quad \text{per Hg: } \alpha = 1,8 \times 10^{-4} \cdot 10^{-1}$$

$$\beta = 5 \cdot 10^{-8} \text{ C}^{-2}$$

|
t è temperatura
in celsius

- Pressione $\rightarrow T = T(P)$ TERMOMETRI A GAS
e.g He

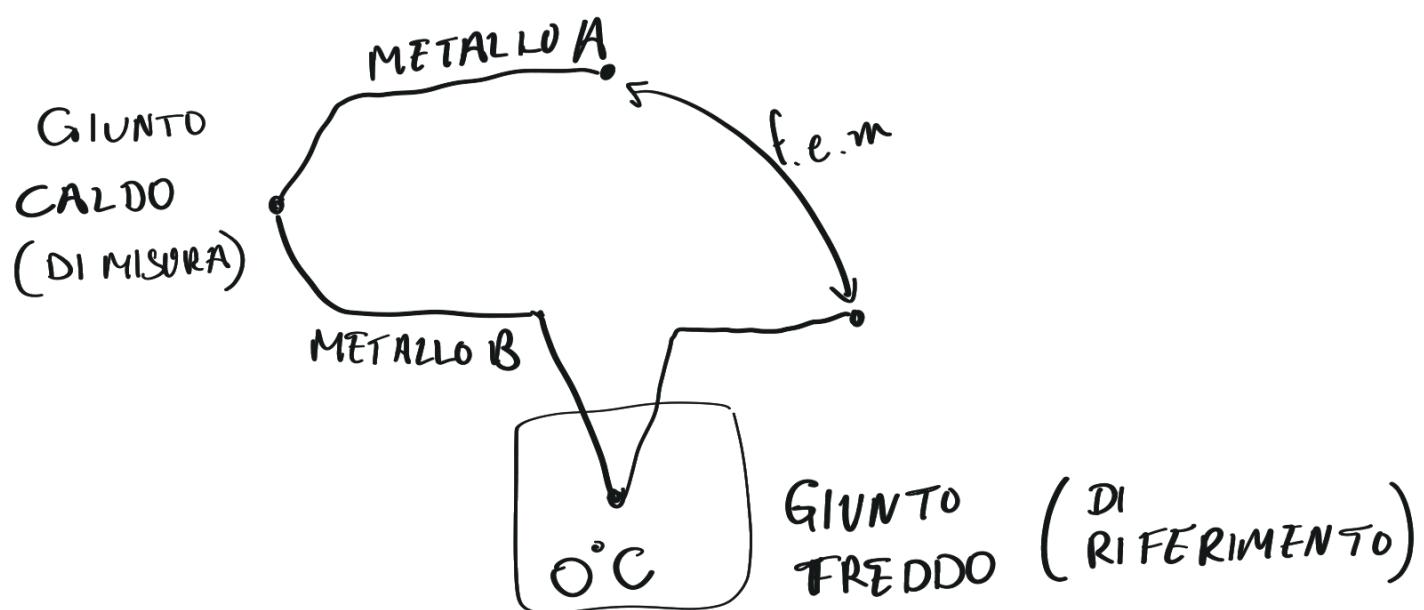
$$T = a + bP + cP^2$$

,

a

Effetto Seebeck e Termocoppia

- F.E.M $\rightarrow T = T(F.E.M)$ Termocoppia



Termocoppe nobili (Tipi S, R, B)

Termocoppe comuni (Tipi K, N, J, T)

Ratio
Tipo S P_t 10% RH/pt $0^\circ C - 1600^\circ C$

Tipo K $Ni-Cr / Ni-Al$ (CHROMEL/ALUMEL) $0^\circ C - 1200^\circ C$

Tipo N $Ni-Cr-Si / Ni-Si$ (Nicrosil/Nisil) $0^\circ C - 1100^\circ C$

TERMORESISTENZE $T = T(R)$ da $-100^\circ C \div 600^\circ C$

PT2S

PT100 $\rightarrow A$ $0^\circ C$ $R = 100\Omega$

I termometri a irradiazione sono usati per temperature
 $> 1600^\circ C$

Scale Pratiche per Temperatura

${}^\circ C$ e ${}^\circ F$

${}^\circ C$

${}^\circ F$

\hookrightarrow Ghiaccio pure in equilibrio con aria sativa

di acqua
a $P = 101325 \text{ Pa}$

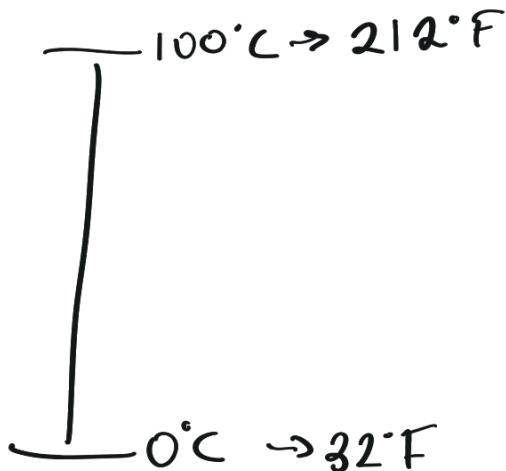
$0^\circ C$

$32^\circ F$

Vapore d'acqua in equilibrio con aria sativa $P = 101325 \text{ Pa}$

100°C

212°F



$$0^{\circ}\text{C} = 32^{\circ}\text{F} \rightarrow 0^{\circ}\text{C} = 32^{\circ}\text{F} - 32$$

$$100^{\circ}\text{C} = 212^{\circ}\text{F} \rightarrow 100^{\circ}\text{C} = 212^{\circ}\text{F} - 32 = \frac{180}{1,8}$$

$$t(^{\circ}\text{C}) = [t(^{\circ}\text{F}) - 32] / 1,8$$

$$t(^{\circ}\text{F}) = t(^{\circ}\text{C}) \cdot 1,8 + 32$$

International
Temperature
Scale

STI-90 (Scala Termometrica Internazionale) / ITS-90

→ Basata da 17 Punti Fissi

$^{\circ}\text{C}$

$$1) \text{ He-3} \quad P_v - T \quad 0,65\text{ K} - 3,2\text{ K} \quad -272,50 \div -269,5^{\circ}\text{C}$$

Variando P_v di He^{-3}

2) Punto triplo di H_2

11 N

" O₂

" Ar

" Mg 234,3156 K -38,8344°C ±0,2mK

" H₂O 273,16 K ⇒ 0,01 °C ±0,1mK

Punto di Fusione di Ga

" In

" Sn

" Zn

" Al

" Ag

" Au

" Cu 1357,77 K 1084,62°C ±2,8mK

Equazioni di stato - esplicito

Equazione di stato, 2 sono indipendenti, dipendente $\rightarrow V = C - F + 2$

$$f(x, y, z) = 0$$

$$P = P(V, T)$$

$$f(P, V, T) = 0 \quad \begin{cases} V = V(P, T) \\ T = T(P, V) \end{cases}$$

H₂O → sistema semplice

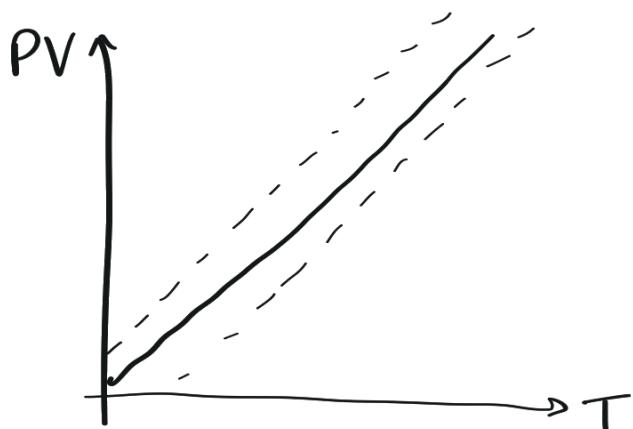


\rightarrow sistema semplice
↓

Equazione di stato del gas ideale

$$PV = nRT$$

- ↳ non esiste in natura
- ↳ dovrebbe avere $P \downarrow$ e $T \uparrow$
- ↳ eser areiforme



Bassa P e alta T
varia per ogni materiale
e importa il punto critico

A un molo fissato la media dell'inclino
di tutti i gas diverse il costante del gas

$$\bar{R} = \frac{PV}{T} = 8,3145 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$PV = nRT$$

↳ ogni gas
a suo R

$$N = \frac{M}{M_m}$$

$$PV = \frac{M}{M_m} RT$$

per l'egualanza si
usa più la massa

$$\left[\frac{T}{\log K} \right]$$

$$\text{perché } \frac{M}{M_m} \left[\frac{\text{kg}}{\text{mol}} \right] \\ \text{e } R = \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right]$$

$$PV = M \frac{R}{M_m} T = MR^* T$$

$$PV = MR^* T$$

$$\text{esempio H}_2 \quad M_m = 2 \text{ kg/mol} \rightarrow R_{H_2}^* = 4157,25 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$$

$$\text{He} \quad M_m = 4 \text{ kg/mol} \rightarrow$$

$$N_2 \quad M_m = 28 \text{ kg/kmol}$$

$$O_2 \quad M_m = 32 \text{ kg/kmol}$$

$$CO_2 \quad M_m = 44 \text{ kg/kmol}$$

$$Ar \quad M_m = 40 \text{ kg/kmol}$$

$$NH_3 \quad M_m = 17 \text{ kg/kmol}$$

$$PV = MR^* T$$

$$\frac{PV}{M} = R^* T \quad \frac{V}{M} = v^* \text{ (Volume massico)}$$

$$P_{v^*} = R^* T$$

$$\left[\frac{m^3}{kg} \right]$$

Asterisco è specifico alla massa

$$v^* = \frac{1}{\rho}$$

$$\frac{P}{\rho} = R^* T \quad \text{esempio aria, calcolare densità}$$

ARIA STD \rightarrow ARIA SECCA

COMPOSIZIONE VOLUMETRICA

$$78\% N_2 \quad 21\% O_2 \quad 1\% Ar \rightarrow M_m = 28,96 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$$

$$P = P_{ATM} = 101325 \text{ Pa}$$

$$T = 25^\circ C + 273,15 K = 298,15 K$$

$$\rho = \frac{P}{R^* T} = \frac{\frac{101325 \text{ Pa}}{8314,5} \approx 1,18 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}{\frac{28,9}{298,15}}$$

$$F_p = Mg = \rho V g$$

aria calda ha densità minore,
quindi la forza posta è minore
quindi va in alto

APARTE $g = 9,81 \text{ m/s}^2$ e ponendo $V = 1 \text{ m}^3$

ALL'AUMENTARE di T , ρ diminuisce e diminuisce il peso dell'unità di volume dell'aria

$$\frac{PV}{N} = \frac{nRT}{N} \quad V = \frac{V}{N} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right]$$

$P_V = RT \rightarrow$ Non lo useremo mai perché usa le molli invece delle masse

$$\Delta E_{\text{TOT}} = \underbrace{\Delta E_p + \Delta E_c + \Delta U}_{\text{Patrimonio}} \rightarrow \begin{array}{l} \text{Flusso di energia} \\ \text{attraverso contorno} \end{array}$$

SISTEMA FERMO $\Rightarrow \Delta E_p = 0$ e $\Delta E_c = 0$

$$\Rightarrow \Delta U = Q - L_{PdV} + \phi_{M_i}$$

(Flusso di massa,
secondo uno è permeabile)

Se gli spostamenti sono infinitesimi

$$dU = \delta Q - \delta L_{PdV} + \delta \phi_M$$

(Variazione infinitesima di
funzione di stato)

δ perché sono imprecisi
perché dipendono
dal percorso

$f(U, x, y) = 0$ Forma implicita di funzione di
stato in sistema semplice

$$\left. \begin{array}{l} U = U(T, V) \\ U = U(P, T) \\ U = U(T, P) \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Fissata la quantità di materia} \\ \text{nel sistema} \\ N, M \end{array}$$

$U = U(M, V, T)$ se M non è fissata.

- interazione lavoro e variazione di volume

INTERAZIONE
ENERGETICA
DEL LAVORO

$\delta L = P dV \rightarrow$ GRANDEZZA ESTENSIVA
SPOSTAMENTO GENERALIZZATO $[m^3]$

(FORZA GENERALIZZATA
GRANDEZZA INTENSIVA)

$$P_a = \frac{N}{m^2}$$

- interazione di massa

$$\delta \phi_M = \mu_i (dN_i) \rightarrow$$

grandezza estensiva :
SPOSTAMENTO GENERALIZZATO
[mol]

INTERAZIONE
AL CONTORNO
[J]

FORZA
GENERALIZZATA :
GRANDEZZA INTENSIVA
[J/mol]

$$dU = \delta Q - \delta L + \delta \phi_{M_i}$$

$$\delta L = P dV \rightarrow dV = \left(\frac{1}{P}\right) \delta L$$

$$\delta \phi_{M_i} = \mu_i dN_i \rightarrow dN_i = \frac{1}{\mu_i} \delta \phi_{M_i}$$

Fattore integrante del lavoro

$$\delta Q = T dS \rightarrow$$

spostamento generalizzato: entropia

$$dS = \left(\frac{1}{T}\right) \delta Q \rightarrow [J]$$

Fattore integrante
del calore $[k^{-1}]$

Ci deve essere uno spostamento generalizzato
che è un fattore di integrazione per uno spostamento
impreciso

Esempio

Sistema semplice e semplificato

$$dU = \delta Q - \delta L = \delta Q - PdV$$

$$\delta Q = dU + PdV$$

P e V variabili indipendenti

allora $U = U(T, V)$

(\rightarrow Equazione di stato dipendente da P e V)

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + PdV$$

Cosa succede se il sistema ha pareti adiabatiche

allora $\delta Q = 0 = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + PdV = 0$

IN TRASFORMAZIONE ADIABATICO

si può scrivere $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV = 0$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = - \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV$$

$$\delta Q = \frac{1}{T} dS, \text{ se } \delta Q = 0 \Rightarrow dS = 0$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{\delta Q=0} = - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} \rightsquigarrow f(T, V)$$

da soluzione a $f(T, V)$ è una famiglia di curve

$$\text{è } S = S(T, V) = \text{cost}$$

TRASFORMAZIONE ADIABATICA $\Rightarrow \delta Q = 0$

$$S = S(T, V) = \text{cost} \Rightarrow dS = 0$$

TRASFORMAZIONI ADIABATICHE E
QUASI-STATICHE $\Rightarrow \delta S = 0$

S è funzione di stato

Se prima $V = V(T, V)$

ora si può scrivere $V = V(S, V) \circ V = V(S, T)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad dV = \delta Q - P dV \\ \delta Q = dU + P dV$$

$$\delta Q - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + P dV = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \underbrace{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + P\right]}_{=0} dV$$

per trasformazione
adiabatica e quasi-statica
 $\Rightarrow \delta Q = 0$ allora $dS = 0$

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$ perché sia vero questo deve esservero

$$\rightarrow P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad \text{derivata delle energia interna n'rispetto al volume quando } S \text{ è costante}$$

↑
Definizione della pressione

$$\delta Q = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS \right] \Rightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \begin{matrix} \text{Definizione} \\ \text{di } T, \end{matrix}$$
$$\delta Q = \int T dS$$