

#### ¿ Universita' degli Studi dell'Insubria

## Termodinamica Chimica



dario.bressanini@uninsubria.it
http://scienze-como.uninsubria.it/bressanini



## Grandezze Indipendenti

- Consideriamo un gas. Immaginiamo di fissare
  - n il numero di moli (la composizione)
  - ▶ p la pressione
  - ► V il volume
- Ci accorgiamo che non è più possibile fissare arbitrariamente la temperatura, e nessun altra variabile.
- È un fatto sperimentale che le variabili indipendenti, fissata la composizione, sono solamente due.



## Grandezze Indipendenti

- Questa osservazione è sperimentalmente verificata per OGNI sostanza in OGNI fase.
- Esprimiamo matematicamente questo fatto:

ASSIOMA: Le variabili termodinamiche indipendenti sono solamente 3. Esiste una equazione, chiamata EQUAZIONE DI STATO, che lega una variabile alle altre.

$$T = f_1(n, p, V)$$
  $p = f_2(n, V, T)$ 



## Equazione di Stato

$$V = f(n, p, T)$$
  $g(n, p, V, T) = 0$ 

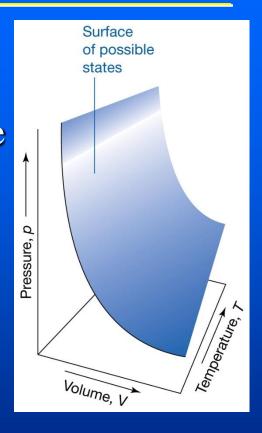
- L'equazione di stato esiste per ogni sostanza
- La funzione f(n,p,T) è diversa a seconda della sostanza
- La Termodinamica, teoria generale, NON può ricavare le equazioni di stato. Queste possiamo considerarle assiomi verificati sperimentalmente.



### Equazione Di Stato

$$V = f(n, p, T)$$

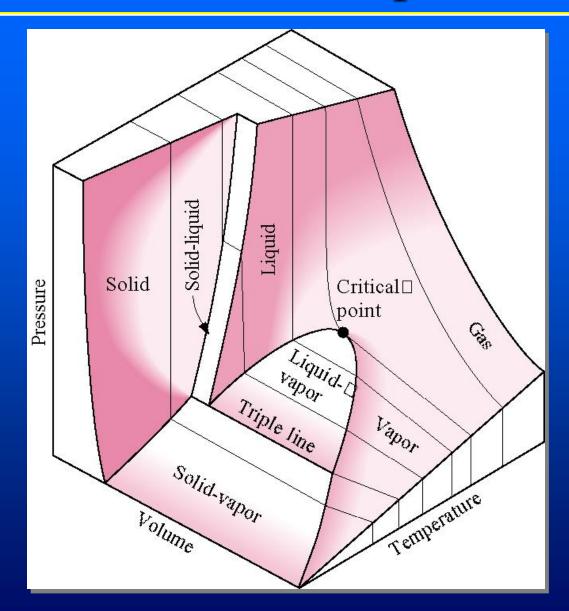
- Fissata la composizione, questa equazione è rappresentabile con una superficie.
- Nella maggioranza dei casi la funzione f(n,p,T) la si può descrivere solo in forma grafica e non con una unica formula analitica.



■ STATO DI UN SISTEMA: Un punto della superficie. L'insieme dei valori delle sue coordinate.



# Equazione di Stato Sperimentale



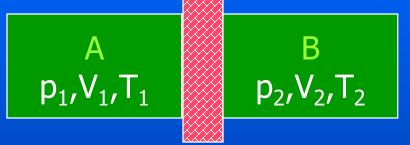


#### Equilibrio Termico

■ Consideriamo due sistemi isolati. Questi avranno in generale dei valori diversi di *p*, V e T.



Parete adiabatica



 $p_1, V_1, T$ 

 $p_2, V_2, T$ 



Parete conduttrice

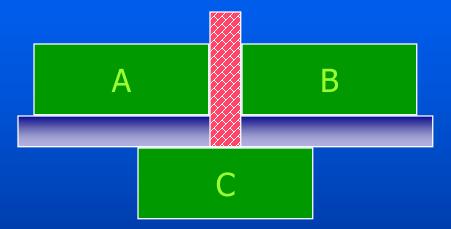
■ Dopo il contatto, I due sistemi raggiungono l'equilibrio termico, e la temperatura nei due sistemi è identica.

© Dario Bressanini



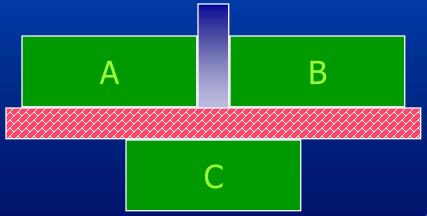
#### Equilibrio Termico

 Consideriamo ora due sistemi, A e B, separati da una parete adiabatica, ma ciascuno in contatto termico con C



- A e B raggiungonol'equilibrio termico con C
- Mettiamo ora A e B in contatto...

non vi sono ulteriori cambiamenti: A e B sono gia' in equilibrio





### Principio Zero della Termodinamica

Possiamo esprimere questo risultato sperimentale cosi'

ASSIOMA: due sistemi in equilibrio termico con un terzo, sono in equilibrio tra loro.

- Il principio zero della termodinamica e' stato enunciato dopo il primo e secondo principio.
   Ci si e' resi conto della sua necessita' quando si e' iniziato a costruire l'edificio della Termodinamica in
- Il Termometro funziona grazie a questo principio

© Dario Bressanini

modo logico.



#### Equilibrio

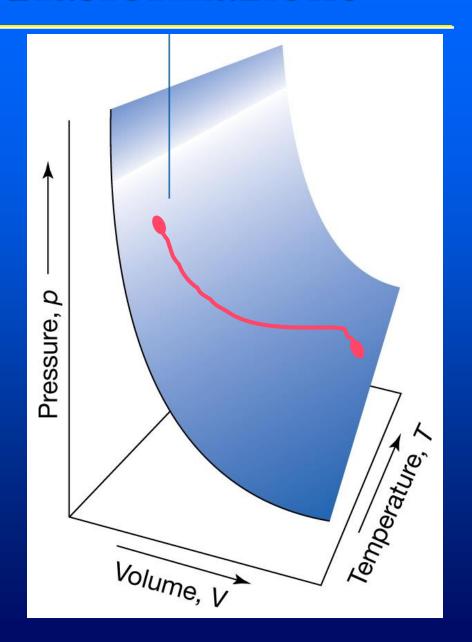
Un sistema è in equilibrio se i valori delle grandezze che lo caratterizzano rimangono costanti nel tempo

- Equilibrio meccanico: nulla si muove. Forze in equilibrio
- Equilibrio chimico: composizione costante
- Equilibrio termico: temperatura costante
- Equilibrio termodinamico: termico+chimico+meccanico



#### Processo o Trasformazione

- Un Processo
  Termodinamico è un
  cammino sulla superficie
  descritta dalla equazione
  di stato.
- Una successione di stati termodinamici.





## Tipi di Trasformazione

Isoterma

T = cost.

Isobara

 $p = \cos t$ .

■ Isocora

V = cost.

Adiabatica

q = 0

Isoentropica

S = cost.

**...** 

