

Termodinamica classica

la termodinamica classica studia gli scambi di **energia** sotto forma di **lavoro termodinamico** e/o di **calore** tra il **sistema termodinamico** e l' **ambiente termodinamico** circostante

sistema termodinamico



porzione finita di materia limitata da una superficie **arbitraria**, reale o immaginaria, e/o insieme di corpi di cui si studiano le proprietà fisiche e le loro variazioni nel tempo

ambiente termodinamico

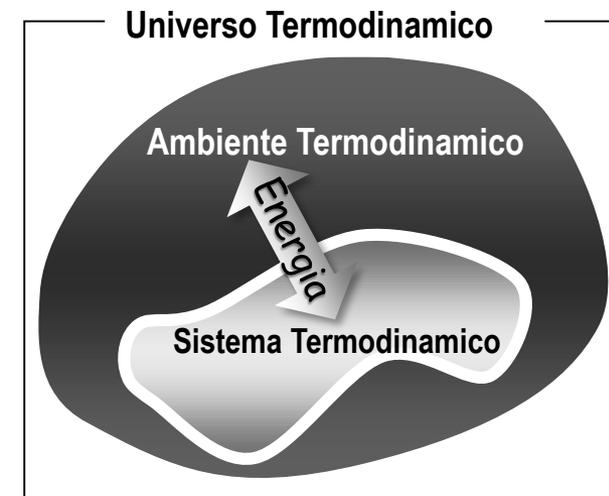


materia che circonda il sistema e/o insieme dei corpi con cui il sistema termodinamico in esame può interagire

universo termodinamico:

insieme costituito dal sistema termodinamico e dall'ambiente circostante il sistema

Nota Bene: *universo* inteso in senso locale



Nota Bene: la separazione dell'universo in sistema ed ambiente è del tutto arbitraria :
 è sempre possibile suddividere il sistema in sottosistemi, o unire più sistemi
 in un unico sistema o pensare l'ambiente come fosse un secondo sistema

Classificazione : un sistema termodinamico si definisce :

aperto:



se sono possibili scambi
 di materia e di energia
 con l'ambiente



chiuso:



se sono possibili scambi
 di energia, ma non di materia
 con l'ambiente



isolato:



se non sono possibili
 ne' scambi di materia,
 ne' di energia con l'ambiente



sistema
 chiuso



sistema
 aperto

Nota Bene : non si tratta di proprietà *intrinseche* dei sistemi

- la separazione dell'universo in sistema ed ambiente → è del tutto arbitraria
 - apertura, chiusura e isolamento dei sistemi → non sono proprietà *intrinseche*
- e allora come descrivere in modo univoco un sistema termodinamico ?

occorrerà servirsene di grandezze fisiche che caratterizzino adeguatamente il sistema termodinamico

Descrizione *microscopica* e *macroscopica* dei sistemi termodinamici

→ differenza tra grandezze fisiche *microscopiche* e grandezze fisiche *macroscopiche*

grandezze fisiche microscopiche



grandezze legate ai costituenti di base della materia di cui e' formato il sistema



in genere non sono grandezze facilmente misurabili ma anche se lo fossero potrebbe risultare molto complicato per altri motivi descrivere un sistema termodinamico utilizzando queste variabili

ad es. potremmo assumere le tre componenti cartesiane della posizione e della velocità di ogni atomo/molecola di un gas e conoscendo la risultante delle forze agenti su ciascun atomo/molecola potremmo determinare il comportamento del sistema ma in meccanica per descrivere univocamente un sistema composto da N elementi, ciascuno con k caratteristiche indipendenti in generale necessitano $N k$ equazioni e in una mole di gas $N \approx 6 \cdot 10^{23}$ perciò per descrivere il sistema occorrerebbe risolvere un sistema di circa $6 \cdot 10^{24}$ equazioni

grandezze fisiche macroscopiche



grandezze fisiche suggerite dallo studio sperimentale del comportamento globale del sistema



sono grandezze suggerite dalla esperienza e chiaramente devono essere grandezze facilmente misurabili



l'osservazione del sistema e' svolta ad una scala molto maggiore rispetto alle dimensioni caratteristiche delle singole particelle che compongono il sistema



non comportano la conoscenza di come sia effettivamente costituito il sistema, ossia non comportano la conoscenza della *struttura della materia*



possono caratterizzare completamente uno stato d'equilibrio, per sistemi semplici, omogenei, isotropi, elettricamente neutri, abbastanza estesi da poter trascurare effetti di superficie

Macrostati e microstati di un sistema termodinamico

uno stato "microscopico" (*microstato*)
è una particolare configurazione interna
che un sistema assume ad un dato tempo

uno stato "macroscopico" (*macrostato*)
e' un insieme di stati microscopici
indistinguibili tra loro

Nota Bene :

- uno stato microscopico non e' rappresentabile univocamente con variabili macroscopiche
- piu' microstati diversi possono portare allo stesso macrostato

il legame tra microstati e macrostati dipende dal numero di microstati tra loro indistinguibili che sono riconducibili ad uno stesso macrostato e dalla probabilità che i vari microstati hanno di verificarsi → teoria cinetica dei gas e meccanica statistica

ma, per la trattazione classica della termodinamica, uno stato macroscopico e' visto solo come una semplificazione della complicata situazione interna di un sistema termodinamico complesso

Classificazione delle grandezze macroscopiche

estensive



sono dipendenti dalle dimensioni del sistema
e ne descrivono *proprietà globali*
ad es. volume (V), energia interna (U), ...

intensive



sono indipendenti dalle dimensioni del sistema
ad es. pressione (P), temperatura (T),
potenziali chimici μ_i ...

per un sistema S composto da più sottosistemi in equilibrio tra di loro



le variabili estensive sono additive:
il valore assunto da una determinata
variabile estensiva relativa al sistema
è uguale alla somma dei valori assunti da
quella variabile in ciascuno dei sottosistemi
ad es. per il volume V_s di un sistema
composto da n sottosistemi si ha

$$V_s = V_1 + V_2 + \dots + V_n = \sum_{i=1}^n V_i$$

le variabili intensive non sono additive:
il valore assunto da una determinata
variabile intensiva relativa al sistema
è lo stesso per ciascuno dei sottosistemi
ad es. per la temperatura T_s di un sistema
composto da n sottosistemi si ha

$$T_s = T_1 = T_2 = \dots = T_n$$

Esempio di coordinata macroscopica intensiva : la pressione nei fluidi

un **solido**



- ha una forma definita
- ha un volume definito
- ha una superficie limite
- e' (quasi del tutto) incompressibile

un **liquido**



- **non** ha una forma definita
- ha un volume definito
- ha una superficie limite
- e' (quasi) incompressibile

un **gas**



- **non** ha una forma definita
- **non** ha un volume definito
- **non** ha una superficie limite
- e' comprimibile molto facilmente

fluidi



← i fluidi sono sistemi **continui**

non sono costituiti da punti materiali, ma possono essere pensati come se fossero suddivisi in volumetti infinitesimi di fluido

nei fluidi si presentano:

forze di volume



forze agenti sulla massa contenuta in un volumetto infinitesimo di fluido

forze di superficie



forze agenti sulla superficie di un volumetto infinitesimo di fluido

non si puo' parlare di massa in un punto del fluido, ma di *densita'* di massa in un punto del fluido



densita' assoluta di massa = massa/volume

nel continuo $\rho = \frac{dm}{dV}$

Densita' assoluta

$$\rho = \frac{dm}{dV}$$

Nota Bene : in generale

$$\rho = \rho(x, y, z, t)$$

densita' dell'acqua: a 4 C°

e alla pressione atmosferica

$$\rho_{H_2O} = \frac{1 \text{ Kg}}{1 \text{ litro}} = \frac{1 \text{ Kg}}{1 \text{ dm}^3} = 1000 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

la densita' dell'acqua

nel *S.I.* e' di 1000 Kg/m³

Densita' relativa

la densita' relativa ρ_r di un corpo di densita' assoluta ρ_c e' :

$$\rho_r = \frac{\rho_c}{\rho_{H_2O}}$$

che vantaggio c'e' nell'introdurre una grandezza relativa ?

ρ_r e' una grandezza adimensionale

Peso specifico

δ_c = peso/volume

= (massa g) / volume

$$\delta_c = \rho_c g$$

$$g = 9.81 \text{ ms}^{-2}$$

Proprieta' dei fluidi

in generale: nei fluidi, liquidi e/o aeriformi,
non e' presente l'attrito statico radente



i fluidi esercitano sulle superfici
forze sempre **normali** alla superficie
e mai tangenziali (assenza degli sforzi di taglio)



classificazione dei fluidi

ideali (perfetti)



- **non** e' presente l'attrito statico radente,
- **non** e' presente l'attrito dinamico

reali



- **non** e' presente l'attrito statico radente,
- **e'** presente l'attrito dinamico (viscosita' η)

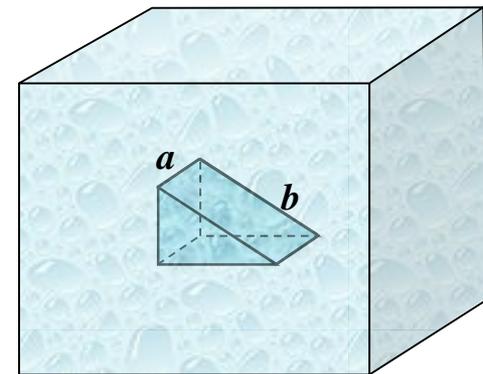
Esempio di coordinata macroscopica intensiva : la pressione nei fluidi

i fluidi (liquidi e aeriformi) esercitano sulle superfici forze sempre normali e mai tangenziali
cio' a causa dell'assenza di attrito statico (ossia dell'assenza degli sforzi di taglio)

data una porzione infinitesima di volume di fluido incompressibile all'equilibrio si deve avere

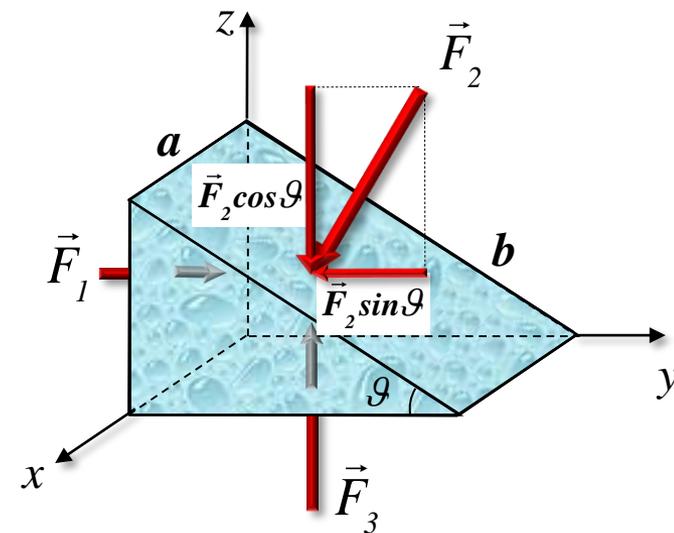
$$\vec{F}_1 + \vec{F}_2 + \vec{F}_3 = 0 \quad \text{proiettando le forze lungo gli assi } y \text{ e } z$$

$$\text{si ha } \begin{cases} (F_1 - F_2 \sin \vartheta) \hat{j} = 0 \\ (F_3 - F_2 \cos \vartheta) \hat{k} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} F_1 = F_2 \sin \vartheta \\ F_3 = F_2 \cos \vartheta \end{cases}$$



$$\text{inoltre } \begin{cases} S_1 = ab \sin \vartheta \\ S_2 = ab \\ S_3 = abc \cos \vartheta \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} S_1 = S_2 \sin \vartheta \\ S_3 = S_2 \cos \vartheta \end{cases}$$

$$\text{quindi } \frac{F_1}{S_1} = \frac{F_2}{S_2} = \frac{F_3}{S_3}$$



orientando in modo qualunque la superficie e ragionando come in precedenza si deduce

che la pressione deve essere la stessa su tutte le superfici del volume

in conclusione :

un fluido esercita su di una superficie immersa una forza sempre perpendicolare

alla superficie e il rapporto tra il modulo della forza ed il valore della superficie

è indipendente dalla sua orientazione

si definisce pressione in un fluido la grandezza

$$P = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{|\Delta \vec{F}|}{\Delta S} = \frac{dF}{dS}$$

Unità di misura della pressione

pascal



pressione esercitata da una forza di 1 N applicata ad una superficie di 1 m²

unità del *S.I.* (*pa*)

bar



pressione esercitata da una forza di 10 N applicata ad una superficie di 1 cm²

torr o mmHg

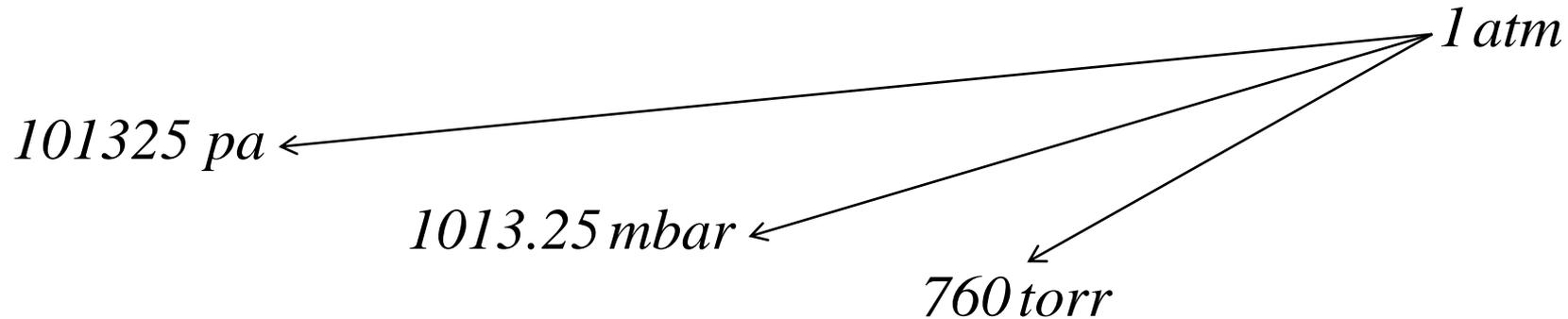


pressione esercitata da una colonna di mercurio alta 1 mm

atmosfera



pressione media dell'aria a livello del mare alla temperatura $T = 15^\circ$ e latitudine $\lambda = 45$ gradi



Coordinate (variabili) termodinamiche

in meccanica lo "stato" di un sistema di punti materiali è definito dalla posizione e velocità dei punti materiali rispetto ad un prefissato sistema di riferimento → dai valori assunti dalle coordinate $x_1, y_1, z_1, v_{x_1}, v_{y_1}, v_{z_1}$ etc.

in termodinamica classica lo "stato termodinamico" o semplicemente lo "stato" di un sistema termodinamico è l'insieme dei valori assunti dai parametri macroscopici che lo caratterizzano → si definiscono "coordinate termodinamiche" o "variabili di stato" le grandezze fisiche macroscopiche x_1, x_2, \dots, x_n che descrivono lo stato di un sistema termodinamico

• sostanza pura
in fase gassosa



- volume (V)
- pressione (P)
- temperatura (T)
- numero moli (n)

• filo in tensione
meccanica



- tensione (τ)
- lunghezza (L)
- temperatura (T)

• sostanza
paramagnetica



- magnetizzazione (M)
- campo magnetico (H)
- temperatura (T)

Cambiamenti di stato

se ambiente e sistema sono *isolati*, → se *non* scambiano energia con l'esterno, ma solo tra di loro si verifica sperimentalmente che lo scambio di energia tra sistema ed ambiente e' sempre caratterizzato dalle seguenti proprietà :

le coordinate termodinamiche sia del sistema che dell'ambiente, variano col tempo, ossia si verifica un " *cambiamento di stato* "

dopo un certo tempo lo scambio di energia cessa spontaneamente, e le coordinate termodinamiche del sistema e dell'ambiente raggiungono valori che verranno poi mantenuti *invariati* nel tempo

↓ si definisce ↓

" stato di equilibrio termodinamico "

lo stato termodinamico costante nel tempo raggiunto dal sistema a seguito dello scambio di energia (lavoro termodinamico e/o calore) del sistema con l'ambiente, sempre che ambiente e sistema siano isolati dall'esterno

" trasformazione termodinamica "

la variazione nel tempo delle coordinate termodinamiche (dello stato termodinamico) determinata dallo scambio di energia sotto forma di lavoro meccanico e/o calore) tra sistema ed ambiente.

in generale gli stati intermedi durante una trasformazione sono stati di *non equilibrio*

nello *stato di equilibrio* ogni scambio di energia si interrompe dunque per avere equilibrio termodinamico ad ogni istante ed in ogni punto del sistema e dell'ambiente si deve avere

equilibrio meccanico



la pressione deve essere
la stessa ovunque

equilibrio termico



la temperatura deve essere
la stessa ovunque

equilibrio chimico



non devono esservi differenze
di densità e di concentrazione

Equazione di stato di un sistema termodinamico

sperimentalmente si verifica che, entro la precisione delle misure e per massa costante, in uno stato di equilibrio termodinamico esiste una relazione tra le coordinate termodinamiche di un sistema detta “**equazione di stato**” esprimibile nella forma

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$



le coordinate termodinamiche del sistema
non sono variabili indipendenti tra loro

rilevanza fisica ?

la struttura dell'equazione di stato e' strettamente legata alla espressione dell'energia interna del sistema (equazioni di Clapeyron)

molto spesso l'equazione di stato si puo' determinare solo empiricamente, ma in casi particolarmente semplici, (gas perfetto) puo' essere anche ricavata teoricamente ipotizzando una determinata struttura della materia e modellizzandola matematicamente (teoria cinetica dei gas)

Trasformazione termodinamica

una “*trasformazione termodinamica*” e’ la variazione nel tempo delle coordinate termodinamiche determinata dallo scambio di energia tra sistema ed ambiente

indichiamo con X_i lo stato *iniziale* di una trasformazione termodinamica

X_i e’ determinato dai valori $x_{1_i}, x_{2_i}, \dots, x_{n_i}$ che le coordinate termodinamiche del sistema assumono all’ *inizio* della trasformazione

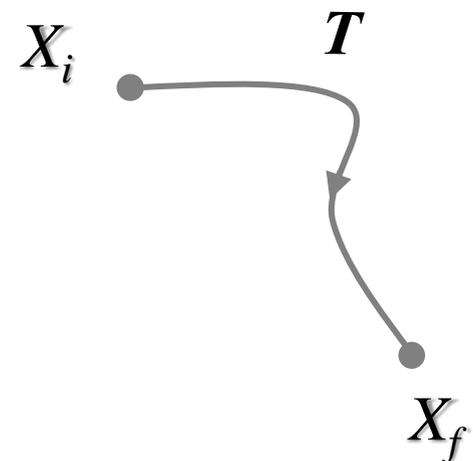
indichiamo con X_f lo stato *finale* di una trasformazione termodinamica

X_f e’ determinato dai valori $x_{1_f}, x_{2_f}, \dots, x_{n_f}$ che le coordinate termodinamiche del sistema assumono alla *fine* della trasformazione

si assume che lo stato iniziale X_i e lo stato finale X_f di una **qualsiasi** trasformazione termodinamica siano **sempre** stati di **equilibrio**

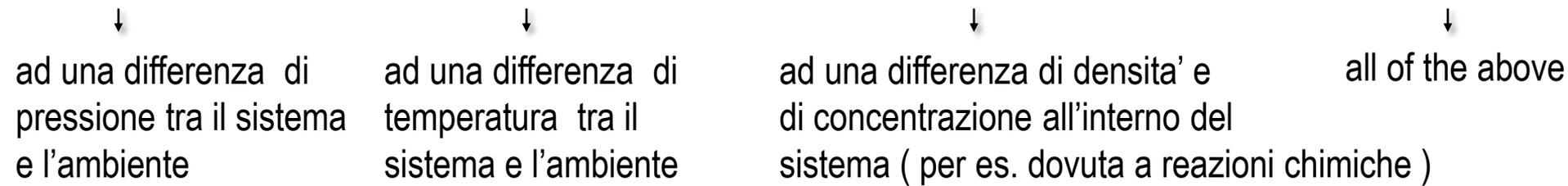
Nota Bene: **qualunque** sia il tipo di trasformazione

se $X_i \equiv X_f$ ossia se $x_{1_i} \equiv x_{1_f}$ $x_{2_i} \equiv x_{2_f}$ \dots $x_{n_i} \equiv x_{n_f}$ lo stato iniziale e finale coincidono si parla di “*trasformazione ciclica*” o di “*ciclo termodinamico*”



affinche' avvenga una trasformazione il sistema deve essere in qualche modo fuori dall'equilibrio

➤ uno *squilibrio* del sistema puo' essere dovuto

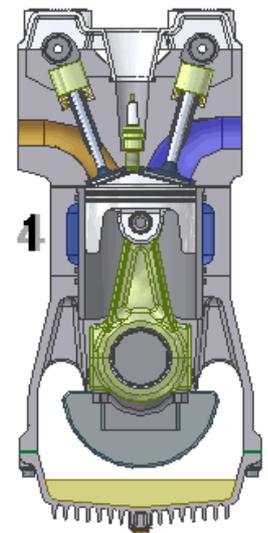


le condizioni del sistema variano da
punto a punto all'interno del sistema

il sistema non puo' essere descritto da
coordinate macroscopiche termodinamiche

cio' e' tanto piu' vero quanto piu' rapidamente
le trasformazioni si svolgono nel tempo

ad es. esplosione della miscela di aria e carburante nel motore di un'auto
durante la rapida espansione di un gas reale la pressione della miscela non potra'
essere la stessa ovunque all'interno del cilindro quindi non sara' possibile definire
univocamente la pressione nel cilindro in particolare durante la fase di scoppio



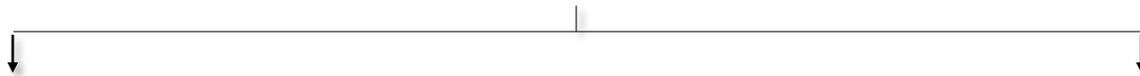
ma si potrà continuare ad usare le coordinate macroscopiche purché durante la trasformazione il sistema, anche se squilibrato, sia sempre vicinissimo a stati di equilibrio
 questo si può ottenere se si fa in modo che durante tutta la trasformazione lo squilibrio nel sistema sia sempre molto piccolo

che significa squilibrio molto piccolo ?

→ che ad ogni istante di tempo le coordinate termodinamiche

$x_1(t), x_2(t), \dots, x_n(t)$ del sistema devono differire

da quelle dell'ambiente di quantità molto piccole, al limite infinitesime



trasformazioni infinitesime

trasformazioni adiabatiche nel tempo
 (trasformazioni infinitamente lente)

agendo in questo modo il sistema avrà costantemente la possibilità di riequilibrarsi portandosi ad ogni istante se non esattamente all'equilibrio termodinamico almeno vicinissimo ad uno stato di equilibrio

Trasformazioni quasi-statiche e trasformazioni reversibili:

trasformazione **quasi-statica**



trasformazione che avviene in modo *estremamente lento* nel tempo di modo che il sistema in esame passi dallo stato iniziale X_i dove $X_i \equiv (x_{1_i}, x_{2_i}, \dots, x_{n_i})$ a quello finale X_f dove $X_f \equiv (x_{1_f}, x_{2_f}, \dots, x_{n_f})$ attraverso una successione infinita di *stati di equilibrio* infinitesimamente vicini tra loro

se si suppone che le variazioni avvengano in intervalli di tempo infinitesimi durante i quali le condizioni del sistema e dell'ambiente mutano infinitesimamente ed istantaneamente facendo passare istantaneamente il sistema da uno stato di equilibrio ad un altro stato di equilibrio infinitesimamente vicino al precedente diviene possibile applicare il calcolo infinitesimale alle trasformazioni termodinamiche

trasformazione **reversibile**



trasformazione che può essere invertita per riportare il sistema termodinamico nelle condizioni iniziali semplicemente invertendo i flussi di calore e di lavoro **senza che ciò comporti alcun cambiamento ne' al sistema ne' all'ambiente**

(senza che cio'comporti alcun cambiamento nell' universo termodinamico)



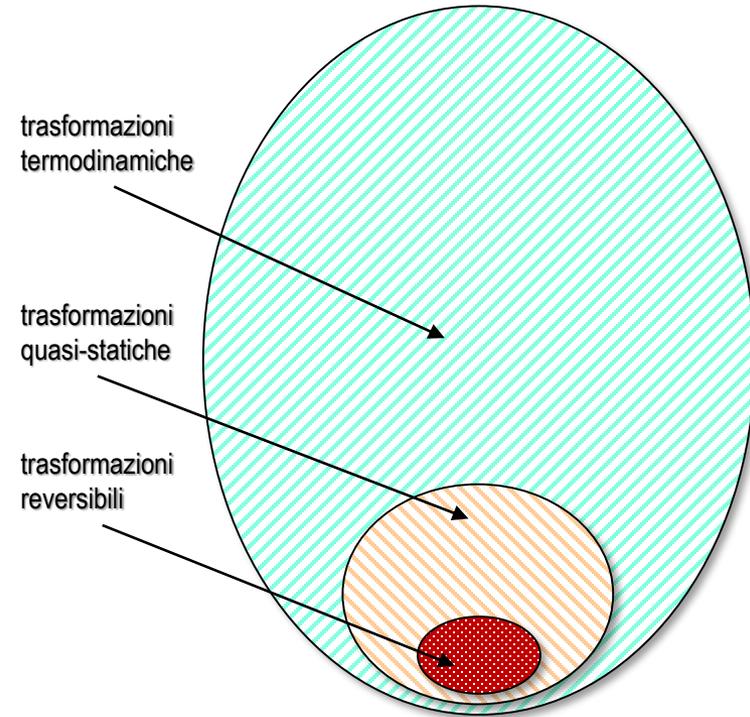
durante una trasformazione reversibile non si deve avere **dissipazione di energia**



assenza di attriti

NOTA BENE: una trasformazione *reversibile* deve essere *quasi-statica* ma il contrario non e' vero

- solo se la trasformazione e' quasi-statica il sistema passa per stati di equilibrio che possono essere attraversati in entrambi i sensi indifferentemente
 - ma e' solo se non sono presenti attriti che il lavoro effettuato dal sistema verso l'esterno puo' essere restituito al sistema semplicemente invertendo il senso degli scambi di energia effettuati sul sistema, ossia invertendo il segno di calore e lavoro
- (vedi trasparenze sul Primo Principio della Termodinamica)



Nota Bene: le trasformazioni quasi-statiche e reversibili – **non** – sono realizzabili nella pratica perche'

una trasformazione quasi-statica



- richiederebbe un tempo infinito per compiersi

una trasformazione reversibile



- richiederebbe un tempo infinito per compiersi
- dovrebbe avvenire in totale assenza di attriti

Trasformazioni irreversibili :

qualsiasi trasformazione non reversibile è detta ***irreversibile***

una trasformazione irreversibile può avvenire in una sola direzione e, una volta raggiunto lo

stato finale, - **non** - è possibile tornare allo stato iniziale senza comportare alcun cambiamento

nel sistema stesso - e - nell'ambiente circostante

→ in natura tutte le trasformazioni sono ***irreversibile***

una sostanza si dice :

diatermica

se consente il raggiungimento
dell'equilibrio termico



un materiale diatermico e' una
sostanza perfettamente
conduttrice del calore

adiabatica

se impedisce il raggiungimento
dell'equilibrio termico



un materiale adiabatico e' una
sostanza perfettamente isolante
dal calore



le trasformazioni termodinamiche
che avvengono *senza* scambio di calore
sono dette "*adiabatiche*"

Nota Bene: a causa della trasmissione
del calore per irraggiamento
nessun materiale reale potra' mai
essere perfettamente isolante

Attenzione: adiabatico e' anche sinonimo
di variazione infinitamente lenta nel tempo

Convenzione, ingegneristica, sui segni degli scambi di calore e lavoro

- il calore che *entra* in un sistema dall'esterno e' *positivo*
- il calore che *esce* da un sistema verso l'esterno e' *negativo*
- il lavoro *compiuto dal sistema* sull'esterno e' *positivo*
- il lavoro *compiuto dall'esterno* sul sistema e' *negativo*

attenzione :

la convenzione dei segni e' relativa ai flussi di energia che riguardano il sistema per l'ambiente circostante le cose sono opposte

Backup Slides