Sistema termodinamico: sistema N punti ma N~10^{23} !!

Punto di vista microscopico:
si studia il sistema nella sua complessità (~10^{23} variabili !), ma si ricorre a metodi probabilistici (teoria cinetica e meccanica statistica) e si riesce a fare solo per sistemi semplici (gas).

$\vec{r}_1, \vec{v}_1, m_1$

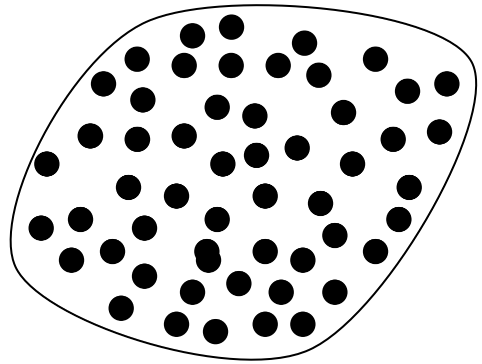
$\vec{r}_i, \vec{v}_i, m_i$

....

$\vec{r}_2, \vec{v}_2, m_2$

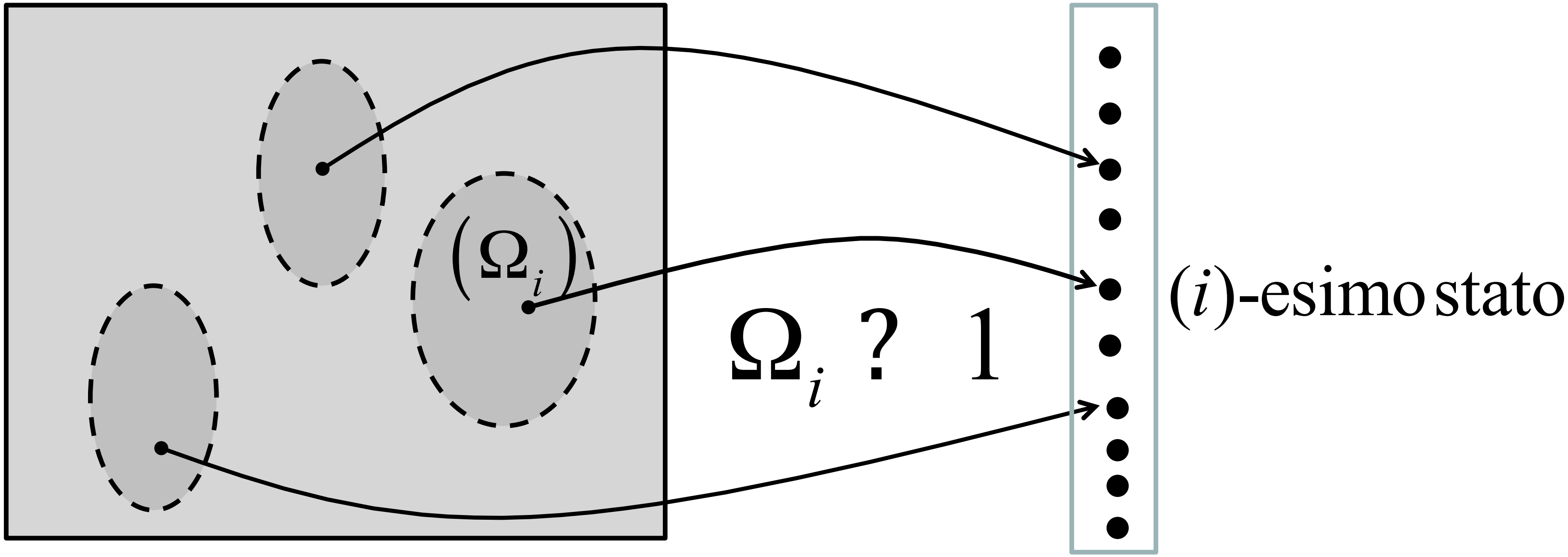
....

$\vec{r}_N, \vec{v}_N, m_N$

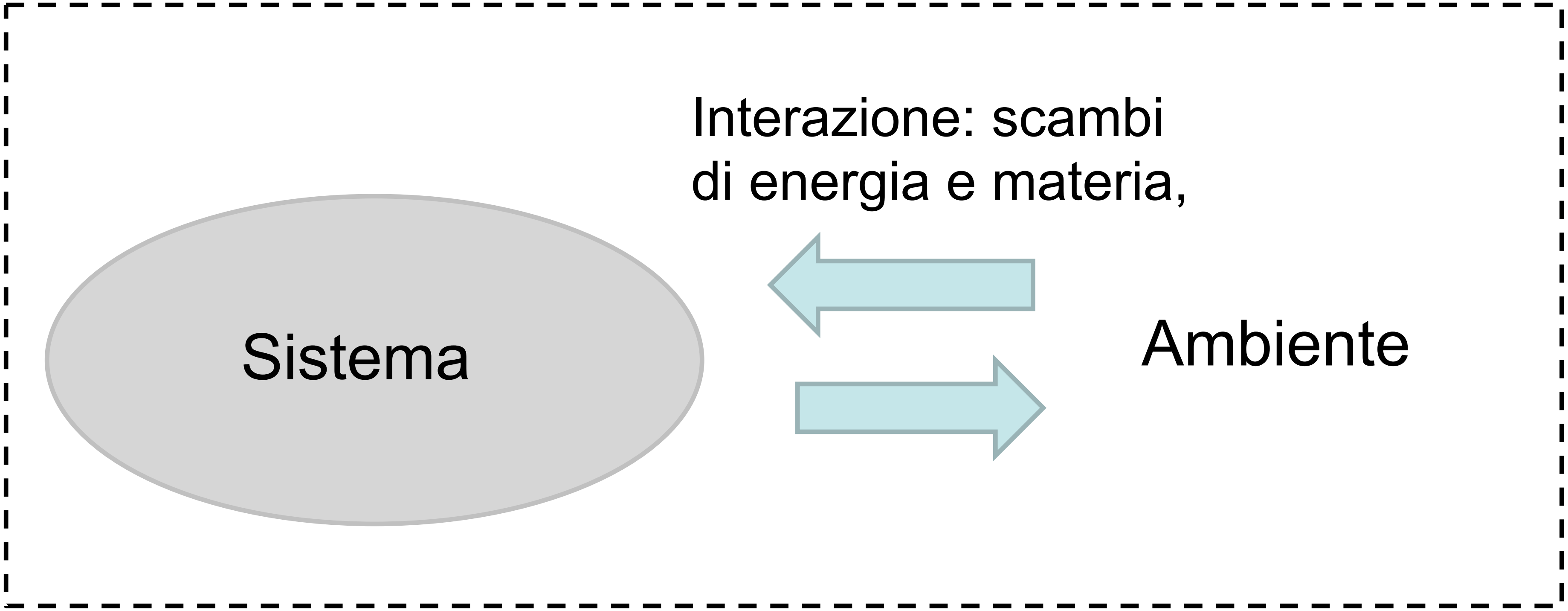


Punto di vista termodinamico:
si studia il sistema ricorrendo a poche variabili macroscopiche (pressione, temperatura, volume, ecc..) e con relazioni generali indipendenti dalla particolare struttura microscopica.

Stati microscopici **Stati macroscopici**



In generale molti stati microscopici corrispondono allo stesso stato macroscopico (per esempio se cambio la velocità di una molecola su 10^{23} è difficile accorgersene !)
Approccio termodinamico è una descrizione “media”, questa in realtà è la chiave di interpretazione dell’irreversibilità dei fenomeni fisici macroscopici che osserviamo

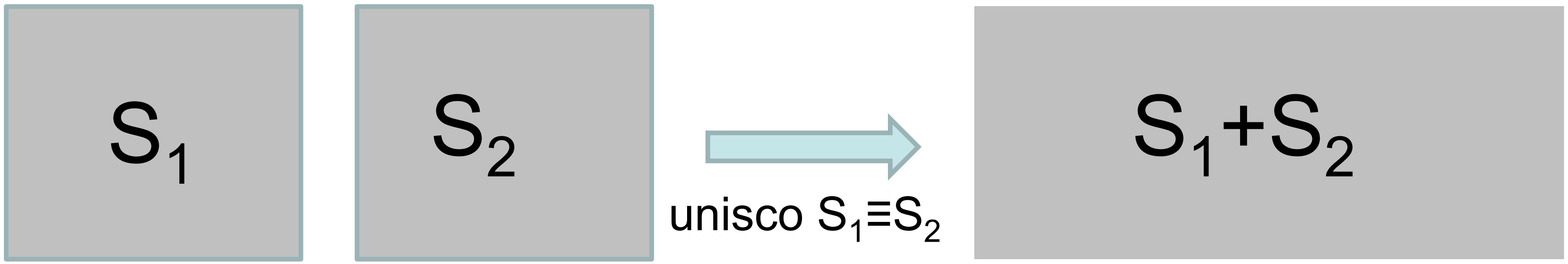


Tipo di sistema:
- aperto: scambia energia e materia
- chiuso: scambia soltanto energia
- Isolato: non interagisce con ambiente

“Universo”
≡
sistema + ambiente

Sistema

Variabili termodinamiche:
- geometriche (volume, superficie,…)
- meccaniche (pressione, densità,…)
- termiche (temperatura)
- quantità materia (massa, moli,…)



Tipo di Variabile X

Estensiva $X_{S1+S2} = X_{S1} + X_{S2}$
(volume, massa,…)

Intensiva $X_{S1+S2} = X_{S1} = X_{S2}$
(pressione, temperatura,…)

Separazioni adiabatiche e diatermiche

Sistema

$X_i^{(s)} \equiv p, V, ..$

Dato un sistema consideriamone soltanto le variabili meccaniche

$$X_i^{(s)} \equiv p, V, \ldots$$

contatto tramite una parete rigida:

Sistema 1

$X_i^{(1)} = cte,$

$i = 1, 2, \ldots$

Sistema 2

$X_i^{(2)} = cte,$

$i = 1, 2, \ldots$

Parete adiabatica
(legno, plastica, polistirolo)

Sistema 1

$X_i^{(1)} \rightarrow X_i^{(1\,fin)},$

$i = 1, 2, \ldots$

Sistema 2

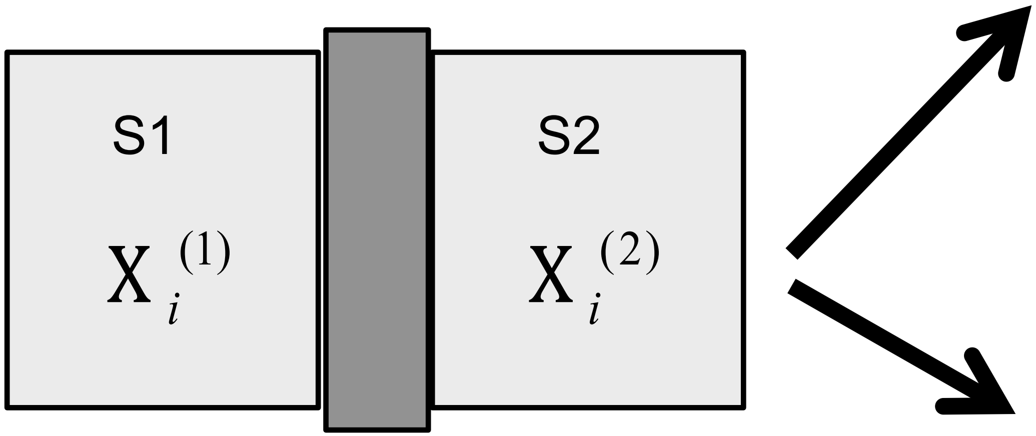
$X_i^{(2)} \rightarrow X_i^{(2\,fin)},$

$i = 1, 2, \ldots$

Parete diatermica
(metalli, ceramica)

Concetto di Equilibrio termico

Parete diatermica



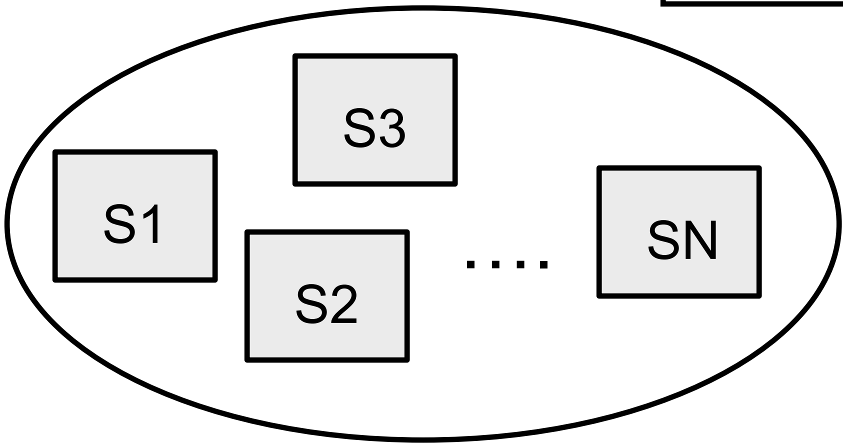
Sistemi evolvono verso uno stato finale diverso

In certi casi i sistemi non cambiano anche se la parete è diatermica !

Raggruppare in diverse categorie i sistemi che non evolvono anche se in contatto con parete diatermica $\Longleftrightarrow$ Equilibrio termico

Il principio zero: concetto di temperatura

Sistemi “equivalenti” se non evolvono anche se in contatto con parete diatermica (equilibrio termico)



$\equiv T$

temperatura a cui associo il valore misurato da un termometro

Principio zero della termodinamica:
se A è alla stessa temperatura di B, e B è alla stessa temperatura di C, allora A e C sono alla stessa temperatura

Caratterizzazioni degli stati di un sistema:

- stati generici: le variabili di stato cambiano nel tempo o hanno valori diversi nei vari punti del sistema;
- stati stazionari: le variabili di stato non cambiano nel tempo;
- stati di equilibrio: le variabili termodinamiche sono costanti nel tempo e hanno lo stesso valore nei vari punti del sistema

stazionario ≠ equilibrio
T varia lungo la sbarra

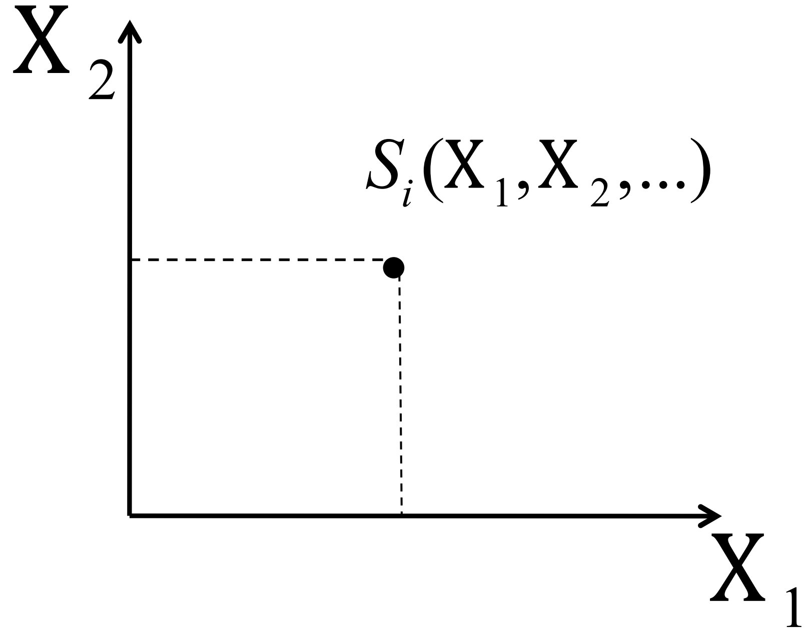
Azioni termodinamiche:

- meccanico (forze, pressioni,…);
- reazioni chimiche;
- termiche (scambi di calore, …)

Equilibrio termodinamico:

- equilibrio meccanico;
- equilibrio chimico (no reazioni);
- equilibrio termico (stessa T)

Diagramma di stato



Ogni stato di equilibrio corrisponde ad un punto

equazione di stato

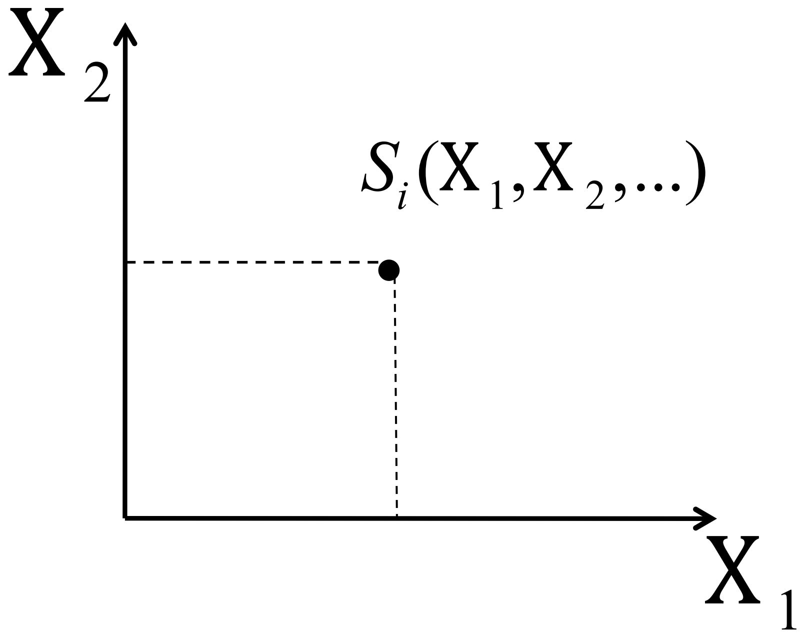
$$f(X_1, X_2, \ldots) = 0$$

$$X_1 \equiv V, X_2 \equiv p, X_3 \equiv T, \ldots$$

$$\text{gas ideale} \Rightarrow p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$\text{liquido omogeneo} \Rightarrow V = V_0 \left[1 + \beta_v \left(T - T_0 \right) - \kappa_T \left(p - p_0 \right) \right]$$

Diagramma di stato



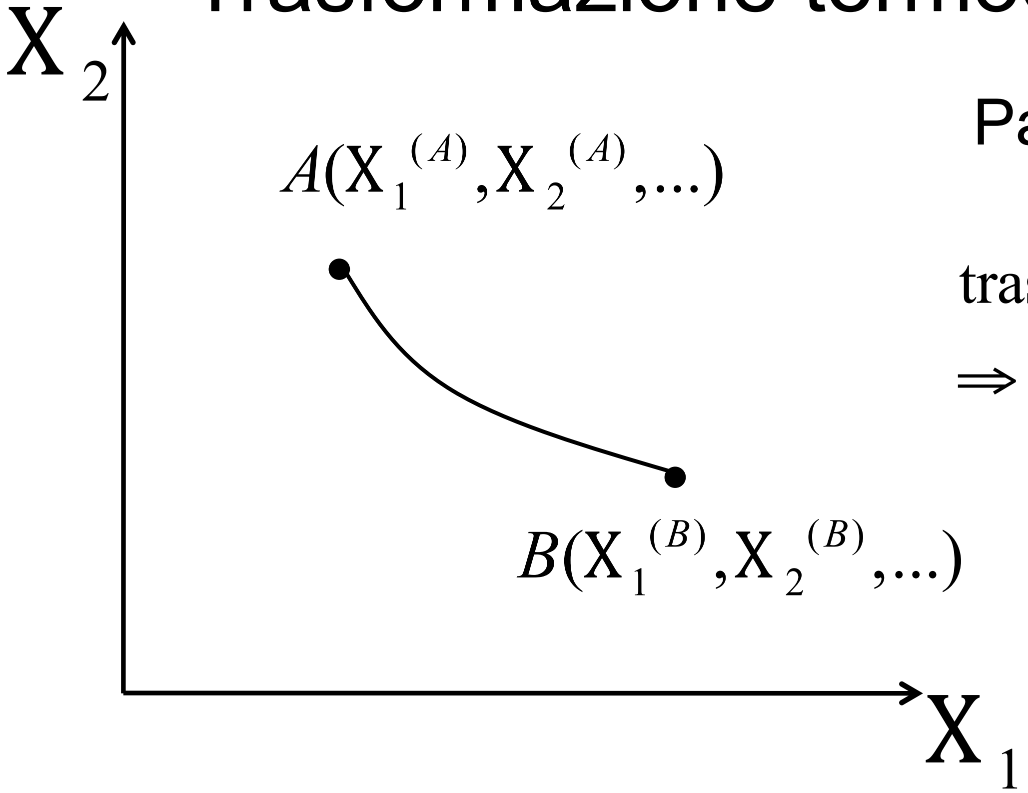
$$X_1 \equiv V, X_2 \equiv p, X_3 \equiv T, \dots$$

Ogni stato di equilibrio corrisponde ad un punto

$$\text{equazione di stato}$$

$$f(X_1, X_2, \dots) = 0$$

Trasformazione termodinamiche



Passaggio stato A→B

trasformazione infinitesima

$\Rightarrow X_i \rightarrow X_i + dX_i$

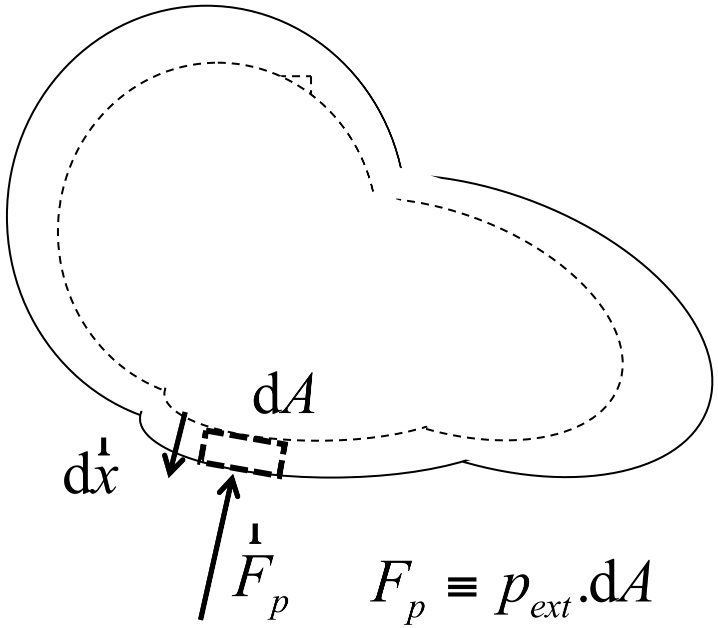
• Trasformazioni reversibili (schematizzazione ideale): successioni di stati di equilibrio (lente) ed assenza di fenomeni dissipativi (attriti); sono rappresantabili con una linea continua nel diagramma di stato;

•Trasformazioni irreversibili (quelle reali): sistema non si trova in stati di equilibrio oppure sono presenti fenomeni dissipativi

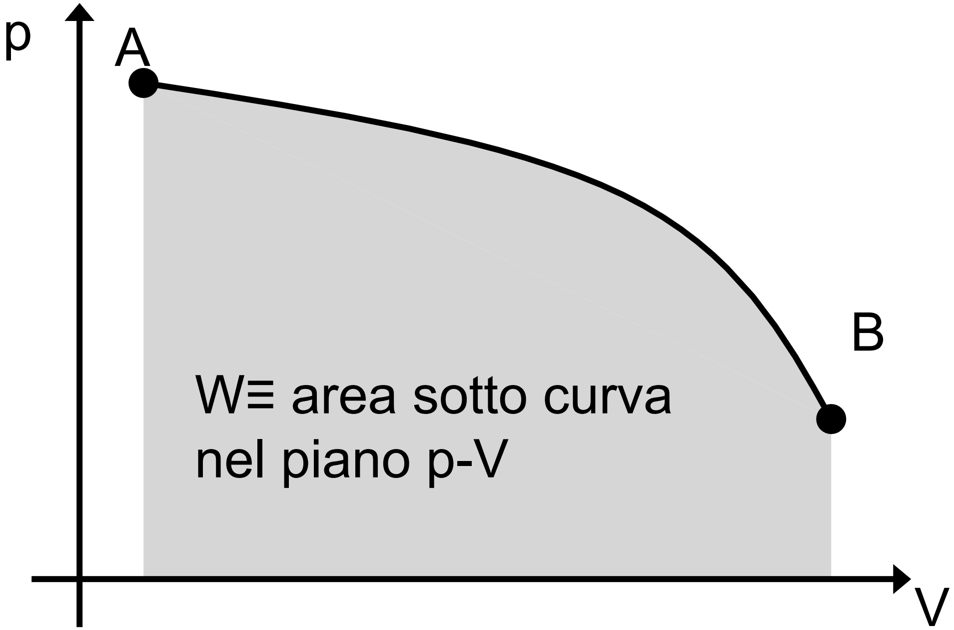
Lavoro idrostatico

$$\mathrm{d}W = \vec{F}_{sis.} \cdot d\vec{x} = -\vec{F}_p \cdot d\vec{x}$$

$$\Rightarrow \mathrm{dW} = p_{est}.\mathrm{d}A.\mathrm{d}x \equiv p_{est}.\mathrm{d}V$$



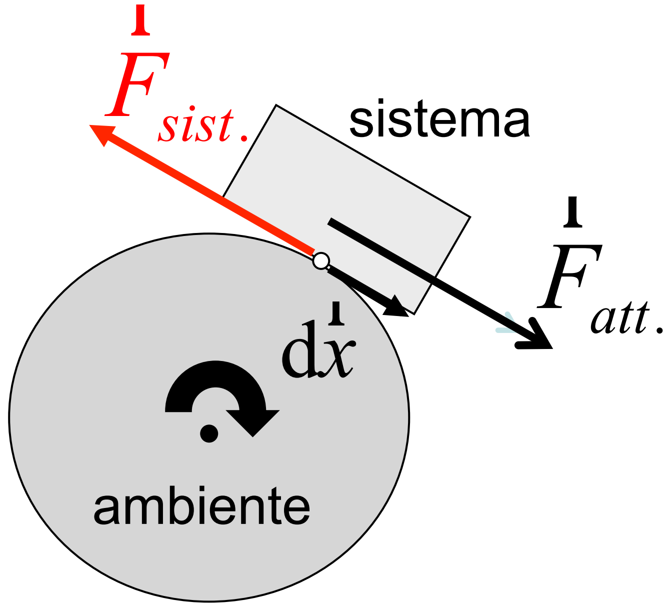
$$F_p \equiv p_{ext}.\mathrm{d}A$$



Trasformazione reversibile
del gas $p_{est} \equiv p_{gas}$ (equilibrio)

$$\mathrm{d}W = p.\mathrm{V} \Rightarrow W_{A \to B} = \int_A^B p.\mathrm{d}V$$

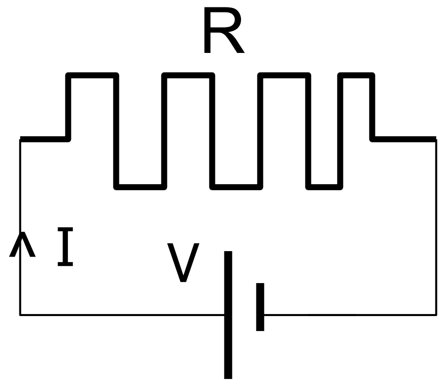
Lavoro dissipativo



$$\mathrm{d}W = \vec{F}_{sis.} \cdot \mathrm{d}\vec{x} = -F_{att}.dx < 0$$

$$\Rightarrow W_{attrito} < 0 \, \text{sempre}$$

a) Lavoro dell'attrito meccanico



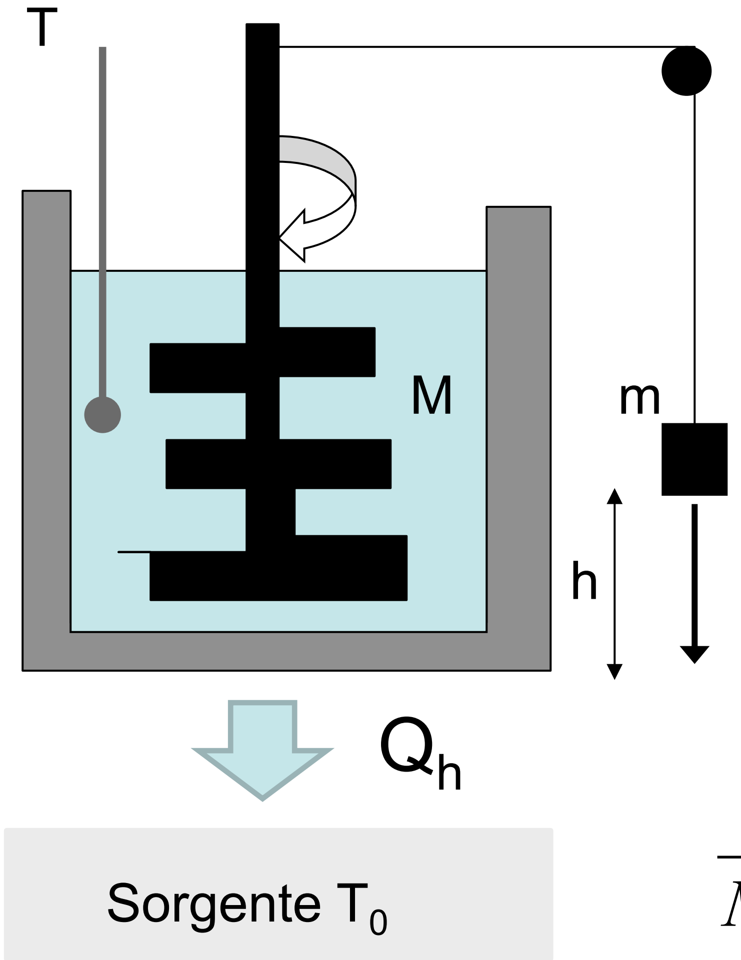
$$\mathrm{d}W = \delta q \cdot \mathrm{V} = -\mathrm{V} \cdot \mathrm{I} \cdot \mathrm{dt} < 0$$

$$\mathrm{d}W = -\mathrm{R} \cdot \mathrm{I}^2 \cdot \mathrm{dt} = -\frac{\mathrm{V}^2}{\mathrm{R}} < 0$$

$$\Rightarrow W_{elet.} < 0$$

b) Lavoro elettrico

Esperienza del mulinello di Joule

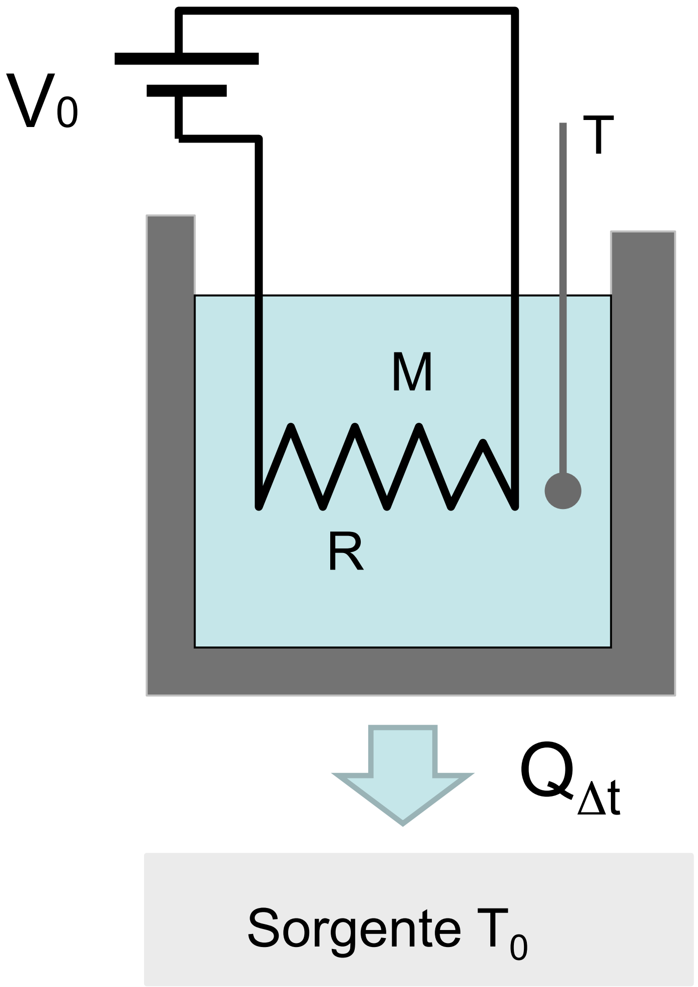


- partiamo massa M acqua a T_0
- la massa m scende di una quota h e le forze di attrito dissipano l'energia W_h=m.g.h
- la temperatura $T_0 \rightarrow T_h > T_0$
- tramite la sorgente sottraggo la quantità di calore Q_h =M.c (T_h -T_0)
- sono tornato nello stato iniziale

Ripetiamo cambiando:h,m,M,T_0

$$\frac{m.g.h}{M.c.\left(T_h - T_0\right)} = \left|\frac{W_h}{Q_h}\right| = \ldots = cte \approx 4{,}186$$

Esperienza dell'effetto Joule



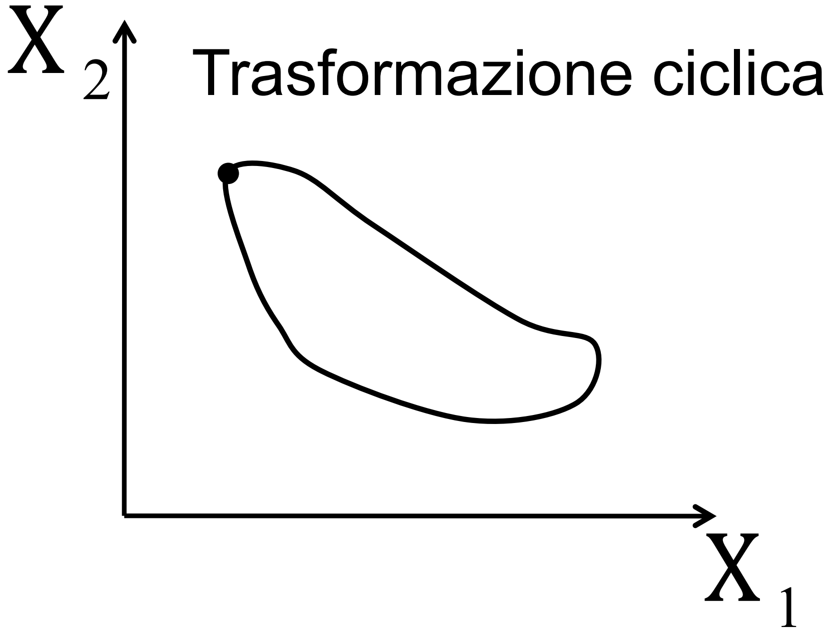
- partiamo massa M acqua a T_0
- si connette la resistenza R ad una f.e.m. V_o per un tempo Δt dissipando l'energia $W_{\Delta t} = \Delta t.\ V_o^2 / R$
- la temperatura $T_0 \rightarrow T_{\Delta t} > T_0$
- tramite la sorgente sottraggo la quantità di calore $Q_{\Delta t} = M.c\ (T_{\Delta t} - T_0)$
- sono tornato nello stato iniziale

Ripetiamo cambiando: V_0, R, M, T_0, Δt

$$\frac{\Delta t.V_0^2 / R}{M.c.\left(T_{\Delta t} - T_0\right)} = \left|\frac{W_{\Delta t}}{Q_{\Delta t}}\right| = \ldots = cte \approx 4{,}186$$

dalle esperienze di Joule

$$\Rightarrow \left(\frac{Q}{W}\right)_{ciclo} = 1 \Rightarrow Q_{ciclo} = W_{ciclo}$$

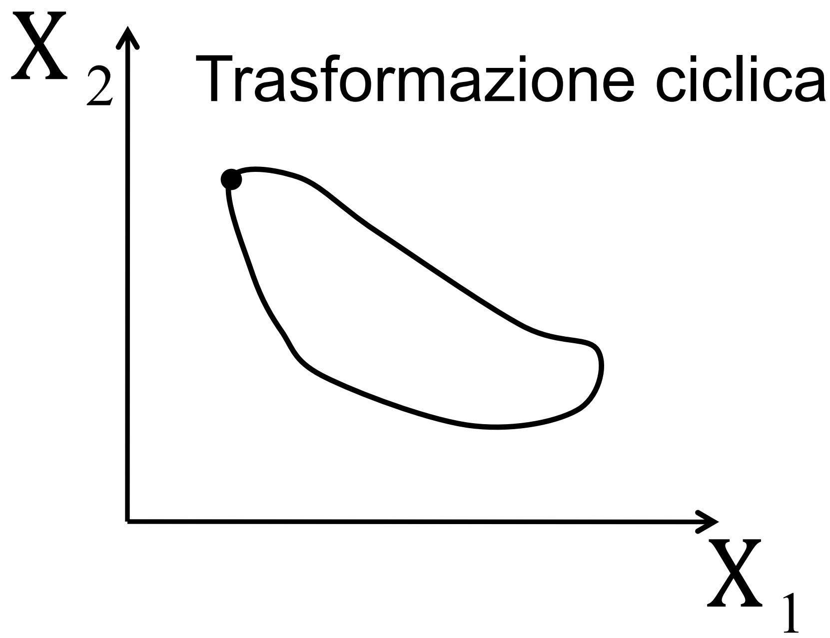


$$\begin{cases} Q_{ciclo} = \sum_i \delta Q_i \to \oint dQ \\ W_{ciclo} = \sum_j \delta W_j \to \oint dW \end{cases}$$

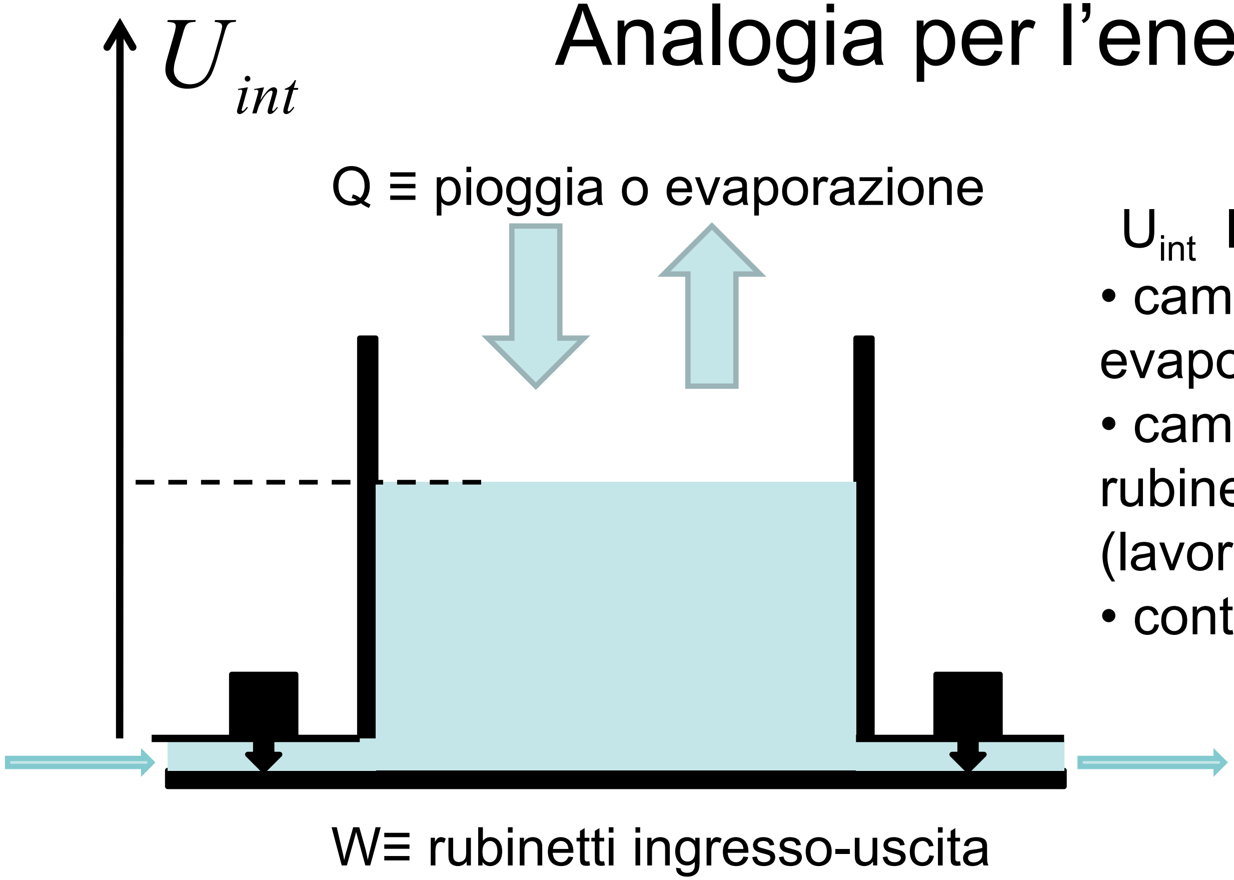
$$\oint (dQ - dW) = 0 \Leftrightarrow \int_A^B (dQ - dW) \text{ non dipende dal percorso}$$

$\Rightarrow$ esiste una funzione di stato $U_{int} = U(X_1, X_2, ..)$ l'energia interna

trasformazione $A \to B$: $\quad U_{int}^{(B)} - U_{int}^{(A)} = Q_{A\to B} - W_{A\to B}$


X 2
Trasformazione ciclica
X 1

Analogia per l’energia interna

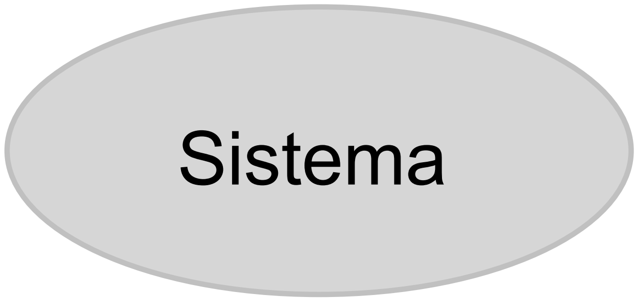


U_{int} livello di una piscina:
- cambia per pioggia o evaporazione (calore)
- cambia perché regolo i rubinetti di ingresso uscita (lavoro)
- conta l’effetto combinato

$$\Delta U_{int} = Q - W$$

Modellino interessante:
- se copro con un telo realizzo trasformazioni adiabatiche;
- se chiudo i rubinetti realizzo trasformazioni senza lavoro;
- il calore è legato connesso a scambi sulla scala piccola (“microscopica”) del sistema (gocce), per il lavoro interviene la scala macroscopica

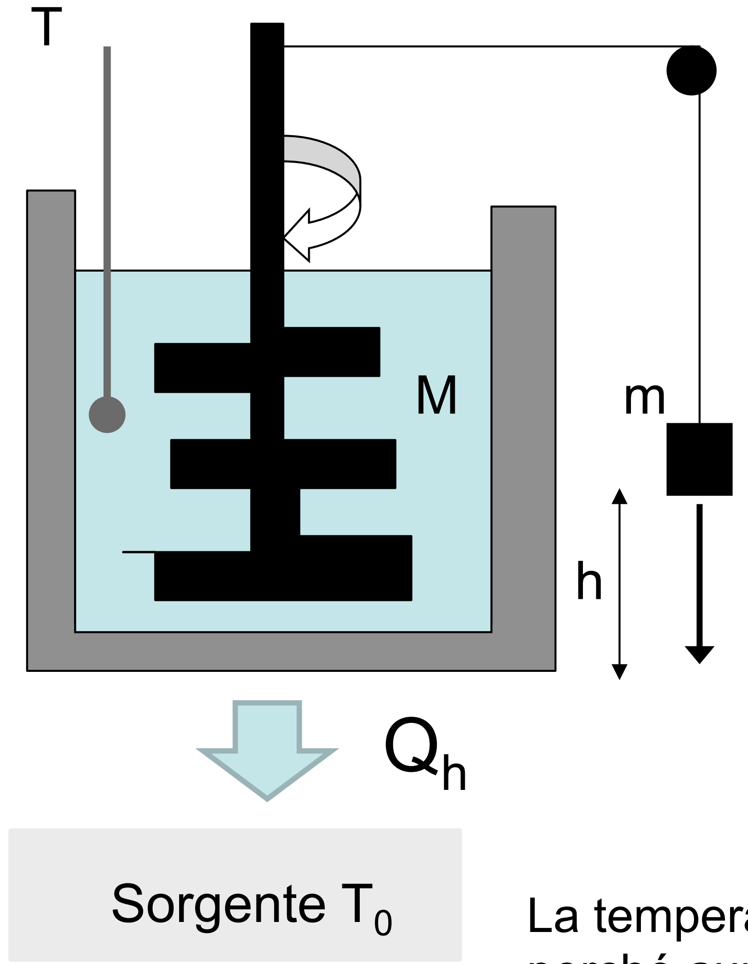
La conservazione dell'energia



$$\begin{cases} E_k \text{ :energia cinetica} \\ E_{pot}^{(est)} \text{ :energia potenziale} \\ U_{int} \text{ : energia interna} \\ W_{est} \text{ : lavoro esterno} \\ Q \text{ : calore scambiato} \end{cases}$$

$$\Delta E_K + \Delta E_{pot.}^{est.} + \Delta U_{int} = Q - W^{est.}$$

$$E_{tot} = E_K + U_{pot}^{est.} + U_{int} \Rightarrow \Delta E_{tot} = Q - W^{est.}$$



Sistema: acqua + massa + palette:

- ΔE_K=0, Q=0, W=0
- ΔE_{pot}= -m.g.h,

$$0 + \Delta E^{est.}_{pot.} + \Delta U_{int} = 0 - 0$$

$$\Rightarrow \Delta U_{int} = m.g.h$$

Sistema: acqua soltanto

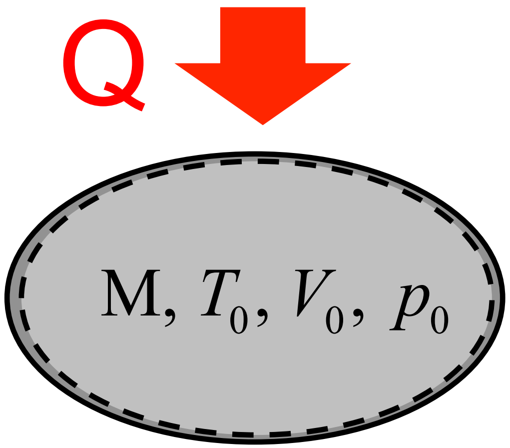
- ΔE_K=0, Q=0, ΔE_{pot} =0
- W= -m.g.h (attrito)

$$0 + 0 + \Delta U_{int} = 0 - W$$

$$\Rightarrow \Delta U_{int} = m.g.h$$

La temperatura dell'acqua cresce perché aumenta l'energia interna $U_{int} = U\left(\underline{T}, M, \ldots\right)$

Energia interna di un solido omogeneo



$$p_0 \approx cost.,$$

$$\Delta V \approx 0,$$

$$\Delta T > 0$$

Il corpo assorbe una quantità di calore Q:

- $p_0 \approx$cost è quella atmosferica;
- $\Delta V \approx 0$ perché in genere $\beta_{solidi} \sim 10^{-5}(1/°C)$
- $\Delta T > 0$ a tramite la capacità termica $C = M.c_s$

$$\begin{cases} W = p_0 \, \Delta V \approx 0 \\ Q = M \, c_s \, \Delta T \end{cases} \Rightarrow \Delta U_{int} = Q - W = M \, c_s \, \Delta T$$

$$\Rightarrow U_{int}^{(solido)} = M \, c_s \, T + cte$$

Caratteristica dipendenza dalla temperatura!