

TERMODINAMICA

Equilibrio ed evoluzione di corpi macroscopici

→ scambi energetici → effetti termici

Percorso storico

> 1750 → macchine termiche → ottimizzare efficienza

→ transizioni di fase

→ temperatura vs. calore (però teoria del calorigo...)

~ 1850 esperimento Joule → equivalente meccanico del calore : dinamica ↔ termodinamica

→ Clausius ! ENTROPIA S

> 1850 → motore a scoppio

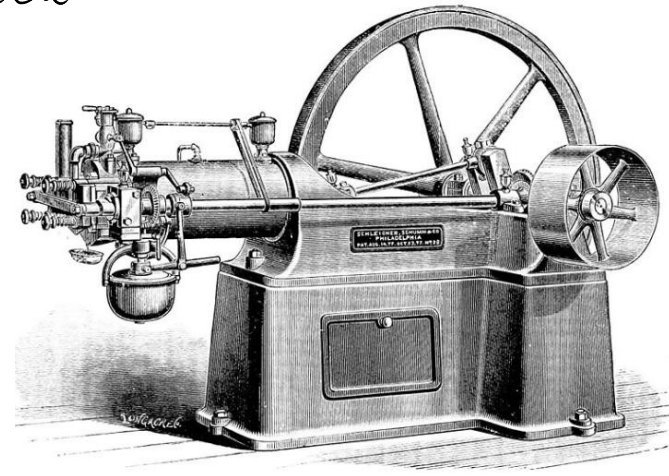
Maxwell e Boltzmann

interpretazione micro di T e S

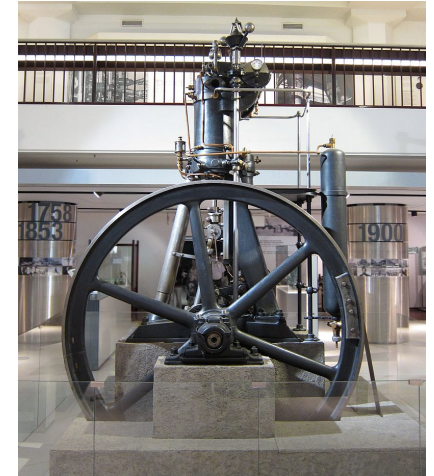
> 1900 ulteriori sviluppi



Macchina a vapore, Watt ~ 1770



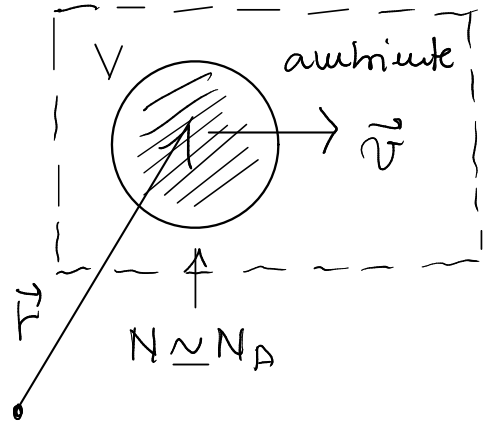
Motore Otto ~ 1880



Motore Diesel 1896

Stato di un sistema macroscopico

sistema + ambiente \equiv universo \neq universo astronomico



	scambio particelle	scambio energia
ISOLATO	X	X
CHIUSO	X	V
APERTO	V	V

Variabili di stato : $\{ \vec{F}, \vec{v} \} + \{ P, T, V, N, \dots \}$

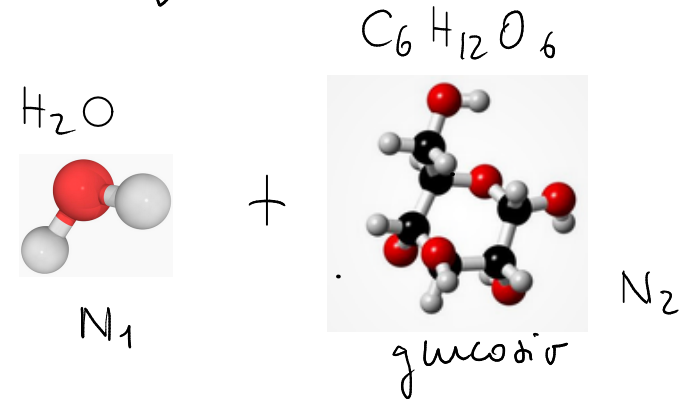
estensive : $N \rightarrow N' = \lambda N$ $\lambda \in \mathbb{R}$ con $\rho_N = N/V = \text{cost}$
 $X \rightarrow X' = \lambda X$ es. : V, M

intensive : $N \rightarrow N' = \lambda N$ $\rho_N = \text{cost}$
 $X \rightarrow X' = X$ es. : P, T

$$V \rightarrow V' = 2 \frac{N}{\rho_N} = 2V$$

$$N \rightarrow N' = 2N$$

$$\rho_N = \frac{N'}{V'} = \text{cost} \rightarrow V' = \frac{2N}{\rho_N}$$



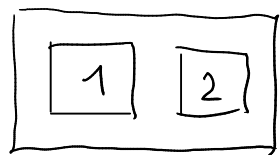
miscela

$$x_1 = \frac{N_1}{N} \quad x_2 = \frac{N_2}{N}$$

$$x_1 + x_2 = 1 \quad \text{concentrazioni chimiche}$$

Funzione di stato : $f(P, T, V, N, \dots)$

→ **additive** : sistema composto $\{1,2\}$



X è additiva se $X_{\{1,2\}} = X_1 + X_2$

$$E_{\{1,2\}} = E_1 + E_2$$

$$E_1, E_2 \rightarrow E_{\{1,2\}} = ?$$

$$\swarrow \searrow$$

E_c ~~E_p~~

$$E_{c\{1,2\}} = E_{c1} + E_{c2}$$

Equilibrio termodinamico

Variabili di stato hanno valori "ben definiti" e indipendenti dal tempo

$$\square P, T, V, N$$

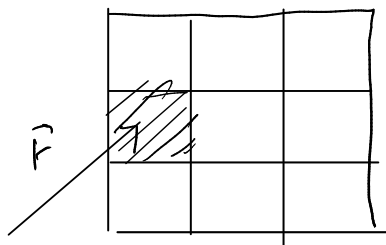


Sistema composto in equilibrio

- $P_1 = P_2$ equilibrio meccanico
 - $T_1 = T_2$ equilibrio termico
- ⇒ equilibrio termodinamico

$$P_1 \neq P_2 \text{ o } T_1 \neq T_2$$

⇒ equilibrio "locale"



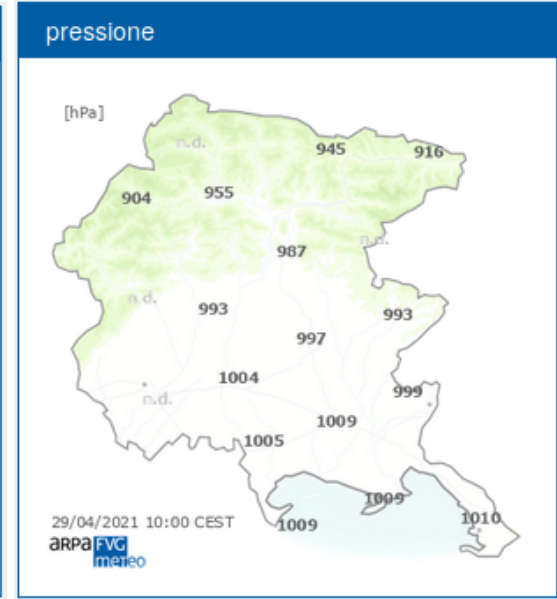
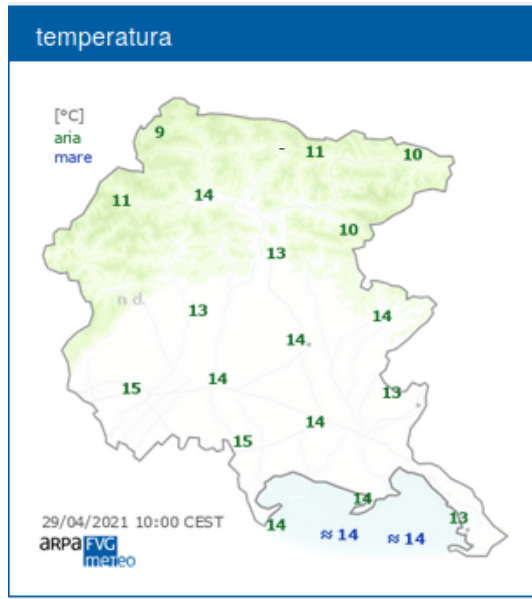
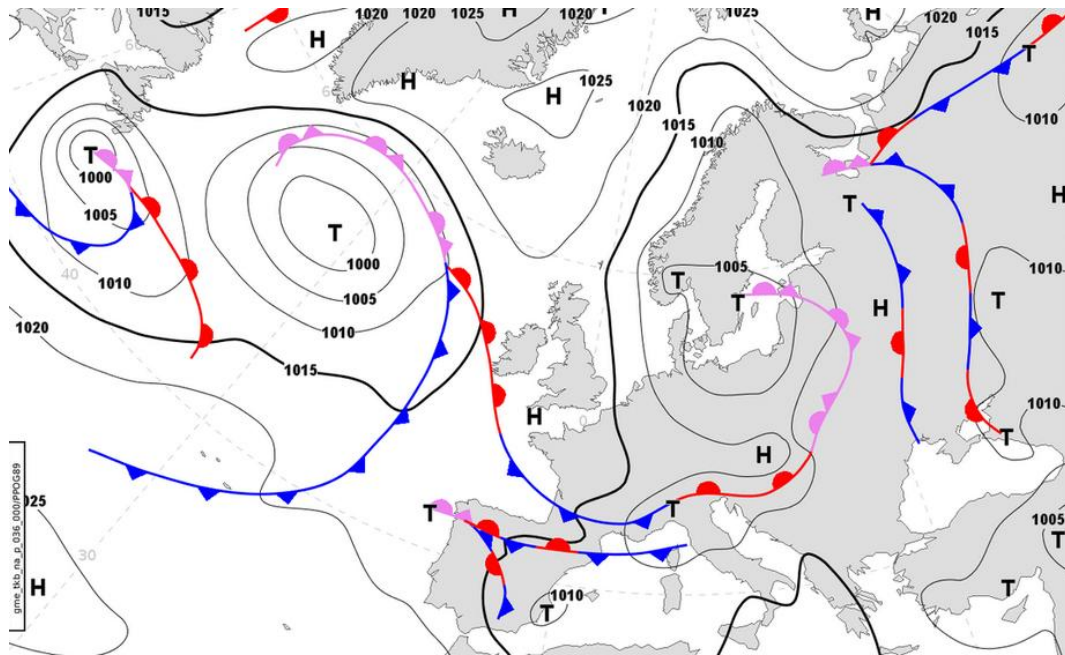
Tra t e $t+dt$, ogni sistema sottosistema in \vec{r} è in equilibrio ⇒ equilibrio locale

$P(\vec{r}, t), T(\vec{r}, t) \rightarrow$ campi

Es: pressione dell' H_2O ? $P_{atm} = ?$



$$\downarrow \vec{g} \quad \Delta P = \rho g \Delta h \Rightarrow \frac{\Delta P}{\rho} = 0.01$$
$$\approx 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times 10 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \times 0.1 \text{m} = 10^3 \text{Pa}$$



Trasformazioni termodinamiche

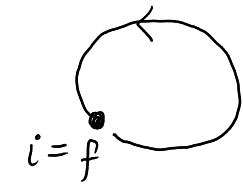
Cambiamento dello stato di un sistema, da i a f -

"Elementare": se gli stati i e f sono infinitamente vicini $\rightarrow dP, dT, dV, \dots$

Casi particolari:

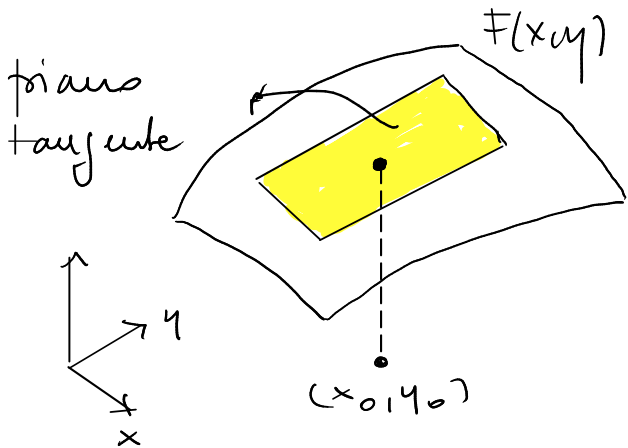
- $dP = 0$: ISOBARE
- $dT = 0$: ISOTERMA
- $dV = 0$: ISOCORA

Ciclo termodinamico: $i = f$



Forme differenziali

$F(x, y) \in \mathcal{C}^2$ derivabile due volte. Sviluppo in serie di Taylor attorno a (x_0, y_0)



$$F(x, y) \approx F(x_0, y_0) + \frac{\partial F}{\partial x}(x_0, y_0) (x - x_0) + \frac{\partial F}{\partial y}(x_0, y_0) (y - y_0)$$

\uparrow I ordine \downarrow dx \downarrow dy

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy \quad \left(\frac{\partial F}{\partial x} \Big|_y, \frac{\partial F}{\partial y} \Big|_x \right)$$

"differenziale totale"

Considero una forma differenziale

$$\delta F = A(x, y) dx + B(x, y) dy$$

δF è esatta se $\exists F \in \mathcal{C}^2$ tale che

$$A(x, y) = \frac{\partial F}{\partial x} \quad \text{e} \quad B(x, y) = \frac{\partial F}{\partial y}$$

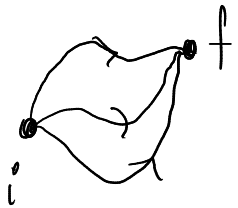
Proprietà dei diff. esatti:

- teorema di Schwartz: $F \in \mathcal{C}^2 \Rightarrow \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}$

- diff. esatto $\Leftrightarrow \int_i^f dF$ non dipende dal percorso $\forall i, f$



Applicazione in termodinamica:



Variazioni di variabili di stato tra i e f (equilibrio) non dipendono dal percorso

$$\Delta F = F_f - F_i = \int_i^f dF \quad \text{non dipende dal percorso}$$

$\Rightarrow dF$ è esatto se F è funzione di stato

Lavoro meccanico e calore elementari non sono differenziali esatti:

$$\rightarrow \delta W, W$$

$$\rightarrow \delta Q, Q$$