

Sistema idrostatico: sistema di massa costante che esercita nei confronti dell'ambiente una pressione uniforme senza che compaiano effetti superficiali, gravitazionali, elettrici, o magnetici

↳ Descritto da tre sole coordinate P, V, T

- es.: gas ideale
- occupa tutto il volume assegnato
- pressione e temperatura uniformi
- l'unico modo per compiere lavoro è variare V

Tipi di sistemi idrostatici

- ↳ sostanza pura
- ↳ miscela omogenea
- ↳ miscela eterogenea

A noi interessano cambiamenti! (trasformazioni)

Cambiamenti di stato differenziali

es. V cambia, posso parlare di ΔV

spazio occupato da poche molecole $\ll \Delta V \ll V$

↓

dV (dV "fisico")

dV : parte di spazio arbitrariamente piccola ma abbastanza grande da contenere un numero sufficiente di molecole da giustificare il punto di vista macroscopico

↳ idem dP e dT

In termodinamica infinitesimi sono da intendersi come variazioni piccole rispetto alla quantità stessa ma grandi rispetto agli effetti dovuti al comportamento delle singole molecole (altrimenti P e T perdono di significato)

Tuttavia le tratteremo come differenziali esadecimali

Equazione di stato

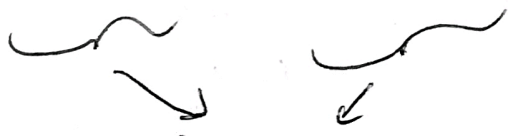
$$PV = nRT \rightarrow f(P, V, T) = 0$$

possiamo ottenere ad es.

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

Trattando dV, dT, dP come differenziali

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$



hanno un importante significato fisico

es. $\beta =$ coefficiente medio di dilatazione cubica \Rightarrow a pressione costante

$$= \frac{\text{variazione del volume per unità di volume}}{\text{variazione di temperatura}} =$$

$$= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \partial \left(\ln V \right)_P$$

β in realtà $= \beta(T, P)$ ma è a pressoché costante

$\alpha =$ compressibilità isoterma

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Quindi:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP = \beta V dT - \chi V dP$$

infatti integrando questa a $P = \text{cost} \rightarrow dP = 0$
ottendiamo $\Delta V = \beta V \Delta T$

Idem

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

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV$$

$dP, dV, dT \rightarrow$ differenziali esatti, perché trattati come differenziali di funzioni di stato per variazioni molto piccole.

Ci sono anche differenziali non esatti...

Teoremi matematici utili:

Supponiamo di avere tre coordinate x, y, z tali che

$$f(x, y, z) = 0 \quad \text{allora} \quad x = x(y, z)^\dagger \quad \text{o} \quad y = y(x, z)^*$$

$$^\dagger \quad dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz$$

$$* \quad dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz$$

$$\Rightarrow dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz \right] + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz =$$

$$= \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \right] dz$$

Se scelgo x e z come indipendenti questo deve valere

$\forall dx, \forall dz$

Se $dz=0, dx \neq 0$

$$\rightarrow dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx \rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = 1$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z}}$$

è posso trattare
come frazioni

Se $dx=0, dz \neq 0$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = - \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1}$$

Per un sistema idrostatico

$x=P, y=V, z=T$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}$$

$$\text{con } \begin{cases} \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ \alpha = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \end{cases}$$

$$\Rightarrow \cancel{\left(\frac{\partial P}{\partial P} \right)_T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Rightarrow - \frac{\beta V}{\alpha V} = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\beta}{\alpha}}$$

Idem

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV = \frac{\beta}{\alpha} dT \left(-\frac{1}{\alpha V}\right) dV \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{\alpha V}$$

$\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

a volume costante $dV=0$

$$\rightarrow dP = \frac{\beta}{\alpha} dT \rightarrow \Delta P = \frac{\beta}{\alpha} \Delta T$$

Lavoro

Compiuto lavoro se sistema si sposta sotto l'azione di una forza.

Lavoro esterno: fatto dal sistema sull'ambiente, se avviene qualche spostamento

Lavoro interno: compiuto da una parte del sistema su un'altra (es. interazione mutua delle molecole)

In termodinamica non ci interessa il lavoro interno ma solo quello esterno, che è sempre pensabile in termini di cambiamenti di quantità macroscopiche (sollevamento pesi, alterazioni volume, ecc.)

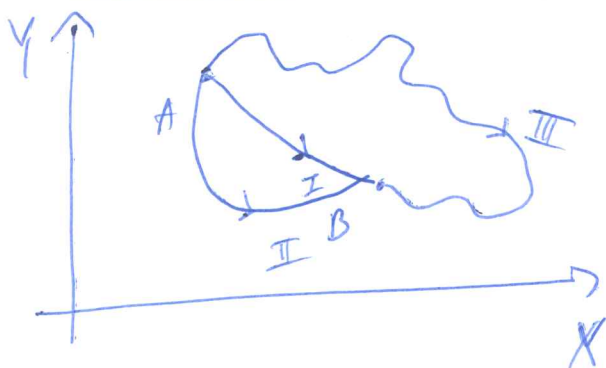
~~Es.~~ In meccanica ci interessa il comportamento del sistema sotto l'azione di forze esterne: $W > 0$ se lavoro compiuto sul sistema ($\vec{F} \propto \vec{s}$) la cui energia aumenta

In termodinamica ci interessa la risultante delle forze che il sistema esercita sull'ambiente. $W > 0$ se lavoro compiuto dal sistema (es. gas che si espande), $W < 0$ se lavoro compiuto sul sistema ($\vec{F} \propto \vec{s}$ o $\vec{F} \propto -\vec{s}$)

W_{ad} : lavoro eseguito dal sistema termodinamico sull'ambiente andando da stato di equilibrio A a B

Empiricamente:

il lavoro eseguito dal sistema / sul sistema nel passare da uno stato di equilibrio a un altro è indipendente dalla specifica trasformazione, ma solo dagli stati iniziale e finale, se eseguito in condizioni adiabatiche



$$W_{ad,I} = W_{ad,II} = W_{ad,III}$$

Energia interna

Analogamente al caso delle forze conservative in meccanica definiamo una nuova grandezza scalare funzione solo delle coordinate di partenza e arrivo tale che

$$U: \text{energia interna (senza significato meccanico)} \quad \boxed{\Delta U \equiv -W_{ad}} \quad [J]$$

segno "-": lavoro positivo eseguito dal sistema sull'ambiente $\rightarrow \Delta U < 0$

U: funzione di stato (funzione delle coordinate termodinamiche degli stati di equilibrio)

Nota: U definito a meno di costante additiva arbitraria \rightarrow ci interessa solo $\Delta U!$

Calore

Se facciamo esperimenti simili al caso adiabatico ma permettendo contatto termico con l'esterno. Empiricamente:

$W_{A \rightarrow B}$ allora dipende dal tipo di trasformazione, $\neq W_{ad}$!

Q : calore assorbito da sistema termodinamico nell'andare da A a B

$$\boxed{Q \equiv W - W_{ad}} \quad [J]$$

$$W > W_{ad}$$

$$Q > 0$$

assorbimento termico
~~sistema ha assorbito calore~~

$$W < W_{ad}$$

$$Q < 0$$

cessione termica
~~sistema ha ceduto calore~~

Q : "energia scambiata termicamente"

Anche senza effettuare lavoro, il sistema può modificare la sua energia interna interagendo termicamente con il mondo esterno

Se $W=0$

$$Q = -W_{ad} = \Delta U$$

$\rightarrow Q > 0$ assorbimento $\rightarrow \Delta U > 0$

$\rightarrow Q < 0$ cessione $\rightarrow \Delta U < 0$

Quindi calore = variazione di energia interna di sistema che non compie lavoro

Primo principio della termodinamica

valido per qualsiasi

Esiste una funzione di stato U , costante se il sistema è isolato:

$$\boxed{\Delta U = Q - W}$$

-termicamente ($Q=0$)

-dinamicamente ($W=0$)

Nota: Q e W hanno solo senso in relazione a trasformazioni!

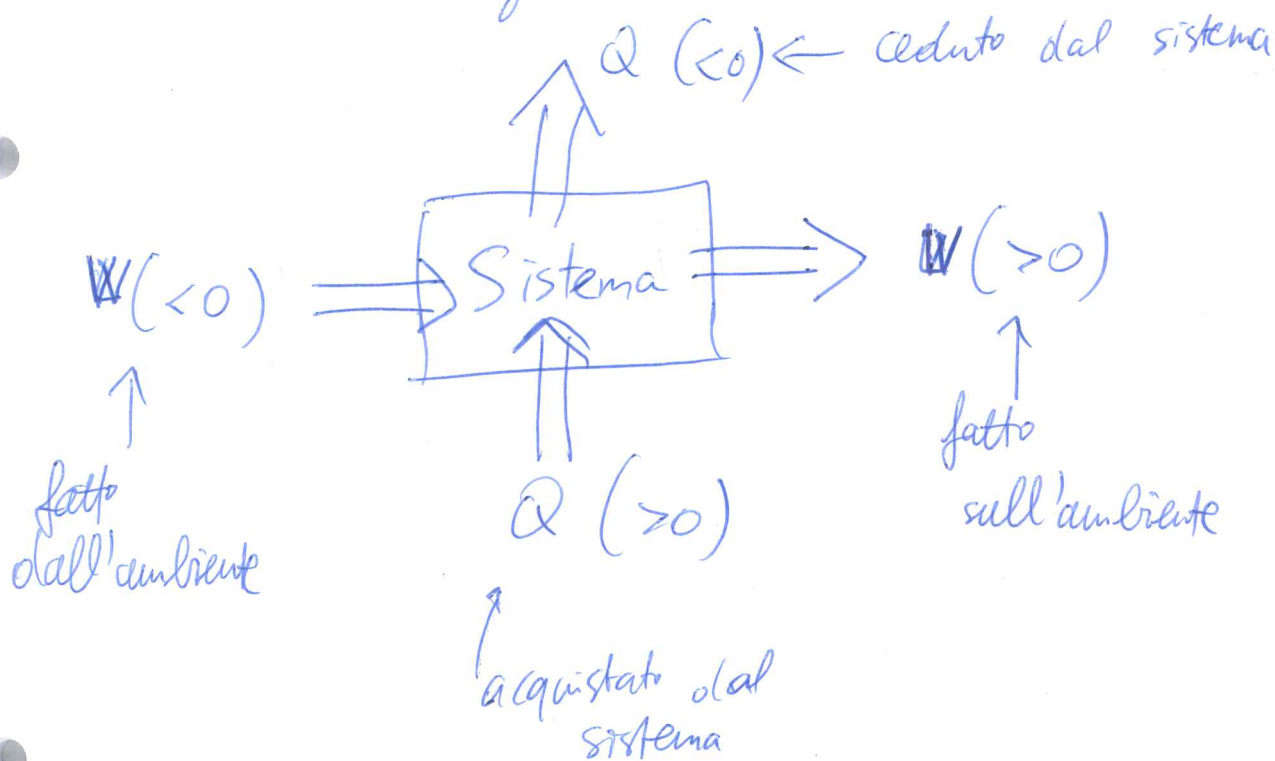
↳ Non sono funzioni di stato

• Infatti si parla di ΔU

Primo principio di fatto generalizza conservazione dell'energia
(applicabile ed es. ad attrito)

Conseguenza: moto perpetuo di prima specie vietato

Convenzione di segni



$$\Delta U = Q - W$$

Calore "rechio", caloria, capacità termica

Storicamente calore definito dal concetto di caloria

"Fluido" calorico (qualsiasi cosa fosse)

$$Q = C \Delta T$$

\uparrow causa \uparrow effetto
 Capacità termica

caloria: quantità di calore necessaria a variare

di 1°C (da 14.5°C a 15.5°C) 1g di H_2O a $P=1\text{atm}$.

$$C \propto m, n$$

$$Q = C \Delta T = mc \Delta T$$

capacità termica $\rightarrow C = m c$ calore specifico