

INTRODUZIONE ALLA TERMODINAMICA

Supponiamo di voler studiare il comportamento di una determinata quantità di gas contenuta in un recipiente, ad esempio 5g di ossigeno. Dato l'elevato numero di molecole prese in considerazione (10^{23}) non è concepibile uno **studio microscopico** del sistema che prenda in considerazione ciascuna di esse. Si adotta invece una **descrizione macroscopica** che prende in considerazione grandezze che si manifestano su scala molto più grandi. La descrizione macroscopica del sistema con l'ambiente è l'oggetto di studio della **termodinamica**.

Nel corso di meccanica ci siamo occupati di studiare il moto di punti o di parti che costituiscono un determinato sistema. Oltre che tramite le forze, abbiamo visto che alcune conclusioni sul moto del sistema si possono trarre utilizzando considerazioni energetiche. Tali considerazioni ci hanno portato alla formulazione del principio di conservazione dell'energia meccanica nel caso di forze conservative o al bilancio di variazione dell'energia meccanica per forze non conservative.

La termodinamica parte da queste considerazioni energetiche ed estende il bilancio energetico a scambi di energia anche non meccanici. Nella termodinamica non è lo studio del moto che ci interessa dato che sarebbe impossibile visto il numero elevato di punti e di interazioni in considerazione. Cercheremo invece di descrivere le trasformazioni che il sistema può subire e gli scambi energetici che ne risultano con l'ambiente circostante.

La termodinamica è sorta verso la meta dell'Ottocento con lo scopo di occuparsi della conversione di energia in calore e lavoro in coincidenza con la nascita delle prime macchine termiche.

SISTEMA TERMODINAMICO

Un **sistema termodinamico** è la porzione dell'universo che stiamo investigando; la rimanente parte dell'universo si chiama invece **ambiente esterno**; sistema ed ambiente sono separati mediante un **contorno**.

Il sistema può essere sede di **trasformazioni interne** e **scambi di materia o energia** con l'ambiente esterno. Si possono distinguere diversi tipi di sistemi in dipendenza dal modo di scambiare **energia** (sotto forma di calore o lavoro) e **materia** con l'esterno:

- **aperti** se consentono un flusso con l'ambiente esterno sia di **massa** che di **energia** (tramite **calore o lavoro**)
- **chiusi** se consentono un flusso di energia (tramite calore o lavoro) con l'ambiente esterno, ma non di massa.
- **isolati** se non permettono un flusso né di massa, né di energia con l'ambiente esterno.

Sulla base dello scambio di **calore** i sistemi si dividono in:

- **adiabatici** se non scambiano calore con l'ambiente;
- **diabatici o diatermici**, se invece scambiano calore con l'ambiente.

Variabili (o coordinate) termodinamiche

Le proprietà termodinamiche usate per descrivere un sistema sono dette variabili (o coordinate) termodinamiche. È tipica della termodinamica la distinzione tra proprietà intensive ed estensive.

- Le **proprietà estensive** dipendono dalle dimensioni del sistema (es.: massa, volume, capacità termica);
- le **proprietà intensive** non dipendono dalle dimensioni del sistema (es.: pressione e temperatura).

Il numero minimo di coordinate termodinamiche necessarie per definire un sistema termodinamico non è fissato a priori, ma dipende dalle caratteristiche chimico fisiche dei vari sistemi che vengono studiati. Lo stato di un gas ideale, ad esempio, è descrivibile tramite tre grandezze (pressione, volume e temperatura) legate tra loro dall'**equazione di stato**.

Si osservi poi che la definizione di sistema termodinamico è concettualmente diversa da quella di stato meccanico, per il quale in linea di principio si presuppone la conoscenza di posizione e velocità di ciascuno degli n punti che costituiscono il sistema. Un sistema termodinamico non è definibile in questi termini visto l'elevato valore di n .

Pressione

È il rapporto tra la forza agente ortogonalmente ad una superficie e la superficie stessa:

$$p = F/S$$

Le **unità di misura** della pressione sono le seguenti:

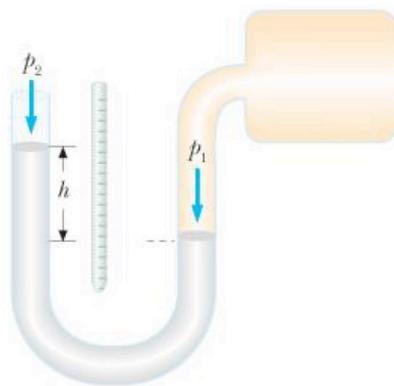
- *pascal (Pa)* nel Sistema Internazionale $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$;
- *bar* ($=10^5 \text{ Pa}$) e i suoi sottomultipli: *mbar* in meteorologia, *μbar* in acustica;
- *torr*: è la pressione esercitata da una colonna di mercurio alta 1 mm ($=133.3 \text{ Pa}$);
- *atmosfera (atm)*, circa uguale alla pressione esercitata dall'atmosfera al livello del mare. Al livello del mare una colonna d'aria della sezione di 1 cm^2 ha una massa di circa 1.03 kg. Ne consegue che una colonna d'aria della superficie di 1 m^2 , pesa approssimativamente $1.01 \times 10^5 \text{ N}$ ($=1.03 \times 10^3 \text{ kg}_f$)
 - o (conversione: $1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 760 \text{ torr} = 101325 \text{ Pa} = 1013,25 \text{ mbar}$)
- *atmosfera tecnica (ata)* $= 1 \text{ kg}_f/\text{cm}^2$ (0.96784 atm)

Nei paesi anglosassoni si utilizza il **PSI** (*Pound per Square Inches*). $1 \text{ PSI} = 0.069 \text{ bar}$.

Misura di pressione: il manometro differenziale.

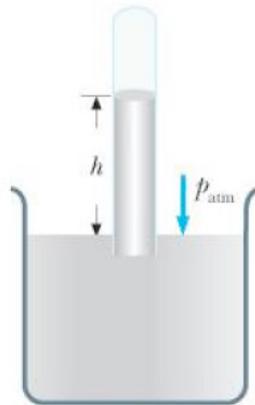
Piccole differenze di pressione si misurano con uno strumento noto come manometro differenziale che consiste in un tubo a forma di U contenente un fluido come mercurio, acqua, alcool oppure olio.

Si dimostra che la pressione p_1 all'uscita del recipiente posto in contatto con il manometro vale: $p_1 = p_2 + \rho gh$. Dove ρ è la densità del fluido e h l'altezza della colonna di fluido. Solitamente siccome il sistema funziona in aria si ha $p_2 = p_{\text{atm}}$.



Misura della pressione atmosferica: il barometro.

La pressione atmosferica si misura con uno strumento chiamato barometro. La pressione atmosferica si può misurare capovolgendo un tubo chiuso a un'estremità e riempito di mercurio in una vaschetta, anch'essa contenente mercurio, esposta all'atmosfera. La pressione nel punto B sulla superficie è uguale alla pressione atmosferica, mentre la pressione nel punto più alto della colonna di mercurio interno al tubo, può essere assunta nulla poiché superiormente vi è soltanto vapore di mercurio, che, assunto in equilibrio con la fase liquida, esercita una pressione trascurabile. A partire dal bilancio delle forze nella direzione verticale, si ottiene: $p_{\text{atm}} = \rho gh$ (Pa).



Le altre variabili termodinamiche che considereremo nel seguito del corso sono il **volume**, la **temperatura** e la **quantità di materia**.

EQUILIBRIO TERMODINAMICO E PRINCIPIO ZERO DELLA TERMODINAMICA

Lo stato termodinamico di un sistema è detto di equilibrio quando le variabili termodinamiche che lo descrivono sono costanti nel tempo. In questo sistema termodinamico le variabili termodinamiche sono dette **variabili di stato**. L'equilibrio termodinamico è il risultato di tre diversi tipi di equilibrio realizzati contemporaneamente:

- **equilibrio meccanico** inteso come equilibrio di forze e momenti;
- **equilibrio chimico**: non avvengono reazioni chimiche;
- **equilibrio termico**: la temperatura è la stessa ovunque.

In uno stato di equilibrio esiste in generale una precisa relazione tra le coordinate termodinamiche che si esprime sotto forma di **equazione di stato**.

Dati due diversi stati di equilibrio termodinamico di un certo sistema, l'eventuale evoluzione del sistema dal primo al secondo stato si chiama trasformazione **termodinamica del sistema**. Gli stati iniziali e finali del sistema che considereremo saranno sempre di equilibrio, mentre gli stati intermedi attraverso cui il sistema passa durante l'evoluzione possono essere di equilibrio o di non equilibrio.

Equilibrio termico

Si considerino due sistemi termodinamici A e B in equilibrio termodinamico, con il sistema A alla temperatura T_A ed il sistema B alla temperatura T_B . I sistemi si dicono in equilibrio termodinamico tra loro quando hanno la stessa temperatura $T_A=T_B$: **la temperatura è pertanto l'indice dell'equilibrio termico tra due sistemi**.

Si verifica sperimentalmente il principio dell'equilibrio termico

Se due sistemi A e B sono ciascuno in equilibrio con un terzo sistema C, $T_A=T_C$ e $T_B=T_C$, allora essi sono anche in equilibrio termico tra loro.

*Tale Principio viene anche chiamato **PRINCIPIO ZERO DELLA TERMODINAMICA**.*