

APunti di Fluidi

Tommaso Miliani

30-09-25

Termodinamica

1 La termodinamica

1.1 Storia della termodinamica

La termodinamica è esplosa a metà dell'ottocento con le prime macchine termiche, ossia delle macchine che sfruttavano energia termica per poter compiere lavoro. Lo sviluppo storico della termodinamica parte con le macchine termiche e si sviluppa in modo non propriamente logico ma anzi è stato frutto di un processo molto tortuoso che ha eventualmente portato alla nascita della termodinamica così come la studiamo oggi.

1.2 Lo studio della termodinamica

Nella parte di termodinamica ci si occupa dello studio dei sistemi a scala macroscopica e non a scala microscopica. Le coordinate dello spazio che si definisce nella termodinamica prendono il nome di **coordinate termodinamiche**: grandezze come la pressione, densità di massa sono ottime coordinate termodinamiche in quanto riescono a descrivere le caratteristiche del nostro sistema termodinamico. Nel caso di sistemi omogenei la quantità di massa non varia mai e quindi utilizzare il volume o la densità è semplicemente una preferenza anche se in generale in termodinamica si parla più in termini di volume che in termini di densità (come invece si fa nei fluidi). Quando si considera un sistema termodinamico S possiamo fare delle considerazioni:

- Si è sempre in grado di stabilire lo stato del sistema attraverso le coordinate termodinamiche;
- Si determinano i confini del sistema rispetto all'ambiente esterno con il quale il sistema interagisce (anche chiamato **ambiente**);
- Il sistema più l'ambiente è chiamato **Universo**; non l'universo della cosmologia ma semplicemente un insieme: $S + A = U$;

La densità e la pressione non sono in grado di descrivere accuratamente tutti i sistemi termodinamici ma è necessario introdurre un'altra coordinata termodinamica, ossia la **Temperatura** T . La definizione operativa della temperatura è molto complessa ma ci permette di dire che cosa vuol dire che due sistemi hanno la stessa temperatura.

1.3 L'equilibrio termodinamico

A differenza dell'equilibrio meccanico, l'equilibrio termodinamico consiste nel definire quando un sistema è in equilibrio con un altro sistema: per farlo bisogna determinare se le loro coordinate termodinamiche sono costanti nel tempo. Quando in un sistema macroscopico si hanno delle coordinate termodinamiche che dipendono dallo spazio, ma sono costanti nel tempo, allora siamo in presenza dell'effetto di un campo di forze esterne che agisce sul sistema. Quando accade questo siamo in presenza di un **equilibrio termodinamico locale**: l'equilibrio termodinamico è valido solamente per un dato punto e non per tutti i punti del sistema nel corso del tempo proprio perché le coordinate termodinamiche variano spazialmente. Questo equilibrio non è considerato in questo corso se non per pochi casi.

La cosa non ovvia è che quando il sistema è all'equilibrio termodinamico le variabili termodinamiche sono dipendenti l'una dall'altra: esiste allora una relazione funzionale tale per cui una è funzione delle altre due. Questo risultato prende il nome di **equazione di stato**

$$f(p, V, T) = 0$$

Ovviamente l'espressione della funzione f non si conosce quasi mai anche se si è certi che esista una espressione esplicita per l'equazione di stato. Dato un sistema, se questo è lasciato senza interagire con il sistema ambiente allora non cambierà il suo equilibrio; se interagisse invece con il sistema ambiente allora il suo equilibrio varierebbe.

1.4 Estensività

Se si considerasse un sistema S e lo si suddividesse in due sistemi S_1 e S_2 tale per cui si suppone che la quantità di sostanza di S_1 sia esattamente uguale alla sostanza di S_2 e che la somma delle loro sostanze dia la sostanza totale di S ; dato che all'inizio il sistema S era all'equilibrio, allora facciamo in modo che anche i due sottosistemi siano all'equilibrio: la grandezza X quantità di sostanza è estensiva quando $X_1 = X_2 = \frac{X}{2}$: è anche la definizione di additività e di **estensività** poiché in termodinamica si dà per scontato che questi due termini descrivano la medesima cosa. La massa, il volume sono grandezze estensive poiché dipendono dalla quantità di sostanza; grandezze come la temperatura sono invece estensive. Le grandezze che non sono né estensive né intensive non sono valide coordinate termodinamiche anche se devo possedere almeno una grandezza estensiva per poter descrivere in maniera completa un sistema termodinamico; se così non fosse allora non sarei in grado di determinare se il sistema considerato sia molto grande oppure molto piccolo.

1.5 Pareti ed equilibrio termico

Una **parete** è un oggetto che sia capace di separare tra loro due sistemi termodinamici. Una parete è **adiabatica** se ai due lati della parete possono coesistere due sistemi termodinamici all'equilibrio qualunque essi siano: questo vuol dire che la parete è **isolante** e non permette quindi l'interazione tra questi due sistemi. Una parete che non è adiabatica è definita come parete **diatermica**: i due sistemi che si trovano separati da questa parete si accorgono l'uno della presenza dell'altro e iniziano ad interagire: se si aspettasse molto tempo varierebbero il loro stato di equilibrio raggiungendone uno nuovo. Due sistemi possono non essere all'equilibrio termico fra loro ma all'equilibrio termodinamico se sono separati da una parete adiabatica; tuttavia se sono separati da una parete diatermica i due sistemi saranno sia in equilibrio termico fra loro che in equilibrio termodinamico. Dalla fisica sperimentale si ha che se un sistema A è all'equilibrio termico con C e anche il sistema B è anch'esso in equilibrio termico con C allora anche A e B sono in equilibrio termico. Potremmo riassumere queste considerazioni mediante la seguente:

$$(A \sim C) \wedge (B \sim C) \implies (A \sim B) \quad (1)$$

Che prende il nome di **Principio zero della termodinamica**. La relazione di equilibrio termico è una relazione transitiva che si può dimostrare ponendo una parete adiabatica tra A e B e ponendo un sistema "a ponte" tra i due sistemi. Se poi si sostituisse la parete adiabatica con una parete diatermica si osserverebbe che i due sistemi A e B sono già all'equilibrio e quindi la relazione scritta in precedenza è valida.

1.6 La temperatura

La temperatura è la grandezza che mi consente di dire se due sistemi sono in equilibrio termico: la temperatura per due sistemi all'equilibrio termico è infatti la stessa. Anche senza definirla so che è una grandezza intensiva in quanto abbiamo visto che non dipende dalla quantità di sostanza per i sistemi considerati nel principio zero. Perché si utilizza la temperatura per dire se un oggetto è più caldo di un altro? L'esperienza sensoriale ci dice che se si pone due oggetti uno più caldo dell'altro vicini non saremmo più in grado di determinare se uno è più caldo dell'altro. La sensazione dunque è una cosa che per definire il concetto di oggetto più caldo o freddo non è sufficiente per determinare le relazioni tra due corpi; devo quindi utilizzare una quantità estensiva per determinare se un oggetto è più caldo di un altro.

Per definire la temperatura posso considerare un sistema S in modo tale da essere nella situazione come quella illustrata nel principio zero della termodinamica e, considerate due variabili x, y che non siano la temperatura, il fatto di essere all'equilibrio termico non è scontato poiché quando due sistemi sono all'equilibrio termico tra di loro allora ci dovrebbe essere una relazione tra le variabili dei vari sistemi. Posso allora esprimere la l'equazione di stato:

$$\begin{aligned} f_{A,C}(x_A, y_A, x_C, y_C) &= 0 \\ f_{B,C}(x_B, y_B, x_C, y_C) &= 0 \end{aligned}$$

Possiamo allora fare una assunzione sensata per cui

$$\begin{aligned} y_C &= g_{A,C}(x_A, y_A, x_C) \\ y_C &= g_{B,C}(x_B, y_B, x_C) \end{aligned}$$

Queste due sono uguali tra di loro: applicando allora il principio zero si ha

$$f_{A,B}(x_A, y_A, x_B, y_B) = 0$$

Allora lo stato di equilibrio dei vari sistemi è caratterizzato dall'aver assegnato le variabili a quel sistema: i valori per cui quest'ultima è soddisfatta devono essere gli stessi che per le altre. Dato che devono descrivere lo stesso stato, la variabile x_C può essere eliminata: la dipendenza funzionale delle funzioni g non dipendono da x_C . Allora posso dire che esistono due funzioni:

$$h_A(x_A, y_A) = h_B(x_B, y_B)$$

Posso allora permutare i sistemi A, B, C come voglio: posso ottenere dunque un'altra relazione con A e C :

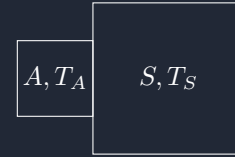
$$h_A(x_A, y_A) = h_C(x_C, y_C) \implies h_A(x_A, y_A) = h_B(x_B, y_B) = h_C(x_C, y_C)$$

Se due sistemi sono all'equilibrio termico allora la funzione delle variabili x e y per ciascun sistema sono in relazione con gli altri sistemi e dunque questa funzione di variabili è esattamente la **temperatura empirica**. Se noi fossimo in grado di determinare queste funzioni allora potremmo definire la temperatura come funzione delle altre variabili termodinamiche (il che non è possibile anche se si sa che esiste). La grandezza temperatura è dunque quella grandezza funzione della pressione e del volume che mi permette di determinare se due sistemi sono in equilibrio termico oppure no. Se la temperatura è fissata posso immaginare di prendere, dei vari stati, solo quegli x, y che mi portino (secondo qualche relazione funzionale) ad avere quella determinata temperatura. Questi punti appartengono ad una curva che prende il nome di **curva isoterma** e rappresentano solo una parte ristretta degli stati totali che assumerebbe il mio sistema.

2 Misurare la temperatura e sua definizione operativa

Possiamo definire uno strumento (dal principio zero) che ci permetta di misurare la temperatura: infatti se riesco a definire la temperatura di un sistema io posso a quel punto metterlo a contatto termico con un altro e dunque ottengo la misura della temperatura. Posso quindi utilizzare un **termometro** per poter definire operativamente la temperatura così come ho fatto per la definizione operativa di forza mediante una grandezza minore. Posso valutare allora una proprietà che dipende dalla temperatura, ossia una **proprietà termometrica** come il volume. Mettendo ora a contatto il termometro A con il sistema S che vogliamo misurare si può misurare la temperatura di T_A che ora è la stessa di T_S ; tuttavia la temperatura iniziale del sistema T_S non sono in grado di determinarla. Per ovviare al problema posso costruire un sistema di termometri con masse sempre più piccole in modo tale che possa misurare la temperatura con ogni termometro e poi riportare il sistema alle condizioni iniziali. Posso trovare allora la temperatura di ogni termometro ed ottenere che questi valori di temperatura sperimentalmente sono sempre tra valori assegnati e dunque la successione è monotona e limitata e dunque è convergente: la temperatura è data dal limite

Figura 1: Il termometro con il sistema S



$$T = \lim_{M_A \rightarrow 0} T(M_A) \quad (2)$$

Ad un certo punto il mio strumento non ha più risoluzione per poter determinare la temperatura. Qualsiasi sistema A può essere utilizzato per determinare la temperatura di un certo sistema S purché la massa $m_A \ll m_S$ per evitare di modificare in modo sostanziale la temperatura del sistema S .