Definizioni fondamentali:

SISTEMA: una parte dell'universo delimitata da una FRONTIERA, che ha lo scopo, appunto, di limitare in maniera univoca il nostro sistema

ESTERNO: tutto ciò che non è sistema

Quando si va ad affrontare un problema, la prima cosa da fare è definire il sistema.

Es.: Sistema cilindro - pistone, dove quest'ultimo tiene separata l'acqua dall'aria.
Sistemi possibili: - aria
- acqua
- aria + acqua
Si può scegliere qualsiasi dei tre sistemi, uno però sarà sicuramente più vantaggioso rispetto agli altri per arrivare alla soluzione del problema

In base alla scelta del sistema, gli scambi cioè, il calore ed il lavoro hanno dei segni:
- calore ENTRANTE → POSITIVO
" USCENTE → NEGATIVO
- lavoro fornito DAL SISTEMA all'esterno → POSITIVO
" fornito DALL'ESTERNO al sistema → NEGATIVO

La frontiera può essere o meno una superficie permeabile ma in quale consente degli scambi di calore e di lavoro
Quando NON CONSENTE scambi di calore, si fa a che fare con una parete ADIABATICA (SISTEMA ISOLATO)
Se il sistema è chiuso, la frontiera si deve muovere in senso meccanico per consentire scambi di lavoro.

Es.: Sistema cilindro - pistone Resistenza termica = ∞
parte fissa parte mobile
Se il pistone si alza, e quindi, aumenta il volume, la frontiera mobile fa un lavoro sull'esterno.
(lavoro POSITIVO)
Se si ha una riduzione di volume, il lavoro è NEGATIVO

Questi scambi avvengono in corrispondenza di particolari orifizi, detti BOCCHE, attraverso i quali la massa può entrare ed uscire dal sistema.
Poiché, la massa che entra è pari a quella che esce, all'interno del sistema saranno sempre la stessa quantità di massa.
Quando la frontiera NON OPPONE resistenza al flusso termico si dice DIATERMICA.
In questo caso, quindi, la temperatura è ovunque la stessa.

La termodinamica fa delle schematizzazioni della realtà che non sono reali. In altre parole, estremizza la realtà. In natura, infatti, non esistono pareti adiabatiche o diatermiche

Quando la frontiera permette scambi con l'esterno, si parla di SISTEMI APERTI, al contrario, si hanno SISTEMI CHIUSI

Equilibrio termodinamico

Un sistema si dice in condizioni di equilibrio termodinamico se sono verificate le TRE seguenti condizioni:
- Equilibrio MECCANICO
- Equilibrio TERMICO
- Equilibrio CHIMICO

Quando un sistema rimane in condizioni di equilibrio termodinamico, le sue variabili di stato (pressione, temperatura, volume, massa, energia interna, energia totale) rimangono costanti.

Equilibrio meccanico: ogni parte del sistema ha una velocità nulla

Equilibrio termico: non c'è nessuno scambio con l'esterno e tutti i punti del sistema si trovano alla stessa temperatura.

Equilibrio chimico: non sono in corso delle reazioni chimiche

In termodinamica esistono variabili di scambio e variabili di stato.

Le VARIABILI DI SCAMBIO sono il CALORE ed il LAVORO e trattano gli scambi che il sistema ha con l'esterno e gli permettono di passare da una condizione di equilibrio ad un'altra.
Questi scambi di lavoro e/o calore si hanno quando il sistema si trasferisce da uno stato di partenza ad uno di arrivo; una volta che si torna a condizioni di equilibrio termodinamico, gli scambi cessano.
In questo caso, infatti, non si usa mai ΔQ o ΔL se si va da una condizione 1 ad una condizione 2, piuttosto si scrive Q_{12} (= calore scambiato per andare dallo stato 1 allo stato 2) o L_{12}.
Entrambe le grandezze sono misurate in JOULE

$$[J] = [N] \cdot [m]$$

Newton - metro

Quantità estensive ≠ quantità intensive

Quantità ESTENSIVE: quanto calore (Q) e lavoro (L) il sistema scambia con l'esterno.

Quantità INTENSIVE: quanto calore (q) e lavoro (l) il sistema scambia con l'esterno per unità di misura (m)

$$\frac{q}{m} = q \qquad \frac{l}{m} = l \qquad \text{misurate in } \left[\frac{J}{kg}\right]$$

Le VARIABILI DI STATO caratterizzano lo stato termodinamico di un sistema e sono:
- la PRESSIONE (p)
- la TEMPERATURA (T)
- il VOLUME (V)
- la MASSA (m) $[kg]$
- l'ENERGIA INTERNA (U) (energia totale posseduta da un sistema, di solito un fluido, che dipende soprattutto dalle sue condizioni di pressione e temperature. Questo tipo di energia, invece, non è legata alla velocità con cui si muove il sistema (energia cinetica) o alla sua collocazione nello spazio (energia potenziale))
- l'ENERGIA TOTALE (E) (: data dalla somma dell'energia interna e delle energie meccaniche cioè l'energia potenziale e l'energia cinetica)
- l'ENTALPIA (H)
- l'ENTROPIA (S)

Non tutte le grandezze hanno la stessa natura

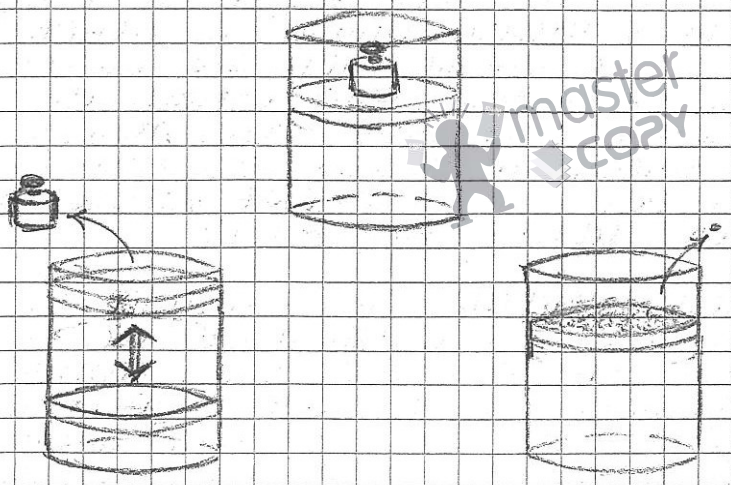
Se prendiamo due sottosistemi con due pressioni diverse e consentiamo alla parete mobile che li separa di muoversi, il pistone si fermerà quando la pressione dei due sarà la stessa. La pressione finale avrà un valore intermedio alle due pressioni iniziali fermo restando che sia da una parte che dall'altra ci sia la stessa massa e che si abbia lo stesso fluido. La PRESSIONE, così come la TEMPERATURA, infatti, si dice che è INTRINSECAMENTE INTENSIVA perché legata a proprietà locali o microscopiche.

Se invece prendiamo due contenitori con due volumi diversi V_1 e V_2 e li colleghiamo facendo un unico sistema, il volume totale è dato dalla somma dei due volumi. Di conseguenza, per il VOLUME e per tutte le ALTRE GRANDEZZE vale l'ADDITIVITÀ cioè il sistema somma è dato dalla somma dei contributi delle singole variabili dei sottosistemi, e si dicono ESTENSIVE

Trasformazioni reversibili e irreversibili

Una trasformazione si dice REVERSIBILE se procede per successivi stati di equilibrio termodinamico in un tempo infinito. Poiché queste trasformazioni non si realizzano mai in natura, si dicono anche IDEALI. Quelle IRREVERSIBILI invece sono REALI.

Esempio: Inizialmente ho un sistema cilindro - pistone con del gas ad una pressione di 3 bar ed una massa posta sul pistone.
Per far espandere il gas, e quindi, per aumentare il suo volume e diminuire la sua pressione potrei togliere la massa posta sopra. Una volta tolta la massa, il pistone inizia a salire e scendere fino ad assestarsi lentamente.
In questo caso, da un punto di vista termodinamico non si può parlare né di pressione né di temperatura in quanto, durante la trasformazione ogni termocoppia dà una temperatura diversa, e anche per quanto riguarda la pressione abbiamo delle onde d'urto senza conseguire mai la vera pressione del sistema.
Si hanno, quindi, uno stato iniziale ed uno stato finale di equilibrio e tanti stati intermedi che non si possono disegnare
per avere anche degli stati intermedi in equilibrio termodinamico, invece di togliere l'intera massa in una volta sola, dovrei prelevare una quantità infinitesima. In questo modo vedrei il pistone spostarsi di una quantità infinitesima e a temperature scendere anch'esse infinitamente poco. Se si procede con questo metodo però c'è bisogno di un tempo infinito.



IRREVERSIBILE / REALE

REVERSIBILE / IDEALE

Il LAVORO in un sistema chiuso è scambiato in corrispondenza della FRONTIERA. Per fini pratici in fisica tecnica quando si vuole studiare il lavoro in un sistema chiuso, si opta per un sistema cilindro-pistone. Se, per esempio, si prende un palloncino, infatti, e si gonfia, il lavoro positivo che il sistema palloncino fa all'esterno non si può sfruttare.
Il lavoro, in caso di TRASFORMAZIONI IDEALI o REVERSIBILI è dato da:

$$\mathcal{L} = \int_A^B P\,dV$$

in cui,
A, B = stati di equilibrio iniziale e finale
P = pressione del sistema
V = volume del sistema

La PRESSIONE, che è data da F/S [N/m²], rimane COSTANTE, quindi, il lavoro ideale dipende dalla VARIAZIONE DI VOLUME.

In una TRASFORMAZIONE REALE / IRREVERSIBILE la pressione non è definita, se non in partenza e in arrivo perciò, la formula precedente non è più valida. Di conseguenza si fa ricorso alla I EQUAZIONE CARDINALE DELLA MECCANICA che dice che il lavoro scambiato tra un sistema e l'esterno è dato dalla forza esterna per lo spostamento.

$$\mathcal{L} = \vec{F}_{est} \cdot \vec{s}$$

La stessa formula essendo in termodinamica si può esprimere nel modo seguente:

$$\rightarrow \mathcal{L} = \frac{F_{est}}{S} \cdot s \cdot S$$

In un sistema cilindro-pistone la forza e lo spostamento hanno la stessa direzione, quindi, i vettori si possono togliere.
S = superficie

$$\rightarrow \mathcal{L}_{IRR} = P_{est} \cdot \Delta V$$

in cui,
P_{est} = PRESSIONE ESTERNA RISULTANTE; è la pressione che effettivamente si trova al di là della frontiera.
ΔV = VARIAZIONE DI VOLUME che, poiché è positiva, se il sistema si espande, ed è negativa, se si comprime, dà il segno al lavoro.