

TERMODINAMICA

TEMPERATURA E CALORE

TEMPERATURA

E' un fatto intuitivo che, ponendo due corpi a temperature diverse a contatto, il più caldo si raffredda (e viceversa) fino a raggiungere un equilibrio.

PRINCIPIO ZERO DELLA TERMODINAMICA

Due corpi sono in **equilibrio termico** se hanno la stessa temperatura.

CALORE

In particolare, il corpo caldo *cede calore* al corpo freddo, che lo *assorbe*.
Per convenzione:

- $Q > 0$ se il calore è **assorbito**.
- $Q < 0$ se il calore è **ceduto**.

NOTA

Un corpo *ha una temperatura e scambia calore*.
Non ha calore, in modo analogo all'energia e al lavoro.

CALORE SPECIFICO

Si trova che la quantità di calore necessaria ad aumentare la temperatura di un corpo da T_0 a $T_0 + dT$ è data da:

$$dQ = c(T_0)mdT \quad (1)$$

Dove m è la massa del corpo e $c(T_0)$ è il **calore specifico**:

$$c(T_0) = \frac{1}{m} \left. \frac{dQ}{dT} \right|_{T_0} \quad (2)$$

E' *sempre positivo* ed è una proprietà che *dipende dal materiale*; inoltre, è approssimativamente costante al variare di T_0 .

Per cui si ha che il calore scambiato da due corpi A e B a temperature T_A e T_B è dato da:

$$Q_{AB} = \int_{T_A}^{T_B} dQ = cm \int_{T_A}^{T_B} dT = cm(T_A - T_B) \quad (3)$$

CAPACITA' TERMICA

Consideriamo due corpi 1 con (m_1, c_1, T_1) e 2 con (m_2, c_2, T_2) , con $T_2 > T_1$.

Mettendoli a contatto, raggiungeranno la temperatura di equilibrio T_e e si avrà:

$$Q_1 = c_1 m_1 (T_e - T_1) \quad (4)$$

$$Q_2 = c_2 m_2 (T_2 - T_e) \quad (5)$$

Chiaramente, vale $T_1 < T_e < T_2$.

Inoltre, dato che il calore ceduto da 2 è lo stesso che viene assorbito da 1, vale:

$$Q_1 + Q_2 = 0 \quad (6)$$

E si trova allora:

$$T_e = \frac{c_1 m_1 T_1 + c_2 m_2 T_2}{c_1 m_1 + c_2 m_2} \quad (7)$$

Notiamo che la temperatura T_e è la media pesata delle temperature T_1 e T_2 , dove i pesi sono dati dalla quantità mc .

Definiamo allora la **capacità termica**:

$$C := cm \quad (8)$$

TERMOMETRI

Una sonda con capacità termica C_s molto piccola rispetto alla capacità termica del corpo (C_c) di cui si vuole misurare la temperatura, misura:

$$T_e = \frac{C_s T_s + C_c T_c}{C_s + C_c} \approx T_c \quad (9)$$

Questo permette di costruire termometri e definire scale di temperatura:

- **CELSIUS**: a 0°C l'acqua gela, a 100°C bolle.
- **KELVIN**: un intervallo di un grado è uguale ad uno in gradi celsius, ma lo zero è posto a $0\text{ K} = -273,15^\circ\text{C}$.

Definita la scala *celsius*, si definisce anche l'unità di misura del calore:

la **caloria**, che corrisponde al calore necessario ad aumentare la temperatura di 1kg di acqua da $14,5^\circ\text{C}$ a $15,5^\circ\text{C}$.

CALORE LATENTE

Se un corpo allo stato **solido** si trova alla *temperatura di fusione*, il calore fornito **non fa aumentare la sua temperatura**, ma viene "impiegato" per *fondere il corpo*. La temperatura tornerà ad *aumentare solo dopo aver fornito una certa quantità di calore* Q_f , data da:

$$Q_f = \lambda m \quad (10)$$

Dove λ è detto **calore latente di fusione**.

NOTA

Lo stesso avviene anche per il processo inverso: se il corpo allo stato liquido si trova alla temperatura di solidificazione (è uguale alla temperatura di fusione) dovrebbe cedere la stessa quantità Q_f di calore prima che la sua temperatura cominci a diminuire.

SCAMBIO ATTRAVERSO UNA BARRIERA

Dati due corpi a contatto tramite una barriera di spessore dx e superficie dS , la quantità di calore scambiato è data da:

$$dQ = -K \frac{dT}{dx} dS dt \quad (11)$$

Dove K è la **conducibilità termica** del materiale di cui è composta la barriera.

SISTEMI TERMODINAMICI

Un sistema termodinamico può essere un oggetto, una massa di materia o una regione dello spazio che viene studiata dal punto di vista termodinamico: vale a dire studiandone il lavoro compiuto e gli scambi di calore al suo interno e, eventualmente, anche con l'ambiente esterno.

Un sistema termodinamico può essere:

- **APERTO** se scambia materia, calore e lavoro con l'ambiente esterno.
CHIUSO nel caso contrario.
- **ADIABATICO** se scambia *solo lavoro* con l'ambiente esterno.
- **ISOLATO** se *non scambia niente* con un sistema esterno.

NOTA

L'unico sistema *veramente isolato* è l'**universo** intero, perchè non è presente un sistema ad esso esterno.

Qualsiasi altro sistema non è mai propriamente isolato.

EQUILIBRIO DI UN SISTEMA TERMODINAMICO

In meccanica abbiamo visto che un sistema è in *equilibrio* se $\vec{F}_{tot} = \vec{0}$ e $\vec{M}_{tot} = \vec{0}$.

In termodinamica, invece, diciamo che un sistema è in **equilibrio** se $dQ = 0$.

Un sistema all'equilibrio è inoltre identificato da:

- Una temperatura T .
- Una pressione p .
- Un volume V .

Queste tre quantità *non sono indipendenti*: esiste una funzione per cui si ha

$$f_{eq}(p, V, T) = 0 \quad (12)$$

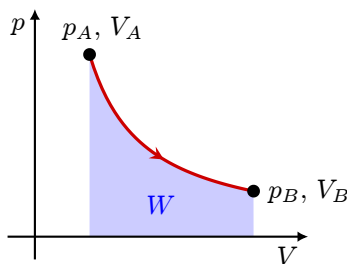
Tale condizione è detta **equazione di stato** e verrà trattata in seguito.

NOTA: la maggior parte dei casi di studio in termodinamica riguarda i fluidi e, più in particolare, i gas.

PIANO DI CLAPEYRON

In termodinamica, è utile studiare le trasformazioni nel piano (p, V) , detto *piano di Clapeyron*.

Vediamo perchè considerando una generica trasformazione termodinamica tra due stati di equilibrio A e B :



Sappiamo che il lavoro delle forze di pressione lungo tale trasformazione è dato da:

$$\mathcal{W}_{\Gamma_{AB}} = \int_{\Gamma_{AB}} p dV \quad (13)$$

Allora, come possiamo notare anche dalla figura, $\mathcal{W}_{\Gamma_{AB}}$ corrisponde all'area sottesa alla curva Γ_{AB} della trasformazione.

TRASFORMAZIONI TERMODINAMICHE

A questo punto, è bene classificare le trasformazioni termodinamiche.

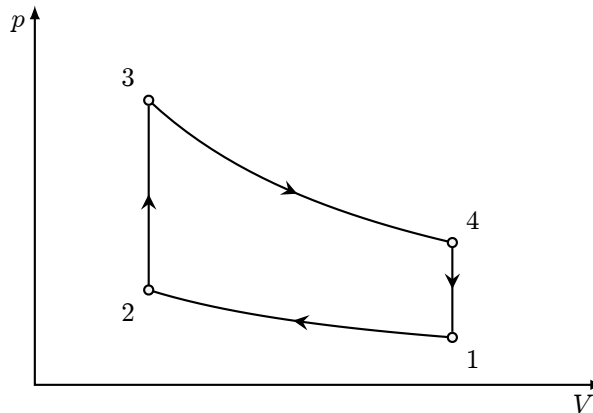
- Tra di esse, le **quasi statiche** avvengono con sufficiente lentezza da far sì che ogni loro *stato intermedio* sia, in buona approssimazione, di equilibrio.

- Tra queste, poi, alcune sono **reversibili**, cioè possono avvenire anche in verso opposto.

Sul piano di Clapeyron, le trasformazioni *reversibili* sono indicate con una linea *continua*, quelle irreversibili con una linea tratteggiata.

CICLI TERMODINAMICI

Un ciclo è una *sequenza di trasformazioni* che riporta il sistema allo **stato iniziale**.



Se *tutte* le trasformazioni sono *reversibili*, il ciclo si dice **reversibile**.

LAVORO DI UN CICLO

Il lavoro prodotto (o subito) durante un ciclo è dato dalla somma dei lavori delle singole trasformazioni.

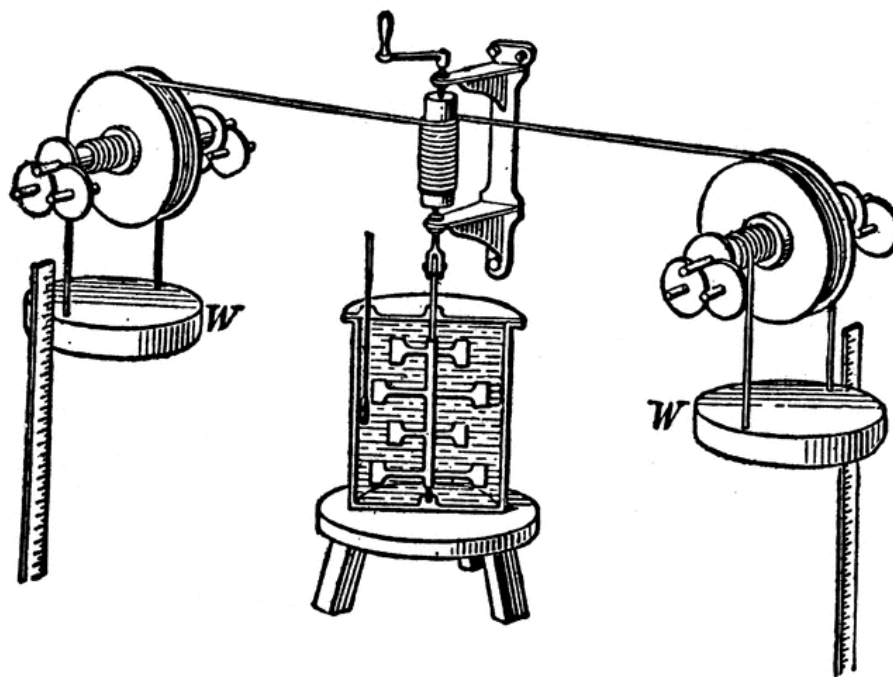
Nel piano di Clapeyron è, graficamente, l'area racchiusa dal ciclo con segno:

- **Negativo** se il ciclo è percorso in verso *antiorario*.
- **Positivo** se il ciclo è percorso in verso *orario*.

ESPERIMENTO DI JOULE ED ENERGIA INTERNA

Un importante esperimento sul calore fu eseguito da James Joule.

L' "apparecchiatura" utilizzata è riportata dalla figura di seguito:



Si tratta di un contenitore pieno d'acqua, al cui interno è presente un mulinello azionato da un perno che viene messo in moto dalla caduta di due masse poste ai lati e attaccate a delle corde arrotolate attorno al perno stesso.

Il lavoro compiuto dalle due masse durante la caduta è:

$$\mathcal{W}_p = 2mg\Delta h \quad (14)$$

Misurando la temperatura dell'acqua prima della caduta delle masse e dopo che il perno avesse smesso di girare, Joule osservò che la temperatura dell'acqua era aumentata di ΔT e che tale variazione era proporzionale a \mathcal{W} .

Joule identificò allora l'**energia interna** U e affermò che, nel caso di un *sistema adiabatico* come quello considerato (il contenitore era adiabatico), valeva:

$$\Delta U = U_B - U_A = -\mathcal{W}_{AB} \quad (15)$$

NOTA: in questo caso $\mathcal{W}_{AB} = -\mathcal{W}_p$ perchè il lavoro compiuto dalle masse è invece subito dall'acqua.

Più in generale, quindi anche per sistemi non adiabatici, si ha:

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

$$\Delta U = Q_{AB} - \mathcal{W}_{AB}$$

Concludiamo quindi che **il calore è una forma di energia**.

Notiamo anche che ΔU dipende solo dagli stati in A e B , per cui l'*energia interna* è una *funzione di stato*.

FUNZIONE DI STATO

E' una quantità/proprietà di un corpo che *dipende solo* dallo **stato** in cui si trova il corpo.

I GAS

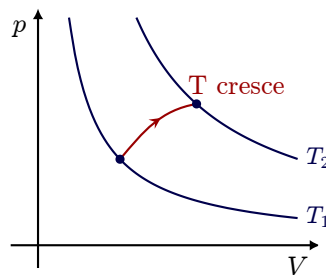
Per il nostro studio, considereremo i cosiddetti **gas ideali**, caratterizzati dalle seguenti proprietà:

- *Non sono troppo freddi.*
- *Sono abbastanza rarefatti.*
- *Obbediscono ad alcune leggi sperimentali.*

NOTA: tali leggi valgono proprio alla luce delle prime due assunzioni.

LEGGE DI BOYLE

Durante una trasformazione **isoterma** (a temperatura costante) *reversibile*, il prodotto pV rimane costante.

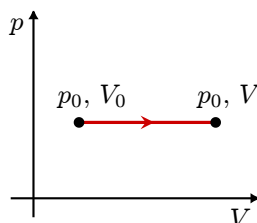


LEGGE DI GAY-LUSSAC

Durante una trasformazione **isobara** (a pressione costante) *reversibile*, si osserva che vale:

$$V = V_0(1 + \alpha(T - T_0)) \quad (1)$$

Dove V_0 e T_0 sono volume e temperatura di riferimento, e α è una costante.



Chiaramente, V deve essere positivo, per cui imponiamo che (1) sia maggiore di zero e troviamo:

$$T > -\frac{1}{\alpha} + T_0 \quad (2)$$

La quantità $-\frac{1}{\alpha} + T_0$ è lo **zero assoluto** (0 K) e quindi T_0 è la temperatura di riferimento della scala scelta.

Lavorando con la scala *celsius* si ha:

- $T_0 = 0^\circ \text{C}$
- $\alpha = \frac{1}{273,15^\circ \text{C}}$

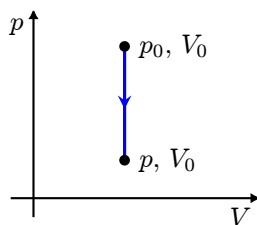
OSS: A $T = 0 \text{ K}$ si avrebbe $V = 0$ che non ha senso fisico. Questo è uno dei motivi per cui si fissa lo zero kelvin in questo punto.

LEGGE ISOCORA

Durante una trasformazione **isocora** (a volume costante) *reversibile*, si osserva che vale:

$$p = p_0(1 + \beta(T - T_0)) \quad (3)$$

E si trova che $\alpha = \beta$ con un ragionamento analogo al precedente.



Se misuriamo la temperatura in Kelvin, $V(T)$ e $p(T)$ sono lineari (come in qualsiasi altra scala), ma si annullano proprio a $T = 0 \text{ K}$, per cui abbiamo:

- $V(T) = \alpha V_0 T$
- $p(T) = \alpha p_0 T$

LEGGE DI AVOGADRO

Due gas ideali che occupano lo stesso volume V e si trovano alla stessa temperatura T e pressione p consistono dello stesso numero di molecole.

Si introduce allora la **mole**:

$$1 \text{ mol} = N_A \text{ molecole} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ molecole} \quad (4)$$

Questo ci aiuta a fissare un riferimento standard:

- Scegliamo $T_0 = 0^\circ \text{C}$.
- Scegliamo poi $p_0 = p_{atm} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.
- A questo punto consideriamo una mole di gas a T_0 e p_0 scelti e misuriamo V_0 , trovando $V_{mol} = 22,4 \text{ l} = 0,0224 \text{ m}^3$, detto anche *volume molare*.

EQUAZIONE DI STATO DEI GAS IDEALI

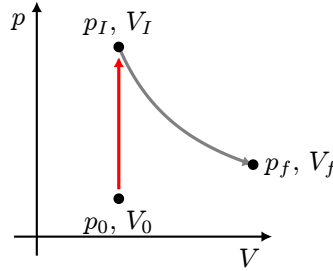
Nel capitolo precedente abbiamo introdotto il fatto che all'equilibrio esiste una relazione f_{eq} per cui si ha:

$$f_{eq}(p, V, T) = 0 \quad (5)$$

Vogliamo trovare tale relazione per i *gas ideali* a partire dalle leggi presentate sopra.

Per farlo, consideriamo n moli di un gas a $p = p_0$, $T = T_0$ e $V_0 = nV_{mol}$.

Con una serie di trasformazioni, vogliamo portare il gas dallo stato (p_0, V_0, T_0) allo stato generico (p_f, V_f, T_f) .



1. Con un'isocora reversibile raggiungiamo un punto intermedio I che abbia la stessa temperatura del punto finale. Si avrà quindi:

- $p_I = p_0 \alpha T_f$
- $V_I = V_0 = nV_{mol}$
- $T_I = T_f$

2. Con un'isoterma reversibile, raggiungiamo il punto finale, ricordando che vale $p_f V_f = p_I V_I = p_0 \alpha T_f nV_{mol}$.

Troviamo allora, per uno stato generico (p, V, T) :

$$pV = n(\alpha p_0 V_{mol})T \quad (6)$$

Definiamo la *costante dei gas ideali*:

$$R := \alpha p_0 V_{mol} \quad (7)$$

E concludiamo che la f_{eq} che cercavamo è:

$$f_{eq} = pV - nRT = 0 \implies pV = nRT \quad (8)$$

Tale relazione è detta **equazione di stato dei gas ideali** e vale *all'equilibrio*.

ENERGIA INTERNA DI UN GAS IDEALE

Consideriamo un gas in una porzione di un contenitore di volume V , a contatto con un fluido a temperatura T .

Immaginiamo che, aprendo una valvola, il gas sia libero di espandersi in tutto il contenitore, occupando un volume $V' = V + \Delta V$.

Se il sistema è isolato, si ha:

$$\begin{aligned} Q_{\text{gas}} + Q_{\text{fluido}} &= 0 \\ \Delta U_{\text{gas}} + \Delta U_{\text{fluido}} &= 0 \end{aligned} \quad (9)$$

La prima relazione è ovvia per un sistema isolato.

Per quanto riguarda la seconda, basta notare che il fluido non compie/subisce alcun lavoro dato che il suo volume rimane costante; e anche il gas non compie/subisce lavoro in quanto si espande in uno spazio che prima era vuoto. Allora la seconda relazione segue dal primo principio della termodinamica.

Eseguendo tale esperimento, si osserva che la temperatura del fluido *non è variata*, per cui il fluido è nello stesso stato di partenza e si ha:

$$\Delta U_{\text{fluido}} = 0 \quad (10)$$

Ma allora deve essere anche:

$$\Delta U_{\text{gas}} = 0 \quad (11)$$

Tuttavia, in questo processo sono cambiati sia V_{gas} che p_{gas} , per cui per un gas ideale ΔU dipende **solo da** T , essendo funzione di stato.

CALORE SPECIFICO DEI GAS IDEALI

Abbiamo visto che il *calore specifico* ci dice come varia T se forniamo calore Q a una certa quantità di materia.

Per solidi e liquidi si usa il calore specifico *per unità di massa*.

Per i gas usiamo il calore specifico *per numero di moli*.

Tuttavia, è importante considerare il fatto che possiamo fornire calore ad un gas a *pressione costante* oppure a *volume costante*.

Definiamo allora:

$$c_V := \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} \Big|_{V \text{ costante}} \quad (12)$$

$$c_p := \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} \Big|_{p \text{ costante}} \quad (13)$$

NOTA

Ci aspettiamo una differenza fra i due perchè a p costante *parte del calore* è usato per far *espandere il gas* (compiendo lavoro $p dV$).

Questa porzione di energia **non** contribuisce quindi a far *aumentare la temperatura* del gas.

RELAZIONE DI MEYER

Sappiamo che:

$$\frac{dU}{dT} \Big|_{p \text{ cost}} = \frac{dU}{dT} \Big|_{V \text{ cost}} \quad (14)$$

Inoltre:

$$dU = dQ - dW \quad (15)$$

Sappiamo anche:

$$\left. \frac{dW}{dT} \right|_{V \text{ cost}} = 0 \neq \left. \frac{dW}{dT} \right|_{p \text{ cost}} \quad (16)$$

E infine sappiamo che:

$$pV = nRT \implies \frac{d}{dT}(pV) = nR \quad (17)$$

A questo punto abbiamo tutto quello che ci serve per trovare una relazione fra c_p e c_V . Innanzitutto:

$$\begin{aligned} nc_V &= \left. \frac{dQ}{dT} \right|_{V \text{ cost}} = \left. \frac{dU + dW}{dT} \right|_{V \text{ cost}} \\ &= \left. \frac{dU}{dT} \right|_{V \text{ cost}} + \left. \frac{dW}{dT} \right|_{V \text{ cost}} \end{aligned}$$

Per cui troviamo:

$$nc_V = \left. \frac{dU}{dT} \right|_{V \text{ cost}} \quad (18)$$

Ma abbiamo visto che $\frac{dU}{dT}$ non dipende da V o p , per cui è anche vero che:

$$\begin{aligned} nc_V &= \left. \frac{dU}{dT} \right|_{p \text{ cost}} \\ &= \left. \frac{dQ - dW}{dT} \right|_{p \text{ cost}} = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_{p \text{ cost}} - \left. \frac{dW}{dT} \right|_{p \text{ cost}} \\ &= \left. \frac{dQ}{dT} \right|_{p \text{ cost}} - p \left. \frac{dV}{dT} \right|_{p \text{ cost}} = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_{p \text{ cost}} - \underbrace{\left. \frac{d(pV)}{dT} \right|_{p \text{ cost}}}_{=nR} \end{aligned}$$

E concludiamo quindi:

$$nc_V = nc_p - nR \quad (19)$$

Da cui ricaviamo la:

RELAZIONE DI MEYER

$$c_V = c_p - R \quad (20)$$

Spesso è utile considerare il **rapporto di compressione** γ :

$$\gamma := \frac{c_p}{c_V} \quad (21)$$

E' un numero puro che si misura sperimentalmente.

Inoltre si ha:

- $\gamma = \frac{5}{3}$ per *gas monoatomici*.
- $\gamma = \frac{7}{5}$ per *gas biatomici*.

TRASFORMAZIONI DEI GAS IDEALI

Vediamo le trasformazioni più importanti per i gas ideali, sia reversibili che non, considerando uno stato iniziale A e uno stato finale B .

ISOTERMA

Vale $dT = 0$.

- Se **irreversibile** non conosciamo $p(V)$.
- Se **reversibile** vale l'equazione di stato dei gas, per cui troviamo $p = \frac{nRT}{V}$.

In ogni caso (anche se irreversibile) U dipende solo da T , per cui:

$$dT = 0 \implies dU = 0 \implies dQ = dW \quad (22)$$

E, se la trasformazione è reversibile, possiamo calcolare:

$$Q_{AB} = W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \quad (23)$$

ISOBARA

Vale $dp = 0$, per cui sarà rappresentata da una linea orizzontale sul piano di Clapeyron, sia che essa sia reversibile che non.

In ogni caso vale:

$$W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} p dV = p \int_{V_A}^{V_B} dV = p(V_B - V_A) \quad (24)$$

Per calcolare ΔU :

$$\Delta U = \int_A^B dU = \int_{T_A}^{T_B} nc_V dT \quad (25)$$

Se la trasformazione è irreversibile, non sappiamo come varia T , per cui possiamo concludere solo:

$$\Delta U = nc_V(T_B - T_A) \quad (26)$$

Per cui se non conosciamo le temperature in A e B , o come varia T da A a B , non possiamo calcolare ΔU .

Se invece è reversibile, possiamo anche trovare $T(V)$ e quindi dT :

$$T = \frac{pV}{nR} \implies dT = \frac{pdV}{nR} \quad (27)$$

E allora possiamo calcolare ΔU anche nel seguente modo:

$$\Delta U = nc_V \int_{V_A}^{V_B} \frac{p}{nR} dV = \frac{c_V p}{R} (V_B - V_A) \quad (28)$$

ISOCORA

Vale $dV = 0$ (e quindi $d\mathcal{W} = 0$) e allora sarà rappresentata sul piano di Clapeyron con una linea verticale sul piano sia che essa sia reversibile che non.

Inoltre, per il primo principio, si ha:

$$\Delta U = Q_{AB} \quad (28)$$

Per cui segue anche:

$$\left. \frac{dU}{dT} = \frac{dQ}{dT} \right|_{V \text{ cost}} = nc_V \quad (29)$$

E troviamo quindi

$$\Delta U = Q_{AB} = nc_V (T_B - T_A) \quad (30)$$

Analogamente al caso precedente, se la trasformazione è irreversibile non possiamo sapere come varia T in funzione di p .

Se reversibile, invece, troviamo:

$$T = \frac{Vp}{nR} \implies dT = \frac{V}{nR} dp \quad (31)$$

Il che ci permette di calcolare ΔU e Q_{AB} .

ADIABATICA

Vale $dQ = 0$, e quindi, per il primo principio, si ha:

$$dU = -d\mathcal{W} \implies \Delta U = -\mathcal{W}_{AB} \quad (32)$$

E allora:

$$\mathcal{W}_{AB} = -\Delta U = -nc_V (T_B - T_A) \quad (33)$$

In questo caso variano sia p , che V , che T ; per cui *non conosciamo* $p(V)$:

$$nc_V dT = dU = -d\mathcal{W} = -pdV \quad (34)$$

Infatti da questa relazione *non* è possibile ricavare p , V o T in funzione di una delle altre due.

Se la trasformazione è reversibile, tuttavia, sappiamo che $p = \frac{nRT}{V}$ e allora troviamo:

$$nc_V dT = -\frac{nRT}{V} dV \implies \frac{dT}{T} = -\frac{R}{c_V} \frac{dV}{V} \quad (35)$$

Per cui, integrando ambo i membri, troviamo:

$$\ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) = -\frac{R}{c_V} \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

Sostituendo $R = c_P - c_V$ si arriva a:

$$\ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) = -(\gamma - 1) \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

Da cui ricaviamo:

$$\frac{T_B}{T_A} = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{-(\gamma-1)} \quad (36)$$

E concludiamo che, lungo un'*adiabatica reversibile*, vale:

$$TV^{\gamma-1} = \text{cost} \quad (37)$$

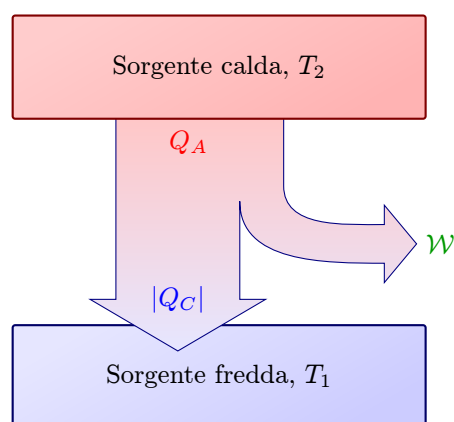
E quindi anche:

$$pV^{\gamma} = \text{cost} \quad (38)$$

MACCHINE TERMICHE

MACCHINA TERMICA

E' un oggetto che compie un *ciclo termodinamico* **estraendo calore** da una *sorgente calda*, grazie al quale **produce lavoro**, **cedendo** tuttavia **calore** ad una *sorgente fredda*.



La figura schematizza il funzionamento di una macchina termica che lavora con due sorgenti a T_1 e T_2 :

- Q_A è il calore assorbito dalla macchina.
- \mathcal{W} è il lavoro prodotto da un ciclo.
- $|Q_C|$ è il calore ceduto alla sorgente fredda (Q_C è negativo).

RENDIMENTO

Siccome le macchine termiche lavorano con cicli termodinamici, per uno di questi cicli si ha:

$$\Delta U = Q_A - |Q_C| - \mathcal{W} = 0 \quad (1)$$

Per cui troviamo:

$$\mathcal{W} = Q_A - |Q_C| \quad (2)$$

Come si può intuire anche dalla figura.

Idealmente, vorremmo che il *rapporto fra \mathcal{W} e Q_A sia maggiore possibile*: vogliamo cioè convertire la più alta % possibile di Q_A in lavoro, *riducendo al minimo il calore ceduto alla sorgente fredda, che è invece sprecato*.

Definiamo allora il **rendimento** η di una macchina termica:

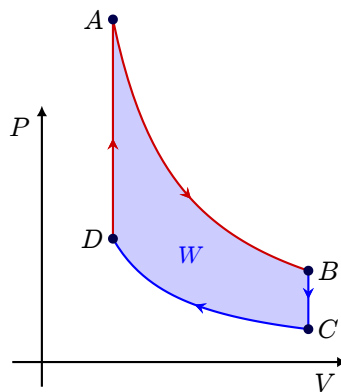
$$\eta = \frac{\mathcal{W}}{Q_A} = \frac{Q_A - |Q_C|}{Q_A} = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_A} \quad (3)$$

E, chiaramente, vale sempre:

$$\eta \in [0, 1] \quad (4)$$

CICLO DI STIRLING

Consideriamo una macchina termica che sfrutta il ciclo di Stirling, rappresentato di seguito:



Il ciclo consiste di 2 isoterme e 2 isocore:

- *AB espansione **isoterma** reversibile.*
- *BC raffreddamento **isocoro** reversibile.*
- *CD compressione **isoterma** reversibile.*
- *DA riscaldamento **isocoro**.*

Abbiamo:

- $T_A = T_B = T_2$

- $T_C = T_D = T_1$
- $V_B = V_C = V_2$
- $V_D = V_A = V_1$

Vogliamo determinare il rendimento η .

Calcoliamo allora \mathcal{W} e Q_A .

TRASFORMAZIONE AB

La trasformazione è isoterma, per cui $\mathcal{W}_{AB} = Q_{AB}$ e, in particolare, abbiamo:

$$\mathcal{W}_{AB} + Q_{AB} = nRT_2 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) > 0 \quad (5)$$

Allora il gas assorbe calore e compie lavoro.

TRASFORMAZIONE BC

La trasformazione è isocora, per cui $\mathcal{W}_{BC} = 0$ e $\Delta U = Q_{BC}$.

Quindi abbiamo:

$$Q_{BC} = nc_V(T_1 - T_2) < 0 \quad (6)$$

Allora il gas cede calore e non compie lavoro.

TRASFORMAZIONE CD

La trasformazione è isoterma, per cui $\mathcal{W}_{CD} = Q_{CD}$ e abbiamo:

$$\mathcal{W}_{CD} = Q_{CD} = nRT_1 \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) < 0 \quad (7)$$

Allora il gas cede calore e subisce lavoro.

TRASFORMAZIONE DA

La trasformazione è isocora, per cui $\mathcal{W}_{DA} = 0$ e $\Delta U = Q_{DA}$

Perciò abbiamo:

$$Q_{DA} = nc_V(T_2 - T_1) > 0 \quad (8)$$

RENDIMENTO DEL CICLO

Per cui il lavoro totale è:

$$\mathcal{W} = \mathcal{W}_{AB} + \mathcal{W}_{CD} = nR(T_2 - T_1) \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (9)$$

E il calore assorbito è:

$$Q_A = Q_{AB} + Q_{DA} = nRT_2 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + nc_V(T_2 - T_1) \quad (10)$$

Calcoliamo allora il rendimento del ciclo e troviamo:

$$\eta = \frac{\mathcal{W}}{Q_A} = \frac{R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) (T_2 - T_1)}{RT_2 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + c_V(T_2 - T_1)} \quad (11)$$

Osserviamo a questo punto che $Q_{DA} = -Q_{BC}$.

Se potessimo riutilizzare il calore ceduto in BC per alimentare il ciclo, non avremmo bisogno di fornire Q_{DA} .

Allora sarebbe $Q_A = Q_{AB}$, e in tal caso troveremmo:

$$\eta_{rev} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (12)$$

Che è maggiore di quanto trovato prima, ma come si realizza un ciclo di questo tipo?

La soluzione consiste nell'implementare un **rigeneratore**, ovvero lavorare con delle *sorgenti intermedie* fra T_1 e T_2 .

In questo modo, invece che raffreddare il gas da T_2 a T_1 , lo raffredderemmo da T_2 a $T_{i,1}$, poi $T_{i,2}$ e così via fino a $T_{i,N}$.

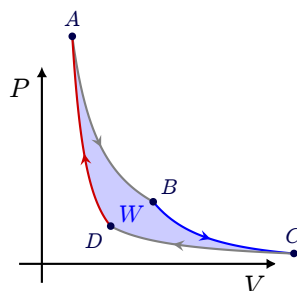
Nella trasformazione DA , invece, riutilizzeremmo le stesse sorgenti in ordine inverso da T_1 a T_2 potendo così riutilizzare il calore ceduto in BC invece che lasciare che si disperda.

⚠️ NOTA

Utilizzando queste sorgenti intermedie, stiamo sostanzialmente scomponendo le due isocore in tante trasformazioni tra stati più "vicini" gli uni agli altri; cioè stiamo rallentando le trasformazioni in modo da renderle **quasi statiche** e quanto più vicine possibile a delle trasformazioni *reversibili*.

CICLO DI CARNOT

Studiamo ora una macchina che lavora con il ciclo di Carnot, rappresentato di seguito:



Il ciclo è così composto:

- *AB espansione isoterma.*
- *BC espansione **adiabatica**.*
- *CD compressione isoterma.*
- *DA compressione **adiabatica**.*

Supponiamo che tutte e quattro le trasformazioni siano reversibili e calcoliamo il rendimento η a partire dai seguenti dati:

- $T_A = T_B = T_2$
- $T_C = T_D = T_1$

TRASFORMAZIONE AB

E' una trasformazione isoterma, per cui $Q_{AB} = \mathcal{W}_{AB}$.

Allora:

$$Q_{AB} = \mathcal{W}_{AB} = nRT_2 \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) > 0 \quad (13)$$

TRASFORMAZIONE BC

E' una trasformazione adiabatica, per cui $Q_{BC} = 0$ e $\Delta U = -\mathcal{W}_{BC}$.

Allora:

$$\mathcal{W}_{BC} = nc_V(T_2 - T_1) > 0 \quad (14)$$

TRASFORMAZIONE CD

E' una trasformazione isoterma, per cui $Q_{CD} = \mathcal{W}_{CD}$.

Allora:

$$Q_{CD} = \mathcal{W}_{CD} = nRT_1 \ln \left(\frac{V_D}{V_C} \right) < 0 \quad (15)$$

TRASFORMAZIONE DA

E' una trasformazione adiabatica, per cui $Q_{DA} = 0$ e $\Delta U = \mathcal{W}_{DA}$.

Allora:

$$\mathcal{W}_{DA} = nc_V(T_1 - T_2) < 0 \quad (16)$$

RENDIMENTO DEL CICLO

Per calcolare il rendimento, osserviamo che i volumi *non sono indipendenti*: sono infatti legati dalle seguenti relazioni

$$T_B V_B^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1} \implies T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1} \quad (17)$$

$$T_D V_D^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1} \implies T_1 V_D^{\gamma-1} = T_2 V_A^{\gamma-1} \quad (18)$$

Troviamo allora che vale:

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C} \quad (19)$$

Per cui abbiamo:

$$Q_A = Q_{AB} \quad (20)$$

E:

$$\begin{aligned} \mathcal{W} &= \mathcal{W}_{AB} + \mathcal{W}_{CD} + \cancel{\mathcal{W}_{BC}} + \cancel{\mathcal{W}_{DA}} \\ &= nRT_2 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + nRT_1 \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) = nR(T_2 - T_1) \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \end{aligned} \quad (21)$$

Per cui possiamo calcolare il rendimento del ciclo:

$$\eta = \frac{\mathcal{W}}{Q_A} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (22)$$

E notiamo che il rendimento del ciclo di *Carnot* e quello del ciclo di *Stirling* (nell'ipotesi che entrambi siano reversibili) sono *uguali*.

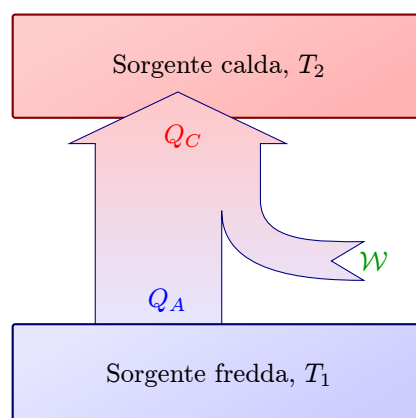
Possiamo quindi intuire che esiste un limite al rendimento massimo di un ciclo; prima di dimostrarlo introduciamo però altre informazioni.

MACCHINE FRIGORIFERE

MACCHINA FRIGORIFERA

Una macchina frigorifera *assorbe* calore $Q_A > 0$ da una sorgente *fredda* e **cede calore** Q_C ad una **sorgente calda**. Chiaramente, trattandosi di un processo *non spontaneo*, una macchina frigorifera *necessita di lavoro* fornito dall'esterno anzichè produrlo come una macchina termica.

Di seguito lo schema di funzionamento di una macchina frigorifera:



Per una macchina termica si definisce l'**efficienza** ξ , analoga del rendimento:

$$\xi = \frac{Q_A}{\mathcal{W}} \quad (23)$$

L'efficienza ci dice quanto calore riusciamo ad assorbire dalla sorgente calda in rapporto al lavoro fornito.

I cicli di Stirling e di Carnot termici sono eseguiti in verso opposto rispetto alla loro controparte termica. Allora, usando i risultati trovati in precedenza, abbiamo:

$$\xi_{C,S} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \quad (24)$$

OSS: l'efficienza è tanto più alta quanto più simili sono T_2 e T_1 .

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Enunciato di CLAUSIUS

E' **impossibile** realizzare un *processo termodinamico* il cui **solo risultato** sia il *trasferimento di calore* da **un corpo caldo verso uno freddo**.

Enunciato di KELVIN - PLANCK

E' **impossibile** realizzare un *processo termodinamico* il cui **solo risultato** sia la *produzione di lavoro* da **una sola sorgente** a temperatura costante.

E i due enunciati sono equivalenti.

DIMOSTRAZIONE

Warning

Vogliamo dimostrare $KP \Leftrightarrow C$.
Per farlo, dimostriamo $KP \text{ falso} \Leftrightarrow C \text{ falso}$.

KP FALSO \implies C FALSO

Assumiamo che KP sia falso.

Allora esiste una macchina termica M che assorbe calore Q_1 da una sorgente a temperatura T_1 , producendo lavoro \mathcal{W} .

Collegiamo allora M ad una macchina frigorifera F che assorbe il lavoro \mathcal{W} prodotto da M , calore Q_A dalla stessa sorgente T_1 e cede calore Q_C ad una sorgente a temperatura T_2 .

Il risultato complessivo è una macchina M' ($M + F$) che trasferisce calore dalla sorgente T_1 a T_2 , cioè viola l'enunciato di Clausius.

C FALSO \implies KP FALSO

Assumiamo che C sia falso.

Allora esiste una macchina M che assorbe calore Q_A da una sorgente a temperatura T_1 e cede calore $Q_C = -Q_A$ ad una sorgente a temperatura più alta T_2 , senza utilizzare lavoro esterno.

Consideriamo ora una macchina termica M' che lavora fra le stesse temperature e colleghiamola ad M .

Il risultato complessivo è una macchina $M + M'$ che produce lavoro attingendo solo da T_2 (perchè tutto il calore ceduto da M' alla sorgente T_1 viene reimpresso in T_2 dalla macchina M), cioè viola l'enunciato di Kelvin-Planck.

TEOREMA DI CARNOT

Sia C una *macchina di Carnot reversibile* e X un'altra macchina *non necessariamente reversibile*.

Allora abbiamo:

$$\begin{aligned}\mathcal{W}_C &= \eta_C Q_{A,C} \\ \mathcal{W}_X &= \eta_X Q_{A,X}\end{aligned}\tag{25}$$

Siccome C è reversibile, possiamo compiere lo stesso ciclo in verso opposto e trasformarla in una macchina frigorifera. Chiamiamo tale macchina CF .

Ora colleghiamo CF e X , in modo che parte del lavoro prodotto da X alimenti CF e assumendo $|Q_{A,X}| = |Q_{A,C}|$.

Allora lo scambio netto con T_2 è nullo, infatti il calore assorbito da X viene poi reimpresso da CF .

Il risultato complessivo è una macchina M che ha uno scambio di calore netto con la sorgente T_1 dato dalla somma del calore assorbito da CF e quello ceduto da X , pari a $Q_{A,M} = -Q_{C,C} + Q_{C,X}$.

Per cui M assorbe calore dalla sorgente T_1 e produce lavoro $\mathcal{W} = \mathcal{W}_X - \mathcal{W}_C$.

Ma per il secondo principio, tale macchina *non può esistere*, per cui deve essere:

$$\mathcal{W}_X - \mathcal{W}_C \leq 0\tag{26}$$

Cioè il lavoro deve essere assorbito o comunque nullo.

Troviamo allora:

$$\frac{\mathcal{W}_X}{Q_{A,X}} - \frac{\mathcal{W}_C}{Q_{A,X}} \leq 0\tag{27}$$

Da cui:

$$\eta_X - \eta_C \leq 0 \implies \eta_X \leq \eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (28)$$

Supponendo X reversibile potremmo ripetere lo stesso ragionamento con la sua versione frigorifera XF e C , trovando in quel caso:

$$\eta_C \leq \eta_X \quad (29)$$

Per cui concludiamo che il rendimento di una macchina reversibile che opera tra due sorgenti a temperature T_1 e T_2 deve valere:

$$\eta_{rev} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (30)$$

E per una macchina irreversibile X deve essere:

$$\eta_X < \eta_C \quad (31)$$

NOTA

Come avevamo intuito in seguito allo studio del ciclo di Carnot, esiste effettivamente un limite al rendimento massimo di una macchina termica, che viene eguagliato solo nel caso in cui la macchina sia reversibile.

ENTROPIA

Abbiamo visto che, per una generica macchina X e una macchina C operante il ciclo di Carnot fra le stesse sorgenti, vale:

$$\eta_X = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_A} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2} = \eta_C \quad (1)$$

Da cui ricaviamo:

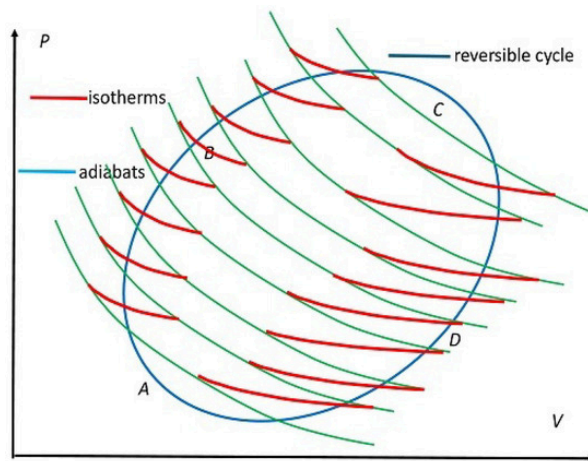
$$\frac{Q_C}{Q_A} \leq -\frac{T_1}{T_2} \implies \frac{Q_C}{T_1} + \frac{Q_A}{T_2} \leq 0 \quad (2)$$

Con l'uguaglianza che vale se la macchina è reversibile.

TEOREMA DI CLAUSIUS

Vogliamo generalizzare (2) lungo un ciclo completamente generico, che potenzialmente opera con più di due sorgenti.

Per farlo, dato un ciclo qualsiasi, lo approssimiamo con N cicli di Carnot, come in figura:



Durante le trasformazioni adiabatiche non vi è scambio di calore e, inoltre, il lavoro prodotto da due adiabatiche appartenenti allo stesso ciclo di Carnot è uguale ed opposto (Vedi > [CICLO DI CARNOT](#)).

Per cui è come se stessimo *approssimando il ciclo con N isoterme* fra le temperature T_1 e T_2 , T_3 e T_4 ,... fino a T_{2N-1} e T_{2N} .

Per ognuno degli N cicli possiamo quindi usare la relazione (2), ottenendo:

$$\frac{Q_{2j+1}}{T_{2j+1}} + \frac{Q_{2j+2}}{T_{2j+2}} \leq 0 \quad (3)$$

Con $j = 0, 1, \dots, N - 1$.

Sommando ciascuna di queste disequazioni troviamo:

$$\sum_{k=1}^{2N} \frac{Q_k}{T_k} \leq 0 \quad (4)$$

Per $N \rightarrow \infty$ l'approssimazione diventa sempre più fedele al ciclo di partenza e la somma discreta in (4) passa all'integrale e segue quindi:

TEOREMA DI CLAUSIUS

Lungo un generico ciclo termodinamico vale la seguente disequazione:

$$\int_{\Gamma_{\text{ciclo}}} \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (5)$$

Dove l'uguaglianza vale se il ciclo è reversibile.

ENTROPIA

Consideriamo due trasformazioni termodinamiche fra gli stati A e B :

- $\Gamma_{AB,rev}$ reversibile.
- $\Gamma'_{AB,rev}$ reversibile.

Possiamo invertire una delle due e comporle per ottenere un ciclo, per esempio

$$\Gamma_{\text{ciclo}} = \Gamma_{AB,rev} - \Gamma'_{AB,rev} \quad (6)$$

Allora, per il teorema di Clausius, troviamo:

$$0 = \int_{\Gamma_{\text{ciclo}}} \frac{dQ}{T} = \int_{\Gamma_{AB,rev}} \frac{dQ}{T} - \int_{\Gamma'_{AB,rev}} \frac{dQ}{T}$$

E quindi:

$$\int_{\Gamma_{AB,rev}} \frac{dQ}{T} = \int_{\Gamma'_{AB,rev}} \frac{dQ}{T} \quad (7)$$

Per cui tale quantità *non dipende* da Γ , ma solo dagli stati iniziale e finale.

Introduciamo quindi la *funzione di stato* **entropia**:

$$\Delta S = \int_{\Gamma_{rev}} \frac{dQ}{T} \quad (8)$$

NOTA

1. Si misura la variazione di entropia, non l'entropia di un singolo stato.
2. La variazione di entropia tra due stati A e B si calcola lungo un processo reversibile, per definizione.

PRINCIPIO DI AUMENTO DELL'ENTROPIA

Consideriamo ancora due trasformazioni termodinamiche tra gli stati A e B , di cui una irreversibile:

- $\Gamma_{AB,rev}$ *reversibile*.
- $\Gamma_{AB,irr}$ *irreversibile*.

Ancora una volta, componiamole per ottenere un ciclo:

$$\Gamma_{\text{ciclo}} = -\Gamma_{AB,rev} + \Gamma_{AB,irr} \quad (9)$$

Per il teorema di Clausius, abbiamo:

$$0 > \int_{\Gamma_{\text{ciclo}}} \frac{dQ}{T} = \int_{\Gamma_{AB,irr}} \frac{dQ}{T} - \int_{\Gamma_{AB,rev}} \frac{dQ}{T} = \int_{\Gamma_{AB,irr}} \frac{dQ}{T} - \Delta S_{AB} \quad (10)$$

Per cui segue:

$$\Delta S_{AB} > \int_{\Gamma_{AB,irr}} \frac{dQ}{T} \quad (11)$$

Cioè la variazione di entropia fra gli stati A e B è maggiore della quantità $\frac{dQ}{T}$ integrata lungo una *qualsiasi trasformazione irreversibile* tra A e B .

Poniamoci ora in un **sistema isolato**. Siccome non vi è scambio di calore con l'esterno, $dQ = 0$ durante qualsiasi processo riguardante il sistema.

Allora (11) diventa:

$$\Delta S_{AB} > 0 \quad (12)$$

Cioè il *processo irreversibile* ha causato un *aumento dell'entropia del sistema*.

Se anziché considerare una trasformazione irreversibile ne avessimo considerata una reversibile, in (10) avremmo trovato l'uguaglianza e concluso:

$$\Delta S_{AB} = 0 \quad (13)$$

Possiamo quindi enunciare il seguente principio:

PRINCIPIO DI AUMENTO DELL'ENTROPIA

In un **sistema isolato**, a seguito di una trasformazione termodinamica del sistema, si ha:

$$\Delta S \geq 0 \quad (14)$$

Con l'uguaglianza che vale nel caso in cui la trasformazione sia reversibile.

A questo punto vale la pena fare una considerazione sulle trasformazioni adiabatiche. Sia Γ_{AB} un'adiabatica.

Se fosse reversibile, avremmo:

$$\Delta S_{AB} = \int_{\Gamma_{AB,rev}} \frac{dQ^0}{T} = 0 \quad (15)$$

Se invece fosse irreversibile, dovremmo trovare una trasformazione reversibile lungo cui calcolare l'integrale. Tuttavia, per il principio di aumento dell'entropia avremmo in questo caso:

$$\Delta S_{AB} > 0 \quad (16)$$

Ma l'entropia è una *funzione di stato*, per cui da (15) e (16) segue che i due stati A e B sono collegati o da un'adiabatica *reversibile*, o da un'adiabatica *irreversibile*, ma non da entrambe.

Questo ci fa capire che, fissato uno stato di partenza A , determinati stati "destinazione" sono **irraggiungibili con determinate trasformazioni**.

ENTROPIA E LAVORO SPRECATO

Consideriamo due serbatoi termici alle temperature T_1 e T_2 ($T_2 > T_1$) che scambiano calore Q .

Calcoliamo ΔS per ciascuno dei due:

$$\Delta S^{(1)} = \int_{\Gamma_{rev}} \frac{dQ}{T} = \int_{isot. rev} \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T_1} > 0 \quad (17)$$

Dove abbiamo scelto di calcolare ΔS lungo un'*isoterma* perchè trattiamo i serbatoi come *serbatoi ideali*, ovvero con una capacità termica infinita, tale da non farne variare la temperatura.

Similmente, troviamo:

$$\Delta S^{(2)} = -\frac{Q}{T_2} < 0 \quad (18)$$

A questo punto, la variazione totale di entropia del sistema dopo tale processo irreversibile è:

$$\Delta S^{(irr)} = \Delta S^{(1)} + \Delta S^{(2)} = Q \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) > 0 \quad (19)$$

Immaginiamo ora di mediare lo scambio di calore fra i serbatoi con una macchina termica reversibile di rendimento η_C , che assorbe calore Q dal serbatoio a temperatura T_2 , producendo così lavoro \mathcal{W} e cedendo una parte Q_C del calore assorbito al serbatoio a temperatura T_1 . Abbiamo quindi:

$$\mathcal{W} = \eta_C Q = \frac{T_2 - T_1}{T_2} Q \quad (20)$$

Nel caso precedente avevamo trovato (19), in cui possiamo sostituire (20), trovando allora:

$$\Delta S^{(irr)} = \frac{\mathcal{W}}{T_2}$$

Questo ci dice che la variazione di entropia è legata al *lavoro sprecato* che avremmo potuto ottenere dal processo termodinamico se avessimo sfruttato il calore scambiato per alimentare una macchina di Carnot.

VARIAZIONE DI ENTROPIA IN UN GAS IDEALE

In generale, si ha:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{d\mathcal{W}}{T} \quad (21)$$

Dove la seconda eguaglianza è data dal primo principio.

Sappiamo che per un gas ideale vale $dT = n c_V dT$.

Inoltre l'entropia si calcola lungo una trasformazione reversibile, lungo la quale vale quindi $pV = nRT$.

Allora riscriviamo (21):

$$dS = \frac{nc_V dT}{T} + \frac{nR dV}{V} \quad (22)$$

Per cui troviamo che la variazione di entropia tra due stati A e B per un gas ideale è data da:

$$\Delta S_{AB} = \int_A^B \left(\frac{nc_V dT}{T} + \frac{nR dV}{V} \right) = \int_{T_A}^{T_B} \frac{nc_V}{T} dT + \int_{V_A}^{V_B} \frac{nR}{V} dV \quad (23)$$

E quindi:

$$\Delta S = nc_V \ln \left(\frac{T_B}{T_A} \right) + nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \quad (24)$$

A questo punto, ricordiamo che, valendo l'equazione di stato, si ha $\frac{T_A}{T_B} = \frac{p_B V_B}{p_A V_A}$.

Per cui troviamo:

$$\Delta S = nc_V \ln \left(\frac{p_B V_B}{p_A V_A} \right) + nR \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) = nc_V \ln \left(\frac{p_B}{p_A} \right) + nc_p \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \quad (25)$$

$$\Delta S = nc_V \left(\ln \left(\frac{p_B}{p_A} \right) + \frac{c_p}{c_V} \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right) \right) = nc_V \ln \left(\frac{p_B V_B^{\gamma}}{p_A V_A^{\gamma}} \right) \quad (26)$$

Ma sappiamo che:

$$\frac{p_B V_B^{\gamma}}{p_A V_A^{\gamma}} = 1 \iff \text{AB adiabatica reversibile} \quad (27)$$

Per cui concludiamo che:

$$\Delta S_{AB}^{\text{gas}} = 0 \iff \text{A e B collegati da un'adiabatica rev.} \quad (28)$$

⚠️ NOTA

Questo vale per il gas. La *differenza* tra una trasformazione *reversibile* e una *irreversibile* è nella variazione di entropia del **sistema**, che è data dalla somma dei ΔS per il gas e per l'ambiente.

Se la trasformazione è reversibile, si avrà $\Delta S^{\text{gas}} + \Delta S^{\text{amb}} = 0$, se irreversibile tale quantità sarà invece positiva.

PIANO (T,S)

Spesso può essere utile studiare le trasformazioni anche nel piano (T, S) oltre che nel piano (p, V) .

Dato un ciclo Γ_{ciclo} nel piano (T, S) abbiamo:

$$\int_{\Gamma_{\text{ciclo}}} T dS = \int_{\Gamma_{\text{ciclo}}} T \frac{dQ}{T} = \int_{\Gamma_{\text{ciclo}}} dQ = Q_{\text{ciclo}} \quad (29)$$

In maniera analoga all'area racchiusa da un ciclo sul piano (p, V) che corrispondeva al lavoro totale prodotto/subito dal ciclo.

Per un gas ideale:

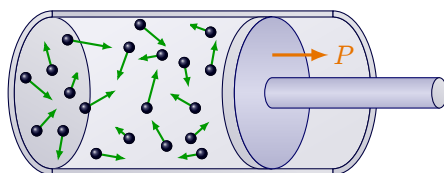
- Lungo un'**isoterma** vale $dT = 0$, per cui la trasformazione è rappresentata da una *retta orizzontale*.
- Lungo un'**adiabatica reversibile** vale $dQ = 0$ (quindi $dS = 0$) e la trasformazione è rappresentata da una *retta verticale*.

TEORIA CINETICA DEI GAS

Vogliamo dare un'interpretazione microscopica a p, T, U, S .

PRESSIONE

La pressione è data dagli *urti* delle particelle di gas contro le *pareti del contenitore* e, in figura, contro il *pistone*.



Consideriamo l'urto di una *singola particella* contro il pistone, assumendo che sia elastico.

Allora abbiamo le velocità \vec{v} e \vec{v}' , rispettivamente prima e dopo l'urto:

$$\begin{aligned}\vec{v} &= (v_x, v_y, v_z) \\ \vec{v}' &= (-v_x, v_y, v_z)\end{aligned}\tag{1}$$

Per cui l'*impulso assorbito* dal pistone è:

$$\vec{\mathcal{I}} = \Delta\vec{p} = m\Delta\vec{v} = -2mv_x\vec{u}_x\tag{2}$$

Se l'intervallo medio fra un urto ed il successivo è Δt , la forza media esercitata *da una particella sul pistone* è data da:

$$\|\vec{F}_x\| = \frac{\|\Delta\vec{p}\|}{\Delta t}$$

Ma $\Delta t = \frac{2\Delta x}{v_x}$, per cui troviamo:

$$\|\vec{F}_x\| = \frac{mv_x^2}{\Delta x}\tag{3}$$

Per trovare la pressione sul pistone, dividiamo il risultato ottenuto per la superficie della parete:

$$p = \frac{mv_x^2}{\Delta x} \frac{1}{\Delta y \Delta z} = \frac{mv_x^2}{V} \quad (4)$$

Consideriamo ora n moli di molecole del gas, ovvero $N = nN_A$ particelle.

La pressione totale sarà data dal contributo di ciascuna di esse:

$$p_{tot} = \sum_{j=1}^N \frac{mv_{x,j}^2}{V} = \frac{mN}{V} \sum_{j=1}^N \frac{v_{x,j}^2}{N} = \frac{mN}{V} \overline{v_x^2} \quad (5)$$

Dove $\overline{v_x^2}$ è la media dei $v_{x,j}^2$.

A questo punto, per semplificare il risultato notiamo che:

$$\overline{E_K} = \sum_{j=1}^N \frac{\frac{1}{2}m\|\vec{v}_j\|^2}{N} = \frac{1}{2}m \sum_{j=1}^N \frac{v_{x,j}^2 + v_{y,j}^2 + v_{z,j}^2}{N} \quad (6)$$

Siccome *non esiste una direzione privilegiata*, ci aspettiamo che la velocità abbia la **stessa distribuzione** lungo le tre direzioni (**isotropia**), ovvero:

$$\sum_{j=1}^N \frac{v_{x,j}^2}{N} = \sum_{j=1}^N \frac{v_{y,j}^2}{N} = \sum_{j=1}^N \frac{v_{z,j}^2}{N} \quad (7)$$

Allora troviamo:

$$\overline{E_K} = \frac{1}{2}m \left(3 \sum_{j=1}^N \frac{v_{x,j}^2}{N} \right) = \frac{3}{2}m\overline{v_x^2} \quad (8)$$

Per cui:

$$\overline{v_x^2} = \frac{2}{3} \frac{\overline{E_K}}{m} \quad (9)$$

E, sostituendo (9) in (5), concludiamo che:

$$p_{tot} = \frac{2N}{3V} \overline{E_K} \quad (10)$$

La pressione è quindi legata all'*energia cinetica media per unità di volume*.

TEMPERATURA

Consideriamo un gas all'equilibrio, per cui vale quindi l'equazione di stato. Sostituendo la relazione ricavata per p_{tot} (10), troviamo:

$$\underbrace{p_{tot} V}_{(10)} = \frac{2N}{3} \overline{E_K} = nRT \quad (11)$$

Ricordando che $N = nN_A$:

$$\frac{2}{3} N_A \overline{E_K} = RT \quad (12)$$

Introduciamo a questo punto la **costante di Boltzmann** k_B :

$$k_B = \frac{R}{N_A} \quad (13)$$

⚠️ NOTA

R era una costante *macroscopica*, mentre k_B è una costante *microscopica* che descrive singole particelle.

A questo punto troviamo:

$$T = \frac{2}{3} \frac{\overline{E_K}}{k_B} \quad (14)$$

Cioè anche la temperatura è legata all'energia cinetica media delle particelle che compongono il gas.

Considerando invece la relazione inversa:

$$\overline{E_K} = \frac{3}{2} k_B T \quad (15)$$

Notiamo che l'energia cinetica media del gas (e quindi la sua energia interna) dipende esclusivamente dalla temperatura:

$$U = \sum_{j=1}^N E_{K,j} = N \overline{E_K} = \frac{3}{2} N k_B T \quad (16)$$

GRADI DI LIBERTA'

Ricordiamo la definizione di c_V :

$$c_V = \left. \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} \right|_{V \text{ cost}} \quad (17)$$

Ma allora, derivando (16), otteniamo:

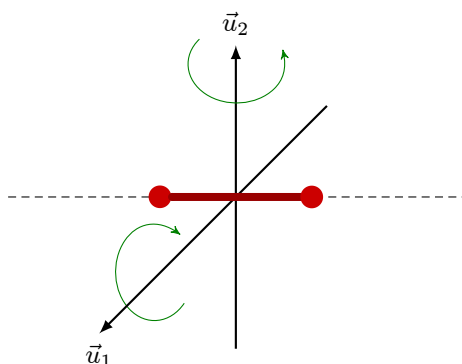
$$c_V = \frac{1}{n} \frac{3}{2} N k_B = \frac{3}{2} \cancel{n} \cancel{N_A} \frac{R}{\cancel{N_A}} = \frac{3}{2} R \quad (18)$$

Ma $c_V = \frac{3}{2} R$ valeva per **gas monoatomici**, non in generale.

Per cui nel derivare (16) dobbiamo aver assunto, ad un certo punto, che il gas fosse monoatomico.

L'assunzione è stata fatta in (8), nel calcolo dell'energia cinetica media: abbiamo infatti considerato solo l'*energia cinetica di traslazione* e ignorato qualsiasi forma di *rotazione*, che è proprio il caso di un gas monoatomico.

Se il gas fosse stato biatomico potrebbe anche compiere un moto rotatorio che risulterebbe combinazione di rotazioni attorno a due assi di riferimento, come nella figura seguente:



GRADI DI LIBERTA'

I gradi di libertà si riferiscono al numero di variabili indipendenti necessarie per descrivere completamente lo stato di un corpo. In altre parole, indicano quante coordinate o parametri sono necessari per definire la posizione e il movimento del corpo.

- Un gas *monoatomico* ha quindi **tre gradi di libertà**, perchè può muoversi liberamente lungo le *tre direzioni dello spazio* (e assumiamo che non ruoti perchè possiamo approssimare le sue particelle con un punto materiale).
- Un gas *biatomico*, invece, ha **cinque gradi di libertà**: tre di traslazione e due di rotazione.

E' possibile inoltre dimostrare che vale il seguente teorema:

T. EQUIPARTIZIONE ENERGIA

L'energia è equamente distribuita fra i vari *gradi di libertà* di un sistema.

Nel caso di un gas *biatomico*, per esempio, si ha:

$$\frac{1}{2}m\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_z^2} = \frac{1}{2}I_1\overline{\omega_1^2} = \frac{1}{2}I_2\overline{\omega_2^2} \quad (19)$$

In generale, per un gas con g gradi di libertà, troviamo:

$$\overline{E_K} = \frac{1}{2}g\overline{mv_x^2} \quad (20)$$

Da cui si ricava:

$$c_V = \frac{1}{2}gR \quad (21)$$

$$c_p = c_V + R = \frac{g+2}{2}R \quad (22)$$

E dal loro rapporto si trova che effettivamente:

- $\gamma = \frac{5}{3}$ per gas monoatomici ($g = 3$).
- $\gamma = \frac{7}{5}$ per gas biatomici ($g = 5$).

ENTROPIA

Spesso l'entropia viene associata al "grado di disordine" di un sistema, ma questa è una semplificazione.

In realtà, l'entropia è una *misura del numero di stati microscopici* (ovvero delle configurazioni delle particelle) che risultano *accessibili* ad uno specifico stato macroscopico.

L'equazione di Boltzmann descrive tale relazione:

$$S = k_B \ln W \quad (23)$$

Dove W è il numero di stati accessibili al sistema, cioè il numero di configurazioni in cui esso può trovarsi.

TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Sappiamo che:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (24)$$

Se $T \rightarrow 0$ ci aspetteremmo quindi che l'entropia aumenti notevolmente.

Contrariamente a ciò, in realtà, si ha:

TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

$$S \rightarrow 0 \text{ per } T \rightarrow 0 \quad (25)$$

Che è consistente con (23).

A temperature basse, infatti, *diminuisce il numero di stati accessibili al sistema*, per cui W diminuisce e così anche l'entropia.

Questo ci dice inoltre che $dQ \rightarrow 0$ *più velocemente* di quanto non lo faccia T , cioè a *temperature particolarmente basse* risulta notevolmente difficile scambiare calore.