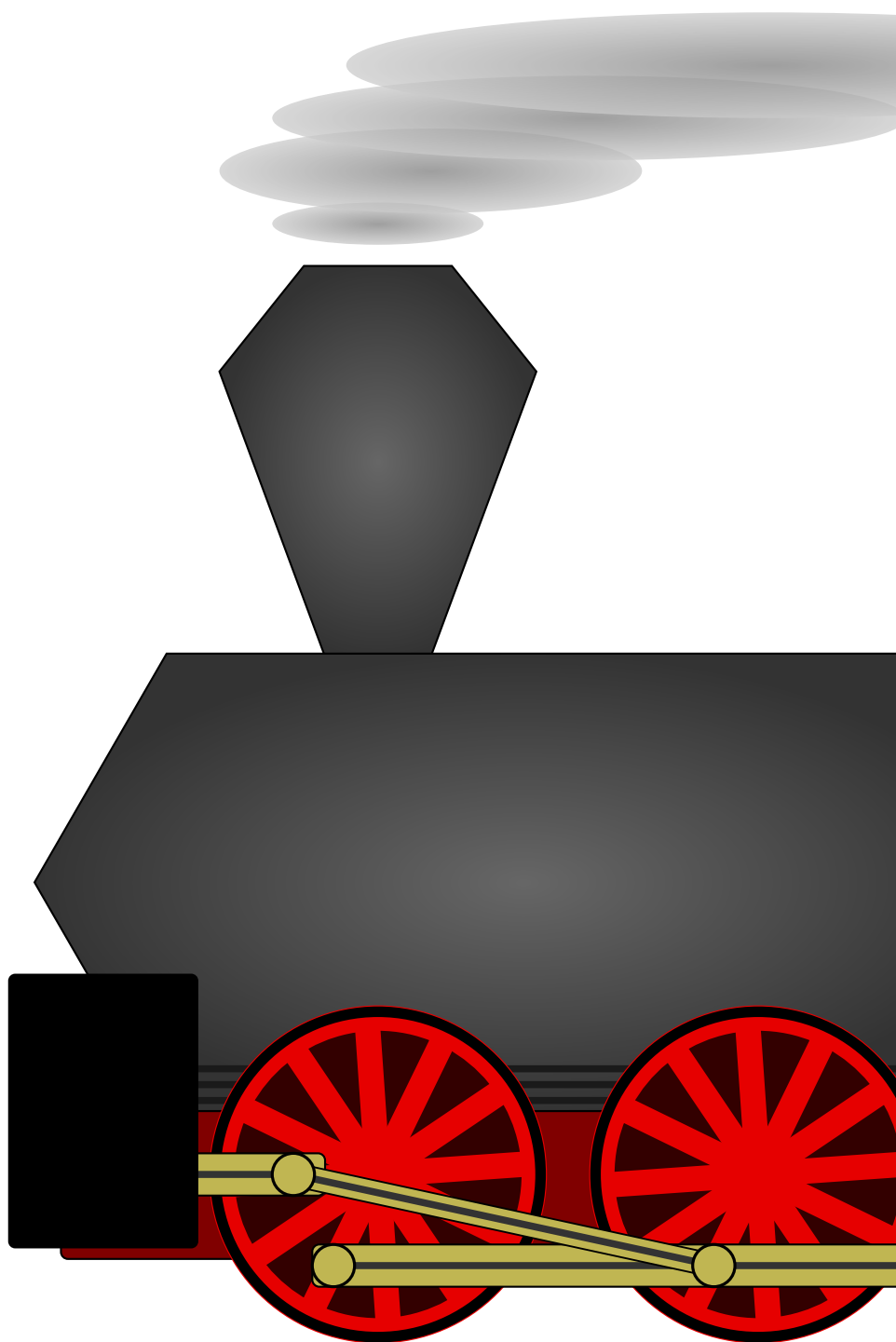


Termodinamica

Andrea Crespi



Indice

1	Introduzione alla Termodinamica	5
1.1	L'approccio della Termodinamica	5
1.2	Definizioni fondamentali	6
2	Il Principio Zero e la definizione di temperatura	8
2.1	Equilibrio termico e temperatura	8
2.2	Il termometro a liquido	9
2.3	Il termometro a gas perfetto	9
3	Leggi di stato	11
3.1	Coordinate termodinamiche indipendenti	11
3.2	Equazione di stato dei gas perfetti	11
3.3	Dilatazione termica nei solidi e nei liquidi	14
4	Trasformazioni termodinamiche	16
4.1	Trasformazioni quasistatiche	16
4.2	Trasformazioni reversibili e irreversibili	17
4.3	Rappresentazione grafica e trasformazioni notevoli	17
4.4	Lavoro di una trasformazione termodinamica	18
5	Calorimetria e propagazione del calore	21
5.1	La legge fondamentale della calorimetria	21
5.2	Passaggi di stato	23
5.3	Termostati	24
5.4	Trasporto del calore	24
6	Il Primo Principio della Termodinamica	27
6.1	La natura del calore e l'esperimento di Joule	27
6.2	Enunciazione del Primo Principio	28
6.3	Forme differenziali	30
7	Proprietà dei gas perfetti	31
7.1	Energia interna di un gas perfetto	31
7.2	La relazione di Mayer	32
7.3	Trasformazioni adiabatiche di gas perfetti	33
7.4	Trasformazioni politropiche	34
8	Cicli termodinamici	37
8.1	Macchine termodinamiche e termostati	37
8.2	Il ciclo di Carnot	38
8.3	Il ciclo frigorifero di Carnot	39
9	Il Secondo Principio della Termodinamica	41
9.1	Enunciato di Kelvin-Planck	41
9.2	Enunciato di Clausius ed equivalenza all'enunciato di Kelvin-Planck	43
9.3	Teorema di Carnot	45
9.4	Teorema di Clausius	47

10 Entropia	51
10.1 La definizione di entropia	51
10.2 Principio di aumento dell'entropia	52
10.3 Significato dell'entropia	54
10.4 Entropia dei sistemi idrostatici	57
A Il Terzo Principio della Termodinamica	59
B Gas reali	61
C Elementi di Teoria Cinetica dei gas	64
C.1 I fondamenti del modello	64
C.2 Approccio statistico	64
C.3 Interpretazione microscopica della pressione	65
C.4 La temperatura	66
C.5 L'energia interna e il calore molare	67
C.6 La distribuzione delle velocità	68

1 Introduzione alla Termodinamica

1.1 L'approccio della Termodinamica

Nello studio della Meccanica è stato affrontato lo studio di punti materiali e sistemi di punti. In particolare, nella Cinematica sono state poste le basi per la descrizione matematica del moto, mentre nella Dinamica si è visto come tale moto sia legato quantitativamente alle forze applicate. Nella Meccanica dunque, data la conoscenza delle coordinate spaziali e delle velocità iniziali di tutti i punti (per ogni punto, in pratica, la conoscenza di 6 grandezze scalari), e delle forze che intercorrono tra di essi e con l'esterno, è in linea di principio possibile calcolare le coordinate e le velocità finali dopo un tempo arbitrario.

Con la Termodinamica ci interessiamo di oggetti (o meglio, *sistemi*, come si definirà meglio in seguito) che in linea di principio potrebbero essere concepiti come sistemi di punti materiali, in generale *molti* punti materiali, come può essere un certo volume di gas composto da moltissime molecole. Tuttavia, si sceglie di rappresentare tutto lo stato del sistema con poche grandezze scalari che lo descrivano complessivamente, dette *coordinate termodinamiche*, come la pressione, la temperatura, il volume... Infatti, l'approccio termodinamico è conveniente quando il numero dei punti o delle particelle coinvolte è talmente elevato che:

- *non è possibile considerare tutte le coordinate dei singoli punti.*

Al di là del fatto che sia poi veramente concepibile misurare e conoscere tutte queste coordinate, anche solo lo spazio per 'scrivere' o 'memorizzarle' diventa rapidamente insostenibile. Ad esempio, in un litro di gas sono presenti più di 10^{22} molecole: immaginiamo per ciascuna di immagazzinare in un computer l'informazione delle tre coordinate spaziali e delle tre componenti di velocità (6 scalari, ciascuno rappresentato con 32 bit). Servirebbero quasi 600 miliardi di terabyte.

- *non si desidera considerare le coordinate dei singoli punti*

Si può anche valutare il fatto che, effettivamente, del comportamento di un certo volume di gas difficilmente ci interessa conoscere la posizione e la velocità di ciascuna molecola che lo compone. Le grandezze di interesse ai fini pratici sono proprio queste coordinate termodinamiche complessive.

Si può ora osservare che tutta la conoscenza della Dinamica si riconduce a tre leggi fondamentali, detti Principi (i principi di Newton), da cui si possono dimostrare tutti le altre leggi, come Teoremi. Chiaramente sono necessarie una serie di definizioni delle varie grandezze in gioco (forze, quantità di moto, energia...), e di relazioni empiriche che descrivano le forze di diversa natura (forza gravitazionale, forza peso, forza elastica... ciascuna con la sua espressione ricavata in modo empirico). Le prove sperimentali che si possono portare alle varie leggi della Meccanica in realtà confermano ulteriormente proprio quei tre Principi, che in quanto principi non si dimostrano matematicamente, ma sono corroborati dalle conferme sperimentali.

Nell'approccio termodinamico, decidendo di non conoscere o non considerare le coordinate dei singoli punti, non possiamo fare affidamento sui principi di Newton anche se sappiamo che, per i punti materiali costituenti il sistema, questi necessariamente varranno. Invece, abbiamo bisogno di altri *principi* generali che saranno i Principi della Termodinamica. Anche questi non saranno dimostrati matematicamente, ma saranno comprovati sperimentalmente. Da essi, con l'ausilio di altre leggi empiriche più particolari, che descrivono le specificità dei diversi sistemi (ad esempio lo stato di un gas), si potranno ricavare altre leggi e altri teoremi in modo matematico. Le validazioni sperimentali di questi ultimi non riproveranno quanto è già provato dalla matematica, ma confermeranno la validità di quei principi.

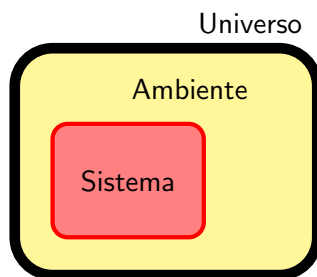


Figura 1: Il *sistema* e l'*ambiente* circostante, con cui il sistema può eventualmente scambiare energia o materia, costituiscono l'*universo termodinamico*.

1.2 Definizioni fondamentali

Termodinamica

La termodinamica è la scienza che studia sistemi macroscopici (*sistemi termodinamici*), descritti tramite coordinate (*coordinate termodinamiche*) che caratterizzano il sistema nel suo complesso.

Sistema, ambiente, universo

Un *sistema termodinamico* è definito come l'insieme di uno o più corpi che si trovano in un volume delimitato da una superficie reale o ideale, eventualmente variabile nel tempo, detta *frontiera*. Si denomina *ambiente* l'insieme degli altri corpi o sistemi esterni al sistema termodinamico, con cui il sistema può eventualmente interagire. L'insieme di *sistema* e *ambiente* è detto *universo* (Fig. 1).

Un sistema si può definire:

- aperto*: se può scambiare materia ed energia con l'ambiente
- chiuso*: se può scambiare energia con l'ambiente, ma non può scambiare materia
- isolato*: se non può scambiare né materia né energia con l'ambiente

Coordinate termodinamiche

Sono le grandezze fisiche macroscopiche utilizzate per descrivere il sistema. Sono suggerite dall'esperienza, direttamente osservabili e misurabili. Non implicano di per sé alcuna ipotesi particolare sulla struttura microscopica della materia, anche se possono essere eventualmente ricondotte a medie o somme di grandezze microscopiche, dato un certo modello microscopico utilizzato.

Queste grandezze possono essere:

- estensive*: se sono di tipo globale e sono additive fra le singole parti del sistema (ad es. il volume: supponendo di dividere il sistema in due parti, il volume totale è la somma dei volumi delle parti)
- intensive*: se hanno carattere locale o puntuale e non sono additive (ad es. la pressione, che si può misurare in ogni punto, e la pressione dell'insieme non è la somma delle pressioni delle parti)

Lo *stato termodinamico* di un sistema è definito dai valori delle sue coordinate termodinamiche. Un sistema termodinamico il cui stato è descritto unicamente da pressione, volume e temperatura (p , V e T) è detto *sistema idrostatico* (vedi anche Tabella 1). I sistemi idrostatici sono tipicamente costituiti da fluidi o da gas con una sola specie chimica. Quando sono presenti più specie chimiche può essere necessario considerare un maggior numero di coordinate.

Stati di equilibrio e interazioni tra sistemi termodinamici

Un sistema si dice in *equilibrio termodinamico* se, ferme restando le condizioni esterne ovvero dell'ambiente circostante, lo stato del sistema è stabile e non varia nel tempo. In altre parole, rimangono ben definite e costanti nel tempo le sue coordinate termodinamiche.

Due sistemi distinti, inizialmente ciascuno nel proprio stato di equilibrio, se messi in condizione di interagire tra loro, possono cambiare il proprio stato e raggiungere un nuovo equilibrio comune. Questo fatto riflette una fondamentale legge della Natura che è il Secondo Principio della Termodinamica, su cui ritorneremo più avanti. Il tipo di interazione tra i due sistemi dipende dalla natura della parete che li divide.

Grandezza	Descrizione	Unità di misura
<i>Volume</i>	È la misura quantitativa della porzione di spazio racchiusa dalla superficie di frontiera.	m^3
<i>Pressione</i>	È la misura della forza esercitata dal sistema sull'unità di superficie.	$\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2$
<i>Temperatura</i>	Corrisponde a una misura quantitativa della sensazione di caldo o freddo. Per la sua definizione operativa si sfrutta una particolare proprietà del sistema detta <i>termometrica</i> , che si assume cioè variare con la temperatura con una determinata relazione funzionale. Per esempio, il volume del mercurio liquido contenuto in un capillare è una proprietà termometrica di cui si può assumere una relazione lineare con la grandezza temperatura.	K

Tabella 1: Coordinate termodinamiche che definiscono lo stato di un sistema idrostatico. Ritorneremo più avanti sulla definizione rigorosa della temperatura.

Una parete *mobile* o *deformabile* permette al sistema di cambiare il suo volume: due sistemi messi in comunicazione da una parete mobile possono raggiungere l'*equilibrio meccanico*. Una parete *diatermica* o *diatermana* consente un'interazione di tipo non meccanico, che porta i due sistemi a raggiungere per definizione l'*equilibrio termico*. Pareti che invece isolano due sistemi dal punto di vista termico sono dette *adiabatiche* o *adiatermane*. Se due sistemi vengono messi in completa comunicazione, possano scambiare materia e possono avvenire in certi casi anche reazioni chimiche. Raggiungeranno allora l'*equilibrio chimico*, definito come una situazione stazionaria in cui la massa, la composizione e la concentrazione delle diverse specie chimiche costituenti non cambiano nel tempo. Si possono considerare anche pareti *pervie* per un certo tipo di specie chimiche e non per altre (membrane semipermeabili). Affinché un sistema sia in equilibrio termodinamico, esso deve essere *insieme* in equilibrio termico, meccanico e chimico.

2 Il Principio Zero e la definizione di temperatura

2.1 Equilibrio termico e temperatura

Nella Sezione 1 abbiamo definito l'equilibrio termico come quella condizione che si raggiunge quando due sistemi vengono messi in contatto tramite una parete diatermica. Abbiamo inoltre osservato che per definire la temperatura di un sistema occorre considerare una caratteristica cosiddetta *termometrica*; la temperatura si definisce operativamente sulla base di questa altra grandezza.

Da queste due sole definizioni non si potrebbe escludere, in linea di principio, che quello che passa attraverso la parete diatermica e che porta all'equilibrio (che più tardi definiremo come *calore*) sia una grandezza fisica diversa per coppie diverse di sistemi. Se così fosse, la temperatura non sarebbe una grandezza molto utile, perché potrebbe essere qualcosa di diverso in ciascun sistema (non intendiamo che abbia un valore diverso, ma proprio che sia una grandezza diversa e non confrontabile con le altre). Occorre quindi procedere con un'ipotesi ulteriore, molto importante, che prende il nome di Principio Zero della Termodinamica, e che può essere verificata sperimentalmente (vedi Figura 2).

Principio Zero della Termodinamica

Due sistemi in equilibrio termico con un terzo sistema sono anche in equilibrio termico tra di loro.

Il Principio Zero afferma la *proprietà transitiva* dell'equilibrio termico. Dando per implicite le proprietà riflessiva (un sistema è in equilibrio termico con se stesso) e simmetrica (se un sistema A è in equilibrio termico con B, allora B è in equilibrio termico con A), ciò significa che l'equilibrio termico è una relazione di equivalenza. Dal punto di vista dell'insiemistica, possiamo allora assumere che la relazione di equivalenza definita dal principio zero della termodinamica divida l'insieme dei vari sistemi termodinamici in classi aventi la stessa temperatura.

Il Principio Zero suggerisce anche un modo con cui possiamo misurare operativamente la temperatura di diversi sistemi termodinamici. Possiamo prendere un sistema campione, di cui è ben nota la proprietà termometrica (diremmo, un *termometro*) e accostarlo al sistema da misurare, portandolo all'equilibrio termico con esso. Tramite il Principio Zero la temperatura diventa una grandezza fisica ben definita con cui possiamo confrontare diversi sistemi termodinamici.

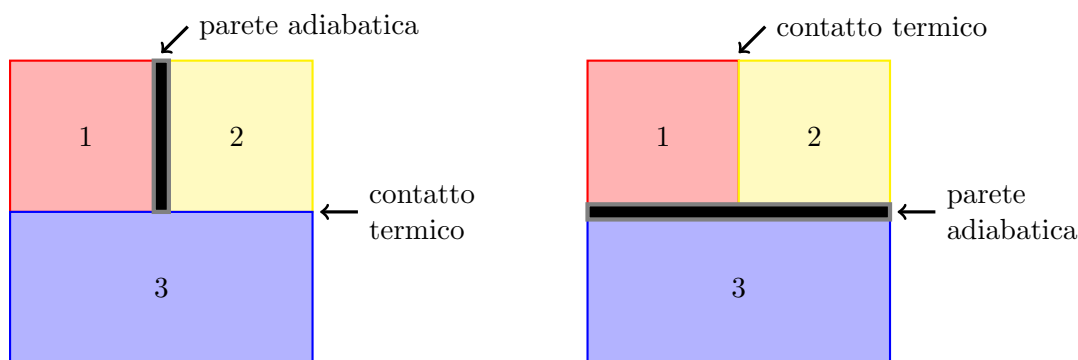


Figura 2: Schema per una possibile verifica sperimentale del Principio Zero della Termodinamica. Due sistemi termodinamici (1 e 2), separati da una parete adiabatica, sono posti in contatto termico con un terzo sistema (3) così da raggiungere l'equilibrio termico con quest'ultimo, ma separatamente. Successivamente si separa il sistema 3 dagli altri due con una parete adiabatica e si toglie la prima parete, portando in contatto termico i sistemi 1 e 2. Si osserva che non c'è nessuna variazione macroscopica dei due sistemi 1 e 2 a seguito di quest'ultima operazione, quindi erano già in equilibrio termico tra di loro. Può essere così verificato sperimentalmente il Principio Zero della Termodinamica.

2.2 Il termometro a liquido

Uno degli strumenti più usati per la misura della temperatura è il *termometro a liquido*. Esso consiste in un bulbo di vetro sormontato da un sottile capillare, riempito in parte da una sostanza liquida a temperatura ambiente, come l'alcool etilico o il mercurio. Riscaldando (o raffreddando) il termometro il volume del fluido cresce (o diminuisce) facendo salire (o abbassare) il livello del liquido nel capillare (vedi anche Riquadro 2-1). La proprietà termometrica di questo sistema è dunque l'altezza del fluido nel capillare; si può misurare la temperatura assumendo una relazione lineare con tale altezza.¹ Se chiamiamo h l'altezza del fluido nel termometro, la temperatura sarà:

$$t = ah + b \quad (2-1)$$

Per definire univocamente questa relazione lineare, ovvero per definire univocamente una *scala di temperatura*, servono due punti di riferimento detti *punti fissi*. In pratica servono due punti a temperatura notevole a cui si assegneranno convenzionalmente due valori numerici. Nella scala Celsius (o centigrada), largamente usata nel quotidiano, si usano come punti fissi il punto di fusione e il punto di ebollizione dell'acqua a pressione atmosferica, a cui si assegnano rispettivamente le temperature di 0° C e 100° C.

La definizione della scala di temperatura tramite un termometro a liquido, effettuata come sopra, va incontro ad alcuni inconvenienti:

- l'intervallo di operatività del termometro è limitato dai punti di fusione ed ebollizione del liquido stesso impiegato nel termometro. Per misurare altre temperature, più calde o più fredde, bisogna fare affidamento a termometri con liquidi diversi. Bisognerà avere cura che i diversi termometri abbiano a coppie intervalli di funzionamento comune, per calibrare le scale degli uni sugli altri.
- si osserva sperimentalmente che il comportamento del termometro dipende grandemente dalla natura del liquido, per cui liquidi diversi possono dare scale diverse.
- le stesse temperature di fusione ed ebollizione dell'acqua, scelte come punti fissi, possono essere difficile da riprodurre con estrema precisione, visto che dipendono anche dalla pressione atmosferica

2.3 Il termometro a gas perfetto

Per una definizione più affidabile di una scala di temperatura si può fare affidamento a un *termometro a gas a volume costante*, costituito da un contenitore indeformabile e sigillato, che contiene una certa quantità di gas. Si osserva sperimentalmente che la pressione aumenta riscaldando il gas e diminuisce raffreddandolo; si può allora definire la temperatura secondo la relazione:

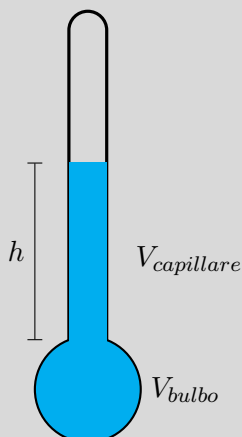
$$T = \frac{p}{p_0} T_0 \quad (2-2)$$

dove T_0 è la temperatura assegnata a un punto di riferimento convenzionale e p_0 è la sua corrispondente pressione. Di fatto, abbiamo qui assunto che la temperatura $T = 0$ corrisponda al caso limite di pressione nulla, ammesso che si possa raggiungerlo. Non potendo esistere pressioni negative, questa scala di temperatura è limitata inferiormente a 0 (*scala termometrica assoluta*).

In questo modo è necessario *un solo punto fisso* per definire la scala di temperatura. Nella pratica si può adottare come unico punto fisso il *punto triplo dell'acqua*, cioè la temperatura di un sistema in cui l'acqua coesiste allo stato di vapore, liquido e solido. Questa condizione avviene per una sola temperatura e per un solo valore possibile di pressione; per questo è riproducibile con precisione e non soffre delle ambiguità menzionate sopra per il termometro a liquido. La scala termometrica Kelvin

¹Stiamo usando il termometro per definire la temperatura, quindi la relazione lineare è *imposta*, non è scoperta a posteriori.

Riquadro 2-1



Assumere una relazione lineare tra la temperatura e l'altezza h del liquido nel capillare del termometro è equivalente ad assumere una relazione lineare tra la temperatura e l'aumento di volume del liquido.

Il liquido nel termometro si distribuisce parte nel bulbo (che è riempito) e parte nel capillare:

$$V_{\text{liquido}} = V_{\text{bulbo}} + V_{\text{capillare}}$$

dove $V_{\text{bulbo}} \gg V_{\text{capillare}}$. Si assuma che per un aumento di temperatura ΔT il volume del liquido cambi di

$$\Delta V_{\text{liquido}} = V_{\text{liquido}} \beta \Delta T$$

Il volume del liquido nel bulbo è fissato, perciò:

$$\Delta V_{\text{liquido}} = \Delta V_{\text{capillare}} = \pi r^2 \Delta h$$

essendo r il raggio del capillare. Ne consegue allora che:

$$\Delta h = \frac{V_{\text{liquido}} \beta}{\pi r^2} \Delta T$$

impiega proprio questo punto fisso e assegna ad esso la temperatura convenzionale $T_0 = 273.16$ K. La scelta di questo valore rende l'ampiezza del grado Celsius uguale a quella del grado Kelvin, anche se le due scale mantengono chiaramente zeri diversi. I valori di temperatura possono essere convertiti da una scala all'altra con la semplice formula:²

$$t_{\text{Celsius}} = T_{\text{Kelvin}} - 273.15 \quad (2-3)$$

Un ulteriore vantaggio del termometro a gas è che utilizzando strumenti contenenti gas diversi si ottengono scale termometriche molto simili, e in particolare tanto più simili quanto più è bassa la pressione del gas di partenza. A bassa pressione tutti i gas tendono a comportarsi allo stesso modo, come sarà approfondito più avanti (cfr. sezione 3.2), e questo comportamento si dice di *gas perfetto*. La temperatura del termometro a gas perfetto (scala di Avogadro) si può definire come:

$$T = \lim_{p_0 \rightarrow 0} \frac{p}{p_0} T_0 \quad (2-4)$$

Definendola come limite, non è necessario che il 'gas perfetto' esista realmente, ma si può effettuare la misura estrapolando i dati ottenuti con gas reali, per pressioni tendenti a zero.

Per concludere, ricordiamo che nel Sistema Internazionale la temperatura è una grandezza fisica fondamentale (assieme a lunghezza, massa e tempo), la cui unità di misura è il Kelvin.

²La temperatura del punto triplo dell'acqua, nella scala Celsius, è 0.01° C.

3 Leggi di stato

3.1 Coordinate termodinamiche indipendenti

Tipicamente le coordinate termodinamiche che descrivono un certo sistema non sono tutte indipendenti, ma sono legate le une alle altre da una qualche legge. Prendendo ad esempio un sistema idrostatico, delle tre coordinate p , V e T solo due sono indipendenti: se si fissa il valore di due di queste, il valore della terza sarà determinato.

Più in generale, per un sistema termodinamico dove sono presenti C specie chimiche diverse in F fasi (la fase è uno stato di aggregazione della materia: solido, liquido, aeriforme, in soluzione) si può verificare che il numero di coordinate termodinamiche indipendenti è pari a:

$$N = C - F + 2 \quad (3-1)$$

È questa la Regola delle Fasi, dimostrata da Willard Gibbs a fine '800. Infatti, un tipico sistema idrostatico è un gas ($F = 1$) composto da una sola specie chimica ($C = 1$) e le coordinate termodinamiche indipendenti sono $N = 1 - 1 + 2 = 2$.

La legge matematica che mette in relazione i valori delle diverse coordinate termodinamiche di un dato sistema è detta **legge di stato** o **equazione di stato**. Essa è sempre determinata in modo sperimentale. Per un sistema idrostatico essa ha la forma:

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

Più in generale, per un sistema a molte coordinate, può essere espressa come un sistema di equazioni. È importante sottolineare che l'equazione di stato si riferisce *unicamente agli stati di equilibrio termodinamico del sistema*. Se il sistema non si trova in uno stato di equilibrio le sue coordinate termodinamiche in generale non sono ben definite. Un sistema può non essere all'equilibrio se sta compiendo una trasformazione ovvero sta passando da uno stato di equilibrio a un altro (cfr. sezione 4).

3.2 Equazione di stato dei gas perfetti

Le leggi termodinamiche riguardanti i gas hanno avuto un'importanza storica fondamentale, legata anche allo sviluppo delle macchine a vapore, e costituiscono una importante applicazione della Termodinamica.

Una prima osservazione sperimentale, già menzionata per quanto riguarda il termometro a gas perfetto, è che tutti i gas tendono a comportarsi allo stesso modo, purché la pressione sia sufficientemente bassa e la temperatura sufficientemente lontana dalla temperatura di liquefazione. Dal punto di vista microscopico, questo fatto può essere spiegato pensando che più la pressione è bassa e il gas lontano dalle condizioni di liquefazione, meno gli atomi o le molecole del gas si troveranno a urtarsi e interagire tra loro. È l'interazione tra le molecole che potrebbe distinguere, infatti, il comportamento di un gas da quello di un altro chimicamente differente. Meno le molecole interagiscono e più il gas si comporta in un modo sempre uguale, detto appunto di **gas perfetto**.

Andremo ora a studiare le leggi che mettono in relazione tra loro le coordinate di un sistema termodinamico costituito da una certa quantità di gas perfetto. Per quanto detto sopra, trattare un gas perfetto equivale a considerare una condizione idealizzata in cui le molecole del gas non interagiscono fra loro e in cui il gas non si liquefa. Questo modello si addice particolarmente alla descrizione dei gas nobili (elio, neon, krypton... noti per la bassa reattività chimica) a temperature e pressioni ordinarie (la temperatura di liquefazione dell'elio, per esempio, è circa 1 K a pressione ambiente). Tuttavia, fintanto che la reattività chimica può essere trascurata, esso può essere un buon modello per tutti i tipi di gas e anche per miscele come l'aria.

Per studiare come le coordinate termodinamiche sono in relazione le une con le altre è conveniente studiare le relazioni a coppie. In pratica, si agisce su una coordinata permettendo solo a un'altra di variare, tenendo fissa la terza.

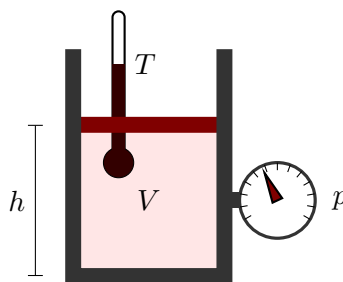


Figura 3: Rappresentazione schematica di uno strumento che può essere usato per studiare le leggi dei gas perfetti. Un cilindro, chiuso da un pistone mobile, è riempito di gas. Un manometro e un termometro sono collegati all'interno del cilindro, per consentire di misurare rispettivamente la pressione p e la temperatura T del gas. Il volume V del gas è calcolabile a partire dall'altezza h del pistone: se il cilindro ha raggio r è semplicemente $V = \pi r^2 h$.

Per studiare la relazione tra p e V con T costante possiamo inserire il gas in un cilindro con un pistone mobile (vedi Figura 3) e mantenerlo a temperatura costante, ad esempio in un bagno d'acqua con ghiaccio fondente. Abbassando e alzando il pistone facciamo variare il volume V ; aspettando che si raggiunga ogni volta l'equilibrio termodinamico, possiamo misurare p per ogni valore di V . Si ricava che p e V sono inversamente proporzionali:

$$p = \text{cost.}/V \quad (\text{se } T \text{ costante}) \quad (3-2)$$

è questa la *legge di Boyle*.

Possiamo quindi prendere lo stesso cilindro, toglierlo dal bagno di ghiaccio fondente e bloccare la corsa del pistone per tenere il volume V costante. Scaldando o raffreddando il cilindro possiamo valutare come varia la pressione p in funzione della temperatura T (consideriamo la temperatura assoluta). Si verifica in questo caso una proporzionalità diretta (*legge di Gay-Lussac*):

$$p = \text{cost.} \cdot T \quad (\text{se } V \text{ costante}) \quad (3-3)$$

In realtà questa legge è implicita nella definizione di temperatura, se si adotta la definizione tramite il termometro a gas perfetto.

Infine, possiamo lasciare il pistone libero di muoversi, eventualmente con un peso noto appoggiato sopra di esso. In questo modo manteniamo costante la pressione p all'interno del cilindro a un valore voluto. Di nuovo scaldiamo e raffreddiamo il cilindro e misuriamo di quanto si alza e si abbassa il pistone, valutando così le variazioni di volume V . Anche in questo caso notiamo una proporzionalità diretta (*legge di Charles*):

$$V = \text{cost.} \cdot T \quad (\text{se } p \text{ costante}) \quad (3-4)$$

Per riunire insieme queste leggi particolari ed ottenere una equazione di stato complessiva possiamo immaginare di prendere un sistema termodinamico inizialmente in uno stato determinato dalla terna (p_0, V_0, T_0) e poi farlo raggiungere un nuovo stato con pressione p e volume V tramite la successione di trasformazioni descritte qui di seguito.

Dapprima facciamo variare il volume da V_0 a V mantenendo costante la pressione. In questa trasformazione, per la legge di Charles, la temperatura passa da T a T^* secondo la relazione:

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T^*}{T_0}$$

Con la seconda trasformazione invece facciamo variare la pressione da p_0 a p , mantenendo costante il volume. La temperatura passerà da T^* (punto di arrivo della trasformazione precedente) a una T finale secondo la legge di Gay-Lussac:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{T}{T^*}$$

Moltiplicando membro a membro le due ultime equazioni scritte:

$$\frac{pV}{p_0V_0} = \frac{T}{T_0} \longrightarrow \frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0}$$

Ora, poiché lo stato del sistema è determinato unicamente dalla terna p, V, T e il procedimento può essere ripetuto per un qualsiasi punto finale è chiaro che pV/T assume un valore costante che dipende solo dal sistema scelto. L'equazione di stato per un gas perfetto è dunque del tipo $\frac{pV}{T} = \text{cost.}$

Per dettagliare ulteriormente il valore della costante $\text{cost.} = \frac{p_0V_0}{T_0}$ possiamo ricordare la *legge di Avogadro* che afferma che “volumi uguali di gas diversi, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, contengono la stessa quantità di materia.” Misurando la quantità di materia in moli (una mole corrisponde a un numero di Avogadro $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ di atomi o molecole), si può scrivere:

$$V_0 = n V_m \quad (3-5)$$

dove V_m è il volume di una mole di gas alla temperatura T_0 e alla pressione p_0 , e n è il numero di moli di gas che costituiscono il sistema. Come detto, V_m non dipende dallo specifico gas, o miscela di gas, preso in esame. Perciò, il termine $\frac{p_0V_m}{T_0}$ assume un valore costante universale, che è detto *costante universale dei gas*, ed è determinabile sperimentalmente. Esso risulta pari a:

$$R = 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} = 0.082 \frac{\text{l atm}}{\text{mol K}}$$

Si può giungere a questo punto alla forma tipicamente impiegata per l'equazione di stato dei gas perfetti:

Equazione di stato dei gas perfetti

$$pV = nRT \quad (3-6)$$

Alternativamente, volendo esprimere la formula in termini di numero di molecole $N = N_A \cdot n$, invece che di moli, possiamo definire la costante di Boltzmann $k_B = R/N_A = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$ e riscrivere:

$$pV = Nk_B T \quad (3-7)$$

Per concludere, notiamo che l'espressione ricavata per l'equazione di stato dei gas perfetti include come casi particolari le tre leggi di Boyle, Charles e Gay-Lussac. Possiamo quindi considerare questa legge complessiva alla stregua di *principio* da cui ricavare le altre come conseguenze.

Si può cogliere qui l'occasione per sottolineare come la Fisica tenda sempre a ridurre al minimo numero le proposizioni da assumere come *principi* o assiomi dal punto di vista logico. Ciò permette di chiarire quali concetti siano veramente fondamentali e quali invece dipendano da altri concetti. In questo caso, il concetto fondamentale è che un gas perfetto ha una certa equazione di stato, provata sperimentalmente, che include tutte le coordinate termodinamiche. Ciò che accade per trasformazioni particolari, cioè a temperatura, volume o pressione costante è naturale considerarlo una specificazione e una conseguenza di questa legge generale.

Riquadro 3-1

Consideriamo un sistema costituito da una miscela di gas diversi, alla temperatura in cui il gas i -esimo è presente in n_i moli. Come già menzionato, se i gas non interagiscono tra di loro, la temperatura è sufficientemente alta e la pressione è sufficientemente bassa, vale la legge (3-6) anche per la miscela, considerando il numero di moli totale n_{tot} . In particolare la pressione della miscela si può scrivere come:

$$p = n_{tot} \frac{kT}{V} = \sum n_i \frac{kT}{V}$$

dove è stata effettuata anche la sostituzione $n_{tot} = \sum n_i$.

È semplice a questo punto notare che ciascun addendo altro non è che la pressione p_i che avrebbe il gas i -esimo se occupasse da solo tutto il volume:

$$p_i = n_i \frac{kT}{V} = \frac{n_i}{n_{tot}} p$$

Tale pressione si denomina **pressione parziale** del gas nella miscela. Si può quindi scrivere la pressione della miscela semplicemente come *somma delle pressioni parziali dei suoi costituenti*:

$$p = \sum p_i \quad (3-8)$$

Questa legge è nota come **legge di Dalton** delle pressioni parziali, dal nome del chimico inglese che la formulò nel 1807.

3.3 Dilatazione termica nei solidi e nei liquidi

Anche un corpo solido o una certa quantità di liquido possono essere descritti nei termini di un sistema termodinamico, le cui coordinate sono legate reciprocamente da una legge di stato determinabile sperimentalmente, diversa ovviamente da quella di un gas perfetto. Per caratterizzarla si può procedere comunque come per il caso dei gas, ovvero facendo variare a coppie le variabili termodinamiche. La dipendenza più notevole (per quanto molto più piccola che nel caso dei gas) è la dipendenza del volume dalla temperatura: un corpo riscaldato tende tipicamente a dilatare il suo volume. Tale dipendenza può essere considerata con buona approssimazione lineare per intervalli di temperatura non troppo grandi:

$$V = V_0 (1 + \beta(T - T_0)) \quad (3-9)$$

dove V_0 è il volume osservato alla temperatura T_0 , e β è caratteristico per la sostanza esaminata ed è detto *coefficiente di dilatazione cubica*. La temperatura può essere qui misurata nella scala assoluta o anche in un'altra scala, come quella Celsius.

Più rigorosamente, il volume V sarà una funzione non lineare di T e l'espressione riportata sopra costituisce lo sviluppo di Taylor arrestato al primo ordine.³ Il coefficiente di dilatazione cubica si può definire più rigorosamente come:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3-10)$$

dove il pedice p precisa che la misura è effettuata a *pressione costante*. Data la non-linearità della funzione, β dipenderà dalla temperatura.

³Se si impiegasse il termometro a liquido per *definire* la temperatura, la legge lineare sarebbe vera *per definizione* per il fluido impiegato come sostanza termometrica (ma *solo* per quella sostanza: per altre si evidenzerebbero comunque delle non-linearità).

Se stiamo considerando un solido, alla variazione del volume corrisponderà una variazione di ciascuna dimensione lineare, secondo una legge anch'essa lineare:

$$l = l_0 (1 + \alpha(T - T_0)) \quad (3-11)$$

dove l_0 è la lunghezza di quella dimensione osservata alla temperatura T_0 e α prende il nome di *coefficiente di dilatazione lineare*. Naturalmente vale per questo coefficiente una definizione simile alla (3-10):

$$\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p \quad (3-12)$$

È facile mostrare (vedi Riquadro 3-2) che, per una data sostanza omogenea, il coefficiente di dilatazione cubica è legato al coefficiente di dilatazione lineare dalla semplice relazione:

$$\beta = 3\alpha \quad (3-13)$$

Per la maggior parte delle sostanze, il coefficiente β è positivo, per ogni temperatura. Una eccezione particolarmente significativa è tuttavia quella dell'acqua, per cui il coefficiente di dilatazione termica è negativo tra 0°C e 3.8°C , diventando positivo per temperature più alte. L'acqua liquida ha dunque una densità massima a circa 3.8°C e diventa meno densa per temperature più alte e più basse. La tendenza anomala continua nella trasformazione da liquido a solido: il ghiaccio è meno denso (ovvero ha volume maggiore) dell'acqua liquida. Questa caratteristica fa sì che, d'inverno, l'acqua dei laghi più fredda e più vicina agli 0°C stia più in superficie, e anche il ghiaccio si formi superficialmente e non sul fondo. Le proprietà isolanti del ghiaccio permettono spesso ai laghi di non ghiacciarsi completamente, mantenendo in vita i pesci che li abitano.

Sostanza	$\beta [10^{-6} \text{K}^{-1}]$
Mercurio	182
Alluminio	69
Cemento	36
Acciaio	33
Vetro	27
Invar	2

Tabella 2: Coefficienti di dilatazione cubica per alcune sostanze, mediati tra le temperature di 0°C e 100°C .

Riquadro 3-2

Possiamo osservare che per un cubo, il volume V è legato alla lunghezza l dello spigolo da $V = l^3$. Allora, derivando ambo i membri rispetto a T (a pressione costante):

$$\frac{\partial V}{\partial T} = 3l^2 \frac{\partial l}{\partial T}$$

da cui, utilizzando la (3-10) e la (3-12):

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{l^3} \cdot 3l^2 \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p = 3 \cdot \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p = 3\alpha$$

Per un solido di un'altra forma, di cui si considera una distanza arbitraria tra due punti l , il volume sarà sempre scrivibile come $V = Cl^3$, dove C è una costante: si possono ripetere analogamente i passaggi precedenti e si giunge ancora alla (3-13).

4 Trasformazioni termodinamiche

4.1 Trasformazioni quasistatiche

Una **trasformazione termodinamica** è un qualsiasi processo che porta un sistema termodinamico da uno stato di equilibrio iniziale i a uno stato di equilibrio finale f . Durante la trasformazione, in generale, il sistema può non essere in equilibrio: in tal caso le coordinate termodinamiche *non* sono definite durante la trasformazione.

Pensiamo ad esempio ad un gas racchiuso in un grande cilindro, che viene scaldato lambendo con una fiamma una parete esterna: durante il processo di riscaldamento il gas più vicino alla parete può essere più caldo di quello più lontano, quindi non è ben definita *una* temperatura del sistema. Il gas comunque si rimescola continuamente con moti convettivi, tendendo ad uniformare la temperatura al suo interno. Se spegniamo la fiamma e attendiamo qualche istante, la temperatura diventerà uniforme e ben definita su tutto il sistema. La stessa osservazione potrebbe essere fatta per quanto riguarda la pressione. È dunque solo all'inizio e alla fine della trasformazione che le coordinate termodinamiche sono propriamente definite.

Si può immaginare che, tanto più una trasformazione avviene lentamente, lasciando il tempo al sistema di riequilibrarsi mentre si trasforma, tanto più anche gli stati intermedi saranno con buona approssimazione stati di equilibrio. Si definisce **quasistatica** una trasformazione che porta un sistema termodinamico da uno stato iniziale a uno stato finale (di equilibrio) *passando attraverso infiniti stati di equilibrio intermedi, infinitamente vicini tra di loro*. Perciò, in ciascun punto di una siffatta trasformazione le coordinate termodinamiche sono ben definite.

È importante anche ricordare che, affinché avvenga una trasformazione termodinamica, è *in qualche modo necessario che il sistema sia squilibrato* rispetto all'ambiente, altrimenti rimarrebbe così com'è e non si trasformerebbe. Il non-equilibrio può nascere da una differenza di pressione (squilibrio meccanico), temperatura (squilibrio termico) o differenze di densità e concentrazioni (squilibrio chimico). Il concetto di trasformazione quasistatica è dunque un concetto limite, per una trasformazione che passa per squilibri successivi al limite infinitamente piccoli. In quanto concetto limite, una trasformazione reale potrà solamente approssimare questa condizione.

Consideriamo ad esempio un cilindro contenente un gas con un pistone mobile, su cui sono appoggiati molti pesetti uguali (vedi Figura 4). Il sistema è inizialmente in una certa condizione di equilibrio, in cui in particolare la pressione interna è equilibrata dai pesi posti sul pistone. Se togliamo un pesetto, diminuendo così la pressione esterna, il gas aumenterà di un poco il suo volume, raggiungendo un nuovo stato di equilibrio in cui la pressione interna bilancia quella esterna. Durante l'espansione, tuttavia, la pressione del gas potrebbe non essere uguale in ogni punto del cilindro: è chiaro che non possiamo definire bene le coordinate termodinamiche del sistema durante la trasformazione. Se però il peso tolto fosse estremamente piccolo (si potrebbe pensare a granelli di sabbia, tolti uno alla volta)

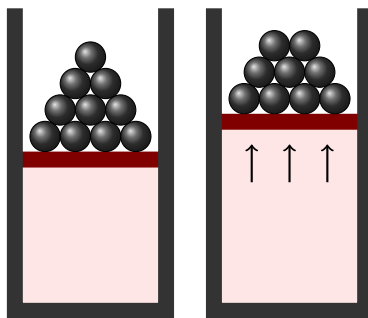


Figura 4: Un cilindro contenente del gas è chiuso da un pistone mobile, su cui sono posti un certo numero di pesi. Togliendo un peso alla volta, il gas si espande e si produce una trasformazione termodinamica tra due stati con un diverso volume. La trasformazione può diventare *quasistatica* nel limite in cui ciascun peso ha una massa infinitamente piccola.

le disuniformità di pressione così come le oscillazioni potrebbero diventare trascurabili. Togliendo (o aggiungendo, per la trasformazione inversa) un pesetto alla volta, e ripetendo molte volte l'operazione, potremmo allora compiere una trasformazione approssimativamente quasistatica tra due punti con pressione o volume anche molto diversi.

4.2 Trasformazioni reversibili e irreversibili

In genere, una trasformazione termodinamica che porta un sistema da uno stato i a uno stato f provocherà una trasformazione anche nell'ambiente circostante. Infatti, come già menzionato, una trasformazione agisce in conseguenza di un disequilibrio tra il sistema in esame e uno o più altri sistemi con cui interagisce (che fa parte, dunque, dell'ambiente) e con cui in seguito alla trasformazione raggiunge un equilibrio comune.

Questa considerazione sta alla base di una importante categorizzazione delle trasformazioni termodinamiche, quella di trasformazioni **reversibili** o **irreversibili**. Il pieno significato di queste espressioni diventerà più chiaro più avanti, studiando le conseguenze del Secondo Principio della Termodinamica, ma possono essere definite fin d'ora come segue:

Trasformazione irreversibile: una trasformazione da i a f tale per cui non è possibile riportare (tramite un'altra trasformazione) il sistema in i e anche l'ambiente nel suo stato iniziale. In pratica rimane sempre una traccia della trasformazione nell'ambiente.

Trasformazione reversibile: una trasformazione da i a f tale per cui è possibile riportare (tramite un'altra trasformazione) sia il sistema sia l'ambiente nello stato originario.

Affinché una trasformazione sia *reversibile* devono sussistere due condizioni:

- La trasformazione deve essere *quasistatica*.
- Non devono agire forze dissipative.

Tutte le trasformazioni reali hanno sempre un certo grado di irreversibilità, se non altro perché gli attriti (forze dissipative) non possono mai essere eliminati del tutto. Gli attriti possono essere attriti meccanici tra varie parti in movimento (ad es. pistone e cilindro), ma anche fenomeni dissipativi interni al sistema. Il concetto di trasformazione reversibile è quindi, di nuovo, un concetto limite che può solo essere avvicinato da trasformazioni reali, con tanto migliore approssimazione quanto più queste sono graduali (quasistatiche) e si svolgono in condizioni di attrito trascurabile. In realtà, i concetti di trasformazione *quasistatica* e *reversibile* sono indispensabili per potere fare delle considerazioni quantitative e analitiche sulle trasformazioni termodinamiche e saranno ampiamente utilizzati nel seguito.

4.3 Rappresentazione grafica e trasformazioni notevoli

Per un sistema idrostatico, due variabili indipendenti (come la pressione p e il volume V) sono sufficienti per caratterizzare univocamente lo stato termodinamico. Lo stato di un sistema idrostatico è perciò spesso rappresentato come un punto in un piano pV (*piano di Clapeyron*).

Per quanto riguarda le trasformazioni, le trasformazioni quasistatiche, che passano attraverso infiniti e successivi stati di equilibrio, possono essere rappresentate nel piano pV come linee continue che congiungono i punti iniziale e finale. Le trasformazioni non quasistatiche invece, a rigore, non possono essere rappresentate fedelmente sul piano pV perché le coordinate termodinamiche non sono definite durante la trasformazione; si usa a volte rappresentarle come linee ondulate o bande che uniscono il punto iniziale e finale (vedi Figura 5).

Alcune trasformazioni termodinamiche particolari acquisiscono un nome specifico:

- trasformazioni isocore:** trasformazioni a volume costante
- trasformazioni isobare:** trasformazioni a pressione costante
- trasformazioni isoterme:** trasformazioni a temperatura costante

Per la loro stessa definizione, le trasformazioni isocore quasistatiche di un qualsiasi sistema termodinamico si rappresentano come un segmento verticale nel piano pV , le trasformazioni isobare con un

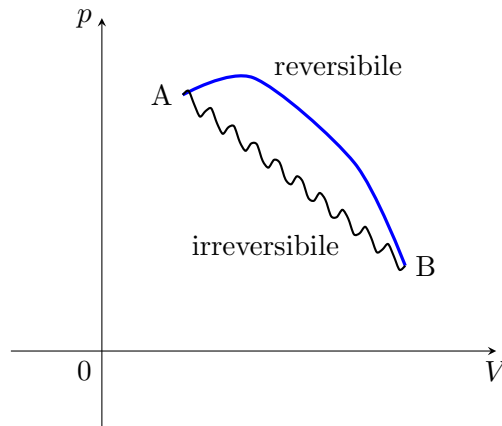


Figura 5: Esempio di rappresentazione sul piano pV di due trasformazioni dallo stato iniziale A allo stato finale B: una reversibile (e perciò quasistatica) rappresentata con una linea continua, e una irreversibile, rappresentata con una linea ondulata.

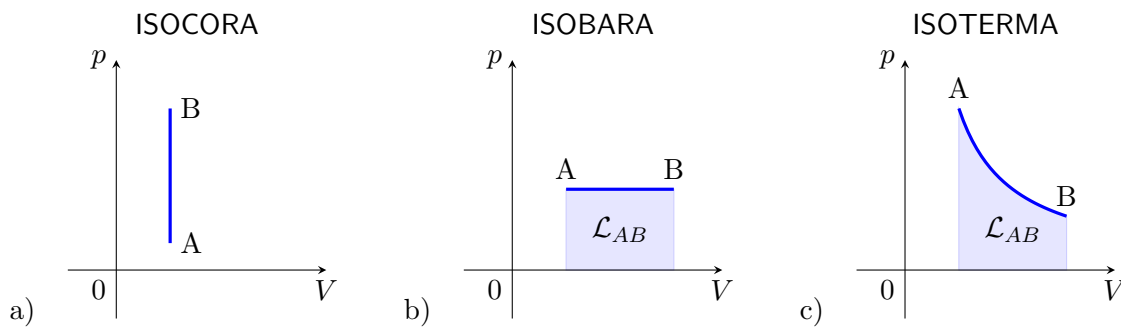


Figura 6: Rappresentazione nel piano di Clapeyron di una trasformazione quasistatica isocora (a), isobara (b) e isoterma di un gas perfetto (c). L'area colorata al di sotto di ciascuna curva indica il lavoro termodinamico \mathcal{L}_{AB} prodotto sull'ambiente dal sistema durante la trasformazione. Le trasformazioni isocore non compiono mai lavoro.

segmento orizzontale. Nel caso di un gas perfetto, in cui a T costante si ha $p \cdot V = \text{cost.}$ (legge di Boyle), le trasformazioni isoterme quasistatiche sono rami di iperbole equilatera, aventi per asintoti gli assi p e V . In Figura 6 sono riportati esempi di grafici di questi tre tipi di trasformazioni.

Infine, si definisce *ciclo termodinamico* una successione di trasformazioni termodinamiche connesse tra loro in cui lo stato finale coincide con lo stato iniziale. Un ciclo di trasformazioni quasistatiche descrive una curva chiusa nel piano pV .

4.4 Lavoro di una trasformazione termodinamica

In Termodinamica ci si concentra sul cosiddetto *lavoro esterno*, cioè il lavoro che il sistema compie sull'ambiente (o viceversa). Un'interazione meccanica tra il sistema e l'ambiente può avvenire solo con uno spostamento della sua *frontiera* ovvero una variazione di volume; in particolare si assume convenzionalmente che il lavoro compiuto dal sistema è positivo quando la variazione di volume del sistema è positiva, ed è negativo quando la variazione di volume del sistema è negativa.

Consideriamo un elemento di superficie dS della frontiera del sistema termodinamico, che durante una trasformazione termodinamica si sposta di un tratto $d\vec{r}$, mentre sulla superficie dS agiscono forze di pressione sia dall'interno sia dall'esterno (Figura 7a). In questo spostamento infinitesimo, applicando il Teorema delle Forze Vive a questo tratto di frontiera, si ha:

$$\delta\mathcal{L}_{tot} = dE_K = 0 \quad (4-1)$$

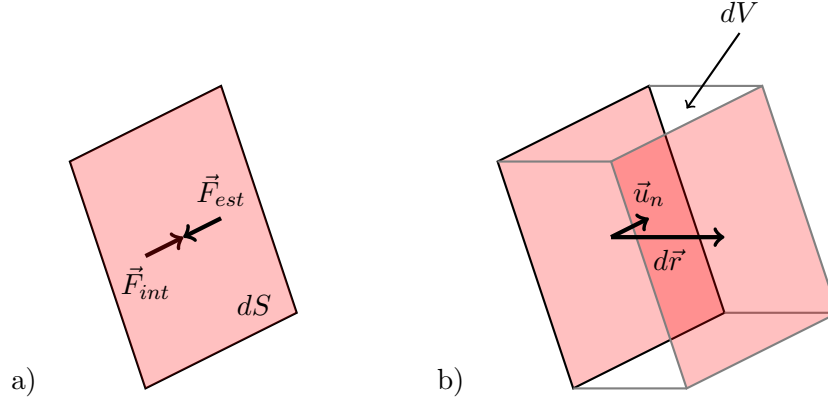


Figura 7: a) Su ciascuna superficie dS infinitesima della frontiera del sistema termodinamico agiscono forze esterne ed interne. b) Uno spostamento della superficie dS di $d\vec{r}$ varia il volume del sistema di una quantità $dV = d\vec{r} \cdot \vec{u}_n dS$, essendo \vec{u}_n il versore normale uscente.

dove $\delta\mathcal{L}_{tot}$ è il lavoro infinitesimo netto fatto da tutte le forze, sia dall'interno che dall'esterno. Infatti, la frontiera, in quanto superficie ideale, non ha massa e la sua energia cinetica rimane costantemente nulla, così come le sue variazioni infinitesime. Considerando separatamente i contributi $\delta\mathcal{L}_{est}$ (svolto dalle forze di pressione esterne) e $\delta\mathcal{L}_{sistema}$ (svolto dal sistema) si ha:

$$\begin{aligned}\delta\mathcal{L}_{tot} &= \delta\mathcal{L}_{est} + \delta\mathcal{L}_{sistema} = 0 \\ \delta\mathcal{L}_{sistema} &= -\delta\mathcal{L}_{est}\end{aligned}\quad (4-2)$$

Poiché in generale, durante una trasformazione termodinamica, le coordinate termodinamiche del sistema, e quindi anche la sua pressione, potrebbero non essere ben definite, si preferisce procedere basandosi solo sulle forze esterne. La forza agente sulla superficie dall'esterno è $d\vec{F}_{est} = -p_{est} dS \vec{u}_n$. Perciò:

$$\delta\mathcal{L}_{est} = d\vec{F}_{est} \cdot d\vec{r} = -p_{est} dS (d\vec{r} \cdot \vec{u}_n) = -p_{est} dV \quad (4-3)$$

dove $dV = dS(d\vec{r} \cdot \vec{u}_n)$ è effettivamente la variazione infinitesima di volume del sistema termodinamico in corrispondenza della superficie dS (Figura 7b). Integrando su tutta la frontiera e su tutta la trasformazione termodinamica si usa scrivere, come definizione generale di lavoro termodinamico:

Lavoro di una trasformazione termodinamica

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_{sistema} = \int_{V_i}^{V_f} p_{est} dV \quad (4-4)$$

dove V_i e V_f sono rispettivamente il volume iniziale e finale del sistema. Si sottolinea che in questo integrale p_{est} è la pressione *esterna*, esercitata dall'ambiente sul sistema, mentre dV è il differenziale del volume *del sistema stesso*. Non è superfluo inoltre ricordare che p_{est} deriva dalla risultante di tutte le forze esterne sull'unità di superficie, che deve includere anche le eventuali forze di attrito.

Si può osservare che, pur rimanendo valida la definizione data, l'integrale potrebbe non essere calcolabile in tutti i casi pratici. Infatti, il valore del volume potrebbe non essere noto durante la trasformazione, o potrebbero non essere note le forze esterne. Possiamo comunque elencare alcuni casi notevoli in cui il calcolo si può svolgere:

- Il sistema si trova immerso in un ambiente a **pressione costante** (come può essere un cilindro pieno di gas, chiuso da un pistone mobile, che si espande contro la pressione atmosferica). In questo caso p_{est} è costante nella trasformazione, allora:

$$\mathcal{L} = \int_{V_i}^{V_f} p_{est} dV = p_{est} \int_{V_i}^{V_f} dV = p_{est} (V_f - V_i)$$

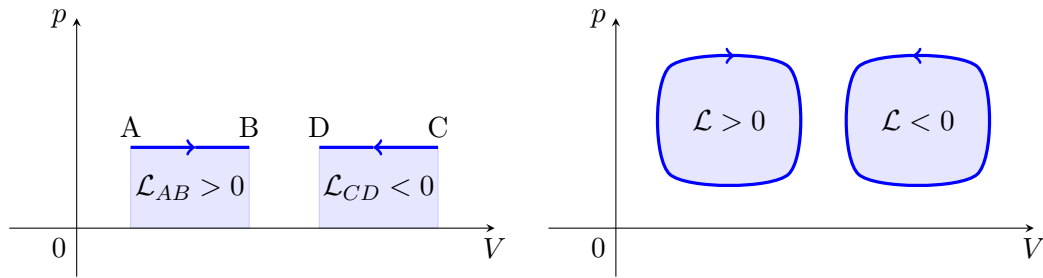


Figura 8: Esempio di trasformazioni (a sinistra) e cicli termodinamici (a destra) orientati in modo differente: a seconda dell'orientazione cambia il segno del lavoro.

- Il sistema si può **espandere liberamente nel vuoto**. In questo caso $p_{est} = 0$ e quindi:

$$\mathcal{L} = 0$$

- La trasformazione termodinamica è **quasistatica**. In questo caso $p_{est} = p$ cioè la pressione esterna è sempre pari (a meno di differenze infinitesime) alla pressione p del sistema, che è ben definita durante la trasformazione. Se è noto come varia il volume durante la trasformazione ed è funzione di stato del sistema, come nel caso di un gas perfetto, si può scrivere la pressione interna in funzione del volume:

$$\mathcal{L} = \int_{V_i}^{V_f} p_{est} dV = \int_{V_i}^{V_f} p dV = \int_{V_i}^{V_f} p(V) dV$$

In un grafico pV il lavoro equivale all'area sottesa alla curva che rappresenta la trasformazione quasistatica (vedi Figura 6), con il segno adeguato: positivo in caso di aumento di volume, negativo viceversa. Nel caso di una trasformazione ciclica, il lavoro corrisponde all'area racchiusa dalla curva che raffigura il ciclo.

Quest'ultima osservazione ci indica anche che il lavoro termodinamico non è funzione di stato, cioè non dipende dai soli stati iniziale e finali (altrimenti per un ciclo sarebbe nullo sempre), e quindi il lavoro elementare non può essere espresso formalmente come differenziale esatto. Infatti non si indica con $d\mathcal{L}$ ma, correttamente, con $\delta\mathcal{L}$.

Se il sistema termodinamico è costituito da un **gas perfetto**, si possono ricavare delle espressioni semplici per il lavoro nel caso di trasformazioni quasistatiche notevoli:

- **Trasformazioni isocore:** $\mathcal{L} = 0$
- **Trasformazioni isobare:** $\mathcal{L} = \int_{V_i}^{V_f} p dV = p \int_{V_i}^{V_f} dV = p(V_f - V_i)$
- **Trasformazioni isoterme:** $\mathcal{L} = \int_{V_i}^{V_f} p dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$

5 Calorimetria e propagazione del calore

5.1 La legge fondamentale della calorimetria

Il concetto di **calore** è legato intuitivamente a qualcosa che deve essere fornito a un corpo per riscaldarlo, cioè per fare aumentare la sua temperatura, o sottratto ad esso per raffreddarlo, cioè per fare diminuire la sua temperatura. È inoltre esperienza comune che non tutti i corpi rispondono allo stesso modo alla stessa sorgente di calore, come può essere una fiamma: alcuni (più grandi e pesanti, o fatti di particolari materiali) accrescono lentamente la propria temperatura, altri (più piccoli e leggeri, o fatti di altri materiali) accrescono più velocemente la propria temperatura.

Come abbiamo già discusso, due corpi a temperatura diversa, messi a contatto tramite una parete diatermica, raggiungono dopo un certo tempo l'equilibrio termico. In pratica, raggiungono una temperatura di equilibrio uguale per entrambi, in generale intermedia rispetto a quelle di partenza. Il corpo inizialmente più caldo cede calore e abbassa la sua temperatura; il corpo più freddo acquista calore e innalza la sua temperatura. Lo studio di questo tipo di fenomeni con esperimenti mirati può essere molto utile per arrivare a una descrizione quantitativa del calore.

Possiamo anzitutto pensare di prendere due corpi, portarli a diverse temperature (T_1 e T_2) e poi metterli in contatto termico, misurando alla fine la temperatura di equilibrio raggiunta T_{eq} . Nello svolgere l'esperimento si avrà cura che i due corpi non scambino calore con altri sistemi, usando opportunamente del materiale isolante con cui costruire pareti adiabatiche (in altre parole, costruendo o impiegando un cosiddetto *calorimetro*). Si avrà inoltre cura di limitare l'esperimento a intervalli di temperatura che non facciano cambiare stato di aggregazione alla materia di partenza, cioè corpi inizialmente solidi, liquidi o gassosi devono rimanere rispettivamente solidi, liquidi o gassosi in tutto il processo. Si osserva allora sperimentalmente che, per diverse scelte delle temperature iniziali, rimane costante il rapporto (Figura 9):

$$\frac{T_1 - T_{eq}}{T_{eq} - T_2} = \text{cost.}$$

Analizzando diverse coppie di corpi, si osserva che questa legge vale sempre, ma cambia il valore della costante. Questo risultato si può spiegare se si ipotizza che il corpo 1 abbia ceduto una quantità di calore $|Q_1| = C_1(T_1 - T_{eq})$ e il corpo 2 ne abbia acquisito la quantità $|Q_2| = |Q_1| = C_2(T_{eq} - T_2)$, dove C_1 e C_2 sono le *capacità termiche* dei due corpi (abbiamo qui assunto $T_1 > T_2$). In tal caso, imponendo che tutto il calore ceduto da 1 sia assorbito da 2, si ottiene facilmente $\frac{T_1 - T_{eq}}{T_{eq} - T_2} = \frac{C_2}{C_1}$ e perciò:

$$T_{eq} = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2} \quad (5-1)$$

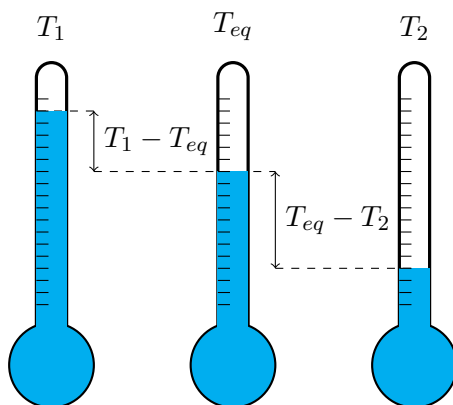


Figura 9: Portando in contatto termico due corpi, alla temperatura iniziale T_1 e T_2 rispettivamente, in modo che raggiungano la temperatura di equilibrio T_{eq} , si osserva che $\frac{T_1 - T_{eq}}{T_{eq} - T_2} = \text{cost.}$

Nel caso in cui $T_2 > T_1$ l'unica differenza è che bisogna cambiare i segni delle differenze di temperatura nelle espressioni di $|Q|$, volendo mantenere il calore una quantità positiva.

In realtà si preferisce dare un segno convenzionale al calore:

$Q > 0$, **calore positivo**: calore entrante nel sistema termodinamico

$Q < 0$, **calore negativo**: calore uscente dal sistema termodinamico.

Il calore scambiato da un corpo specifico si può allora scrivere in generale come:

$$Q = C \Delta T \quad (5-2)$$

dove $\Delta T = T_f - T_i$ riferendosi alle temperature finali (T_f) e iniziali (T_i) del processo di scambio termico del corpo in esame. Nel caso precedente si avrebbe quindi $Q_1 = C_1(T_{eq} - T_1)$ e $Q_2 = C_2(T_{eq} - T_2)$, e la temperatura di equilibrio potrebbe ricavare imponendo

$$Q_1 + Q_2 = 0 \quad (5-3)$$

Con esperimenti più approfonditi, effettuati impiegando corpi fatti dello stesso materiale ma diversa massa m , si può poi verificare che la capacità termica è proporzionale a m :

$$C = c^* m \quad (5-4)$$

dove si può definire c^* *calore specifico*, cioè capacità termica per unità di massa. Si giunge allora a scrivere la cosiddetta *legge fondamentale della calorimetria* nella sua forma più usata:

Legge fondamentale della calorimetria

$$Q = c^* m \Delta T \quad (5-5)$$

La temperatura di equilibrio tra due corpi, inizialmente a temperature T_1 e T_2 e posti in contatto termico, si può ricavare sempre imponendo $Q_1 + Q_2 = 0$ e vale:

$$T_{eq} = \frac{c_1^* m_1 T_1 + c_2^* m_2 T_2}{c_1^* m_1 + c_2^* m_2} \quad (5-6)$$

In realtà, il calore specifico c^* dipende anche dalla temperatura. Più rigorosamente, si dovrebbe definire

$$c^* = \frac{1}{m} \frac{\partial Q}{\partial T} \quad (5-7)$$

e quindi $Q = \int_{T_i}^{T_f} c^*(T) m dT$ (assumendo sempre una trasformazione quasistatica in cui la temperatura sia definita in ogni istante). Tuttavia, per intervalli di temperatura non troppo grandi e se non sono richieste accuratezze troppo elevate, è spesso usata la forma lineare (5-5).

Il calore specifico *dipende inoltre dalle condizioni in cui il trasferimento di calore è effettuato*, ad esempio se il processo avviene a pressione costante, a volume costante, oppure compiendo ancora un'altra trasformazione. Questo aspetto diventerà più chiaro nel seguito, trattando del Primo Principio della Termodinamica.

La legge fondamentale della calorimetria è stata adottata nel passato come definizione operativa del calore come grandezza fisica. Come vedremo meglio nel seguito, oggi questa definizione è superata, anche se naturalmente rimane valida come legge sperimentale per calcolare la quantità necessaria a variare di ΔT la temperatura di un corpo.

Storicamente si è usata come unità di misura del calore la **caloria**, definita come la quantità di calore necessaria per scaldare (a pressione atmosferica) un grammo di acqua distillata da 14.5°C a 15.5°C . Il calore specifico dell'acqua (a pressione costante) assume quindi il valore $c_p = 1 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$. Un multiplo molto usato della caloria è la kilocaloria o grande caloria $1 \text{ kcal} = 1 \text{ Cal} = 1000 \text{ cal}$.

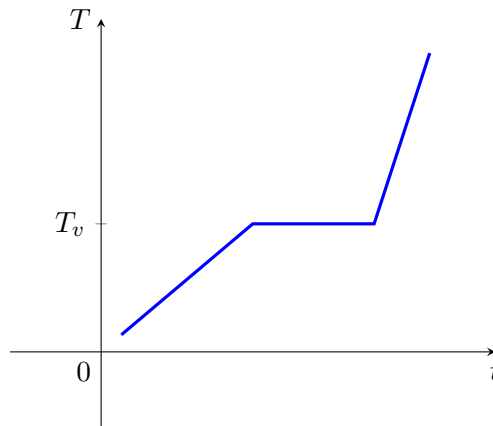


Figura 10: Tipico andamento della temperatura T in funzione del tempo t in un esperimento in cui viene fornita una quantità di calore costante per unità di tempo a una certa massa d'acqua. La temperatura dapprima cresce linearmente, poi, raggiunta la temperatura di ebollizione T_v , si stabilizza su di essa fino alla completa evaporazione del liquido.

5.2 Passaggi di stato

Un ulteriore interessante esperimento, che si potrebbe svolgere anche in una normale cucina, può essere il seguente. Si prende una certa massa m di liquido, ad esempio acqua in una pentola, e si fornisce ad esso una quantità di calore costante per unità di tempo, ad esempio ponendo una fiamma accesa al di sotto, alimentata da un flusso costante di gas metano. Si misura quindi la temperatura dell'acqua con un termometro adeguato, a intervalli di tempo regolari.

Dapprima, si noterà un incremento di temperatura praticamente costante per unità di tempo. Se infatti in un certo intervallo di tempo $\Delta\tau$ viene fornito all'acqua un calore Q , la sua temperatura aumenterà di $\Delta T = Q/mc_p$ (dove c_p è il calore specifico dell'acqua). Quando l'acqua raggiunge la temperatura di ebollizione $T_v = 100^\circ \text{C}$, però, nonostante venga ancora fornito costantemente calore all'acqua, si osserva che la temperatura non aumenta più. Il calore è qui impiegato non più per fare aumentare la temperatura, ma per trasformare l'acqua da liquido a vapore. Se l'acqua fosse contenuta non in una pentola aperta ma in un cilindro chiuso da un pistone mobile per mantenere costante la pressione, si osserverebbe che la temperatura rimane costante fino a che l'acqua non si è completamente trasformata in vapore. Quando nel contenitore è presente solo vapore, allora la temperatura ricomincia ad aumentare, a un tasso dettato dal calore specifico non più dell'acqua liquida, ma del vapore d'acqua a quella pressione e temperatura (vedi Figura 10).

Quanto osservato per l'acqua in ebollizione è in realtà comune a tutti i passaggi di stato di ogni sostanza. Per far compiere a una massa m di una certa sostanza un passaggio di stato è necessario scambiare una quantità di calore pari a:

$$Q = \lambda m \quad (5-8)$$

dove λ è detto **calore latente**. Il calore latente è caratteristico sia della sostanza impiegata sia dello specifico passaggio di stato. Se il passaggio è da solido a liquido o da liquido a gassoso (o da solido a gassoso, nel caso della sublimazione) il calore andrà fornito al sistema; nel passaggio di stato inverso invece la stessa quantità di calore deve essere ceduta dal sistema all'ambiente.

Nel caso dell'acqua il calore latente di fusione è $\lambda_f \simeq 80 \text{ cal/g}$, il calore latente di vaporizzazione è $\lambda_v \simeq 540 \text{ cal/g}$.

5.3 Termostati

È utile introdurre qui il concetto di **termostato** che sarà impiegato più volte nel seguito, soprattutto discutendo i cicli termodinamici⁴. In Termodinamica si denomina *termostato* un sistema con *capacità termica tendente all'infinito*, per cui nonostante gli venga fornito o sottratto calore la sua temperatura non varia. Infatti, in genere, $\Delta T = Q/C$ essendo C la capacità termica; quindi $C \rightarrow \infty$ implica $\Delta T \rightarrow 0$.

Evidentemente, nessun oggetto reale può avere capacità termica infinita e comportarsi come termostato in ogni condizione. Agli effetti pratici è però sufficiente che la capacità termica di un sistema considerato come termostato sia molto maggiore di quella degli altri sistemi in gioco. Per esempio, se si porta in contatto termico un corpo di capacità termica C_1 a temperatura T_1 con un sistema di capacità termica C_0 e temperatura T_0 , è immediato vedere che se $C_0 \gg C_1$:

$$T_{eq} = \frac{C_1 T_1 + C_0 T_0}{C_1 + C_0} = \frac{C_1/C_0 T_1 + T_0}{C_1/C_0 + 1} \simeq T_0$$

Sistemi termodinamici con delle ottime proprietà di termostati, a temperature ben determinate, sono le miscele costituite da due fasi della stessa sostanza, alla temperatura del passaggio di fase. Per esempio, una miscela molto usata è la miscela di ghiaccio e acqua a 0°C (cosiddetto ghiaccio fondente). Esso si comporta come termostato perché, fornendo ad esso del calore, non viene innalzata la sua temperatura ma viene semplicemente sciolto più ghiaccio; se viene sottratto calore si congelerà invece dell'ulteriore acqua senza abbassare la temperatura del sistema. Chiaramente, il sistema funziona in questo modo fintanto che tutto il ghiaccio non si è sciolto o tutta l'acqua non si è solidificata.

5.4 Trasporto del calore

Abbiamo dato per implicito in tutte le precedenti discussioni che il calore possa in qualche modo *propagarsi*. Abbiamo denominato pareti *diatermiche* o *conduttrici* quelle che permettono questa propagazione tra due sistemi in contatto, e pareti *adiabatiche* o *isolanti* quelle che invece la rallentano molto o la arrestano. Il trasporto del calore è in realtà un argomento molto vasto, alla base di molte applicazioni dell'ingegneria; qui ne saranno dati solo brevi cenni.

L'esperienza mostra che il calore può propagarsi essenzialmente in tre modi:

conduzione Il calore si propaga senza movimento macroscopico di materia, diffondendosi all'interno dello stesso corpo o in corpi a contatto l'uno con l'altro. È la modalità di trasporto tipica dei solidi.

convezione È la modalità di trasporto tipica dei fluidi, come i gas o i liquidi, interagenti con pareti solide. C'è movimento macroscopico di materia: il fluido si rimescola continuamente portando fluido più caldo verso le pareti fredde e viceversa.

irraggiamento Il calore è trasportato per mezzo di onde elettromagnetiche.

Abbiamo esperienza quotidiana della *conduzione* del calore quando osserviamo che, per esempio, una posata metallica lasciata con l'estremità appoggiata a una pentola calda, diventa calda anche nel manico. Nella conduzione il calore si propaga nei corpi solidi dai punti a temperatura più alta verso i punti a temperatura più bassa, seguendo un'equazione detta di *diffusione*. In particolare, in ciascun punto il flusso di calore è proporzionale in modulo e opposto in verso al gradiente di temperatura, secondo la *Legge di Fourier*. Nel caso semplice più semplice, rappresentato in Figura 11, in cui una sola dimensione x è rilevante (ad esempio una barretta di metallo riscaldata a un estremo, o una parete

⁴Altri termini che in Termodinamica sono talvolta usati con lo stesso significato di *termostato* sono *sorgente termica* e *serbatoio termico*.

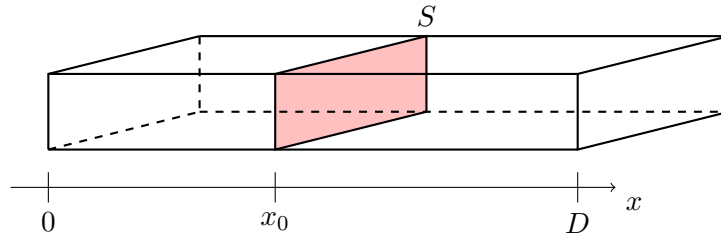


Figura 11: Schema di una barretta di materiale omogeneo di lunghezza D e sezione S uniforme, con un andamento spaziale della temperatura che dipende solo dalla coordinata x . Qui è applicabile in modo semplice la legge di Fourier per la conduzione del calore. Si ricava che il calore che fluisce attraverso qualsiasi sezione S è pari a $\frac{dQ}{d\tau} = -\kappa S \frac{\Delta T}{D}$.

in cui il calore si trasmette da una faccia all'altra), il calore trasmesso nell'unità di tempo $dQ/d\tau$ attraverso la sezione S , in un punto x_0 è dato da:

$$\frac{dQ}{d\tau} = -\kappa S \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=x_0} \quad (5-9)$$

dove κ è la *conducibilità termica*. Integrando opportunamente l'equazione, supponendo la barretta o la parete omogenee, otteniamo:

$$\frac{dQ}{d\tau} = -\kappa S \frac{\Delta T}{D} \quad (5-10)$$

dove D è la lunghezza della barretta o lo spessore della parete, e ΔT è la differenza di temperatura tra gli estremi. Una parete diatermica potrà quindi essere costruita impiegando un materiale con κ elevata o ridotto spessore d ; una parete isolante necessiterà di uno spessore più elevato o κ ridotto.

Nella *convezione*, come già menzionato, il fluido caldo si porta in contatto con le pareti fredde e il fluido più freddo ritorna verso le pareti calde, in un movimento circolare detto, appunto *convettivo*. Tale fluido scambia calore con le pareti per conduzione; tuttavia è il trasporto stesso di massa del fluido a condurre il calore da una parete all'altra. La convezione può essere artificiale, cioè questo moto può essere innescato da ventilatori, oppure può essere naturale, suscitato dalle stesse variazioni di densità del fluido con la temperatura. Infatti, il fluido a contatto con pareti fredde è più denso e tende a scendere verso il basso, per gravità; il fluido a contatto con pareti più calde invece è meno denso e tende a salire verso l'alto. L'acqua che si scalda in una pentola sul fuoco è oggetto di questi moti convettivi: si riesce a riscaldare in modo abbastanza uniforme proprio perchè si rimescola continuamente. Il calore trasferito nell'unità di tempo dai moti convettivi a una parete di superficie S può essere quantificato sperimentalmente da una legge simile a quella della conduzione:

$$\frac{dQ}{d\tau} = hS(T - T_\infty) \quad (5-11)$$

dove T è la temperatura della parete, T_∞ la temperatura del fluido a grande distanza da essa, h è detto *coefficiente liminare* e dipende da numerosi fattori (convezione naturale o forzata, natura del fluido, geometria e natura della parete...).

L'*irraggiamento* è il meccanismo che permette al calore generato dal Sole di raggiungere anche la Terra. Onde elettromagnetiche (in molta parte non visibili, come i raggi infrarossi) viaggiano anche attraverso il vuoto alla velocità della luce e, quando vengono assorbite da un corpo che incontrano sul loro percorso, lo riscaldano. Tutti i corpi in realtà irraggiano onde elettromagnetiche, a seconda della loro temperatura, emettendo una potenza (calore emesso nell'unità di tempo) data dalla *Legge di Stefan-Boltzmann*:

$$\frac{dQ}{d\tau} = \varepsilon \sigma S T^4 \quad (5-12)$$

dove S è la superficie emittente, T la sua temperatura, $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$ è una costante universale (costante di Stefan-Boltzmann), ε una costante che dipende dalle caratteristiche della superficie.

Se un corpo è immerso nell'atmosfera terrestre o è a contatto con altri corpi il meccanismo di trasferimento di calore per irraggiamento è presente insieme agli altri meccanismi di conduzione e convezione. Data la proporzionalità a T^4 il calore emesso per irraggiamento sarà in genere significativo solo per corpi con temperature molto alte. Di fatto, è il meccanismo di funzionamento dei cosiddetti pannelli a infrarossi: un filamento è portato a una temperatura molto alta e il calore emesso da questo, sotto forma di radiazione, è riflesso nella direzione voluta da una parete riflettente. Stufette a infrarossi sono impiegate ad esempio all'esterno di bar o locali nelle stagioni più fredde. I clienti che vi sostano sotto da una parte disperdono calore, per il contatto con l'aria fredda invernale, ma dall'altra ricevono a distanza il calore irraggiato da questi apparecchi, così da raggiungere comunque una condizione abbastanza confortevole.

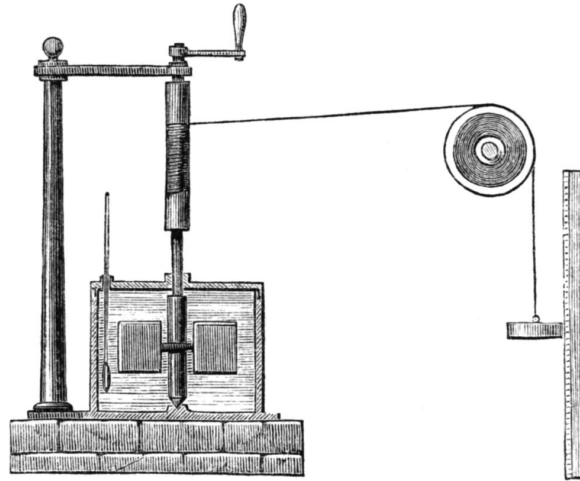


Figura 12: Schema concettuale dell'apparato sperimentale impiegato da Joule, così come riportato dall'*Harper's New Monthly Magazine* 231 (1869).

6 Il Primo Principio della Termodinamica

6.1 La natura del calore e l'esperimento di Joule

Nel passato, si pensava che il calore fosse essenzialmente un fluido (il *calorico*), che poteva fluire da un corpo all'altro, e si conservava come quantità totale negli scambi termici. Le osservazioni sperimentali sulla calorimetria presentate nella Sezione 5.1 sembravano particolarmente calzanti con questa spiegazione. La concentrazione del fluido in un corpo dava l'equivalente della temperatura, e la capacità termica era una specie di volume disponibile per questo fluido all'interno del corpo. Tuttavia c'erano un certo numero di fatti sperimentali incontrovertibili che appariva difficile spiegare in questo modo. In particolare, era difficile spiegare da cosa nascesse il riscaldamento dei corpi dovuto all'attrito. Benjamin Thomson⁵ nel 1798 osservò che il forte attrito che si produceva nella lavorazione (foratura e alesaggio) di una canna di cannone generava una quantità di calore che sembrava inesauribile, e il solo calore immagazzinato nei trucioli (assai piccoli e leggeri) arrivava a fare bollire una certa quantità d'acqua. Dove era dunque immagazzinato questo presunto fluido calorico, prima della lavorazione? Thomson concluse che il calore non dovesse essere un'entità fisica a sé stante, ma qualcosa di legato al moto, qualcosa di legato alle grandezze meccaniche.

L'esperimento storicamente più importante per una più moderna comprensione della natura del calore fu quello di James Prescott Joule.⁶ Un mulinello a palette è posto in un contenitore pieno d'acqua; il contenitore ha pareti adiabatiche e il mulinello è collegato con dei fili a dei pesi di massa nota (vedi Figura 12). Le masse sono fatte cadere per una altezza determinata e mettono in rotazione il mulinello. L'attrito tra l'acqua e il mulinello riscalda l'acqua. Misurando con precisione il lavoro delle forze dissipative di attrito con l'acqua durante la caduta, così come l'incremento di temperatura provocato nell'acqua, Joule osservò in diversi esperimenti che la quantità di lavoro necessario a provocare un dato incremento di temperatura era sempre lo stesso. In particolare, per fornire l'equivalente di 1 cal erano necessari sempre 4.16 J di lavoro meccanico.⁷

Esperimenti svolti successivamente confermarono ampiamente il risultato di Joule: in diverse trasformazioni adiabatiche (nell'esperienza di Joule il sistema non riceve calore dall'esterno né ne cede), il

⁵Benjamin Thomson, Count of Rumford, "An inquiry concerning the source of the heat which is excited by friction," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 88, 80–102 (1798).

⁶James Prescott Joule, "On the mechanical equivalent of heat," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 140, 61–82 (1850).

⁷Ai tempi di Joule, naturalmente l'energia e il lavoro non erano ancora misurati con l'unità di misura che porta il suo nome. Quello riportato è il valore in Joule (unità di misura) di 778 piedi per libbra di forza, ottenuto da Joule (scienziato).

lavoro termodinamico corrispondente ad ottenere un certo innalzamento di temperatura è sempre lo stesso. L'equivalenza tra Joule e caloria è oggi determinata con maggiore precisione essere:

$$1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$$

L'innalzamento di temperatura è l'indicatore di un cambiamento di stato termodinamico. Anzi, nel caso di un sistema idrostatico a pressione costante, come quello usato da Joule (acqua a pressione atmosferica), la temperatura è l'unica coordinata indipendente che rimane da fissare, e determina univocamente lo stato termodinamico. Rifrasando e generalizzando un poco quanto detto sopra si potrebbe quindi ipotizzare che *in una qualsiasi trasformazione adiabatica il lavoro meccanico per portare il sistema termodinamico da uno stesso stato iniziale a uno stesso stato finale non dipenda dalla trasformazione*. Ciò consentirebbe di esprimere il lavoro come funzione univoca degli stati iniziale e finale, cioè in quello che in meccanica si direbbe *energia potenziale*.

D'altra parte, un sistema in un dato stato termodinamico è necessariamente portatore di una certa energia (cioè capacità di compiere lavoro) *interna*. Basti pensare al lavoro che il sistema può compiere se lasciato espandere contro un pistone su cui si ha una pressione esterna inferiore rispetto a quella del sistema stesso. Si può ipotizzare che il lavoro adiabatico degli esperimenti descritti, per un principio di conservazione dell'energia analogo a quello che si utilizza in Meccanica, si converta interamente in un'energia interna, che è un'energia potenziale ed è funzione delle coordinate termodinamiche.

$$\mathcal{L}_{ad} = -\Delta U = U_i - U_f$$

Si noti che nell'esperimento di Joule il lavoro è svolto dalla forza peso *sul* sistema termodinamico. Per le convenzioni assunte riguardo al segno del lavoro termodinamico (Sezione 4.4), esso è negativo e produce un innalzamento dell'energia interna.

Non bisogna poi dimenticare che possono esistere altri casi. Ad esempio, se viene fornito al sistema solamente calore Q , senza dare la possibilità al sistema di compiere lavoro (riscaldamento isocoro), è ragionevole che questo calore si converta interamente in energia interna $Q|_{isocoro} = \Delta U$. Ancora, in altre trasformazioni c'è la possibilità che parte del calore sia convertito in lavoro (lavoro non adiabatico), così come nel caso in cui, scaldando un solido o un liquido, questo si dilata (Sezione 3.3):

$$Q = \Delta U + \mathcal{L}_{non \text{ ad.}}$$

6.2 Enunciazione del Primo Principio

Le osservazioni e le ipotesi discusse nella sezione precedente circa l'equivalenza tra calore e lavoro, e le proprietà dell'energia interna, vengono oggi condensate e allo stesso tempo generalizzate in un'unica espressione assunta come Principio, di cui si hanno innumerevoli conferme sperimentali:

Primo Principio della Termodinamica

Per ogni sistema termodinamico che svolge una trasformazione arbitraria tra uno stato iniziale i e uno stato finale f vale:

$$\Delta U = Q - \mathcal{L}$$

dove Q è il calore fornito al sistema, \mathcal{L} è il lavoro svolto dal sistema, $\Delta U = U_f - U_i$ è la variazione della sua energia interna.

Una sintesi grafica della legge è data in Figura 13. Questa legge vale per ogni trasformazione termodinamica e presenta diversi aspetti di fondamentale importanza:

- Dal punto di vista fisico, il Primo Principio della Termodinamica sancisce **la conservazione dell'energia**; in particolare, estende questo principio di conservazione già visto nello studio della Meccanica anche ai casi in cui sono presenti forze non conservative. Il lavoro delle forze dissipative si trasforma infatti in calore, che può essere emesso dal sistema o tradursi in incremento di energia interna.

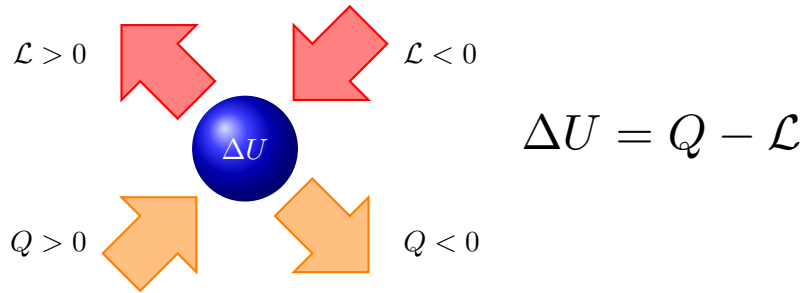


Figura 13: Schema concettuale delle quantità coinvolte nel Primo Principio della Termodinamica, con i loro segni convenzionali. Il lavoro \mathcal{L} svolto dal sistema sull'ambiente è positivo, il lavoro svolto dall'ambiente sul sistema è negativo. Al contrario, il calore Q ceduto dal sistema all'ambiente è negativo, il calore assorbito dal sistema è positivo. Il bilancio netto dell'energia (calore e lavoro) scambiata dal sistema, va a modificare la sua energia interna (ΔU).

- Il bilancio tra le varie quantità permette e regola la **trasformazione di calore in lavoro e viceversa**, seppur con i limiti che saranno sanciti successivamente dal Secondo Principio.
- L'espressione del Primo Principio è usata come **definizione operativa della variazione di energia interna** tra lo stato finale f e lo stato iniziale i , considerando il caso $Q = 0$. L'energia interna si può definire come il **lavoro adiabatico** necessario per portare il sistema da uno stato all'altro, cambiato di segno. Il lavoro infatti è già stato ben definito in precedenza (vedi Sezione 4.4).

$$\Delta U = U_f - U_i = -\mathcal{L}_{ad}$$

- L'espressione del Primo Principio è oggi usata come **definizione operativa del calore** al posto della legge fondamentale della calorimetria.

$$Q = \mathcal{L} + \Delta U = \mathcal{L} - \mathcal{L}_{ad}$$

Il calore Q scambiato in una certa trasformazione si definisce come il **lavoro in eccesso** impiegato in quella trasformazione, rispetto al lavoro necessario a portare il sistema dallo stato i allo stesso stato f lungo una trasformazione adiabatica. Il calore è quindi intrinsecamente una grandezza omogenea al lavoro e all'energia e ha come sua unità di misura propria il Joule.

Questa definizione di calore può sembrare inutilmente più complicata rispetto a quella che si darebbe dalla Legge della Calorimetria. Ha però il vantaggio di ridurre al minimo i concetti ritenuti *fondamentali*: qui l'unico concetto fondamentale è il *lavoro termodinamico* $\mathcal{L} = \int p_{est} dV$. Calore ed energia interna sono derivati da questo concetto.

Un caso di particolare interesse nell'utilizzo del Primo Principio è quello dei *cicli termodinamici*. In un ciclo il punto iniziale coincide con il punto finale, quindi $\Delta U = 0$. Ne consegue che in questo caso:

$$Q = \mathcal{L}$$

Il calore netto scambiato complessivamente da un ciclo termico è uguale al lavoro svolto, e graficamente pari all'area della curva chiusa dal ciclo sul piano pV . Se $Q = \mathcal{L} > 0$ si tratta di un *ciclo termico*, cioè un ciclo che trasforma calore in lavoro. Se $Q = \mathcal{L} < 0$ si tratta invece di un *ciclo frigorifero* che impiega del lavoro esterno per trasferire calore. Bisogna in ogni caso fare attenzione: quanto detto qui si riferisce al calore o al lavoro *netti* del ciclo, cioè alla somma algebrica di tutti i contributi di calore o di lavoro scambiato lungo le varie trasformazioni termodinamiche che lo compongono. Le trasformazioni, prese singolarmente, non hanno vincoli particolari.

6.3 Forme differenziali

Nel caso di *trasformazioni quasistatiche* il Primo Principio può essere scritto anche in forma differenziale:

$$dU = \delta Q - \delta \mathcal{L} \quad (6-1)$$

Si noti l'uso del simbolo δ per i differenziali del calore e del lavoro, ad indicare che non sono differenziali esatti, ovvero dipendono dalla trasformazione. Il differenziale dell'energia dU è invece un differenziale esatto, in quanto U è funzione di stato.

Sempre per l'ipotesi di trasformazione quasistatica, il differenziale del lavoro è semplicemente $\delta \mathcal{L} = p dV$ dove p è la pressione del sistema. Il differenziale dell'energia può essere sviluppato in funzione dei differenziali di coordinate termodinamiche indipendenti; per un *sistema idrostatico* si possono scegliere due delle tre coordinate p, V, T .

Ad esempio, scegliendo di sviluppare in termini di V e p :

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_V dp + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_p dV$$

da cui:

$$\delta Q = \left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_V dp + \left[p + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_p \right] dV \quad (6-2)$$

Allo stesso modo si può procedere per la coppia (V, T) :

$$\delta Q = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left[p + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \right] dV \quad (6-3)$$

Nel caso (p, T) sarà necessario anche sviluppare dV nell'espressione del lavoro come $dV = \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T dp + \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dT$, giungendo infine a:

$$\delta Q = \left[\left. \frac{\partial U}{\partial p} \right|_T + p \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \right] dp + \left[\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right] dT \quad (6-4)$$

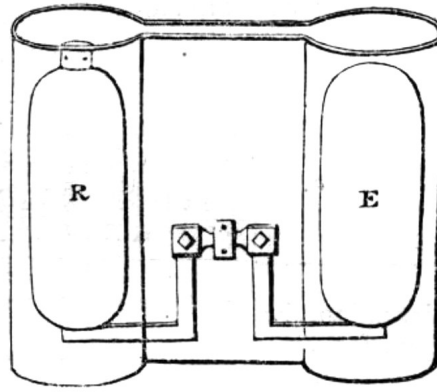


Figura 14: Rappresentazione dell'apparato impiegato da Joule nei suoi esperimenti sul calore scambiato dai gas durante processi di espansione e compressione. Due recipienti di rame di uguale capacità, E ed R, sono connessi da un tubicino dotato di una valvola, che può mettere in comunicazione i due recipienti. I recipienti, in rame (materiale ad elevata conduttività termica), sono posti in un ulteriore contenitore adiabatico, immersi in acqua. Il gas contenuto nei recipienti si porta quindi facilmente in equilibrio termico con l'acqua. Se, nelle trasformazioni che compie, il gas assorbe o emette calore, ciò si potrà registrare in un decremento o un incremento della temperatura dell'acqua.

7 Proprietà dei gas perfetti

7.1 Energia interna di un gas perfetto

Sfruttando il Primo Principio della Termodinamica, assieme ad altre osservazioni sperimentali, è possibile ricavare alcune interessanti proprietà dei gas perfetti. Anzitutto, è possibile studiare la dipendenza dell'**energia interna** del gas dalle coordinate termodinamiche. Un esperimento particolarmente significativo a questo proposito fu quello svolto nel 1844, sempre da Joule, nell'ambito dei suoi studi sulla natura del calore,⁸ il cui apparato sperimentale è illustrato in Figura 14.

Due recipienti uguali sono connessi da un tubicino, con una valvola che può essere aperta o chiusa. I recipienti, costruiti in rame, ovvero un materiale ottimo conduttore del calore, si trovano immersi in acqua, a sua volta contenuta in un vaso adiabatico. In questo modo, eventuali variazioni di temperatura del gas si vanno a ripercuotere immediatamente in variazioni misurabili della temperatura dell'acqua. Joule riempì di aria a una certa pressione il primo recipiente e praticò il vuoto nell'altro; li collegò quindi come in figura tenendo la valvola chiusa. Il sistema si assesta così in un primo stato di equilibrio termodinamico. Successivamente, Joule aprì la valvola: il gas si espande anche nell'altro recipiente, compiendo una trasformazione (irreversibile) verso un nuovo stato di equilibrio. Joule osservò che in questo processo la temperatura dell'acqua in cui i recipienti erano immersi non era variata.

È importante sottolineare che in questo processo di espansione il gas *non ha compiuto lavoro*. Infatti, dilatandosi dal primo recipiente verso il secondo, il gas non deve muovere alcun pistone o alcun diaframma su cui sia esercitata una pressione esterna, ma si espande *liberamente*. Se la pressione esterna è nulla, il lavoro è nullo *per definizione*. Inoltre, non essendosi osservato un cambiamento di temperatura dell'acqua, *non è stato scambiato calore e non è variata la temperatura del gas*.

Ci troviamo quindi di fronte a un processo in cui:

- non è stato scambiato calore (*trasformazione adiabatica*): $Q = 0$
- non si è esercitato lavoro, né dall'ambiente sul sistema né dal sistema sull'ambiente: $\mathcal{L} = 0$
- non è variata la temperatura del sistema: $\Delta T = 0$

⁸James Prescott Joule, "On the changes of temperature produced by the rarefaction and condensation of air," Philosophical Transactions of the Royal Society of London 140, 61–82 (1850).

Dal Primo Principio della Termodinamica, si ricava immediatamente che *non può essere variata* nemmeno l'energia interna del sistema:

$$\Delta U = Q - \mathcal{L} = 0 \quad (7-1)$$

Il sistema in esame è un tipico sistema idrostatico, che ha due coordinate termodinamiche indipendenti. Quindi, l'energia interna (e la sua variazione) si può scrivere, ad esempio, come funzione delle sole V e T .

$$\Delta U = f(V, T) \quad (7-2)$$

Nella trasformazione osservata è chiaramente variato V (è raddoppiato!), ma U è rimasta costante. Ne consegue che $\Delta U = f(T)$: l'energia interna di questo sistema è **funzione della sola temperatura**.

$$U = U(T) \quad (7-3)$$

L'esperimento di Joule è stato ripetuto poi più accuratamente e con gas diversi. Facendo misure più precise si nota che una minima variazione di temperatura può essere presente, ma che questa variazione tende ad annullarsi assolutamente, tanto più la pressione del gas è bassa e indifferentemente per ogni tipo di gas. In pratica, la legge enunciata sopra è un altro comportamento limite dei gas, valida quando diventano trascurabili le interazioni tra le molecole che li compongono. Più correttamente, si può dire che è una proprietà dei *gas perfetti*. Anzi, questa stessa proprietà, assieme all'equazione di stato, può essere usata proprio per *definire* i gas perfetti.

Relazioni costitutive dei gas perfetti

$$pV = nRT \quad U = U(T)$$

La **variazione di energia interna** di un gas perfetto può essere poi dettagliata ulteriormente ricordando che in una trasformazione isocora (a volume costante), essendo nullo il lavoro, essa è uguale al calore scambiato:

$$\Delta U = nc_V \Delta T \quad (7-4)$$

dove c_V è il calore molare a volume costante⁹ e n è il numero di moli di gas. Si noti che, essendo U funzione di stato, la sua variazione dipende solo dallo stato iniziale e finale: la relazione (7-4) rimane valida per ogni trasformazione, anche se è stata ricavata pensando a una trasformazione isocora.

La relazione (7-3) ci indica che c_V può dipendere al più solo da T , per un gas ideale fissato. In realtà, si verifica sperimentalmente che c_V è praticamente costante con la temperatura (almeno per temperature distanti dalla temperatura di liquefazione) e dipende solo dalla natura del gas. Sono riportate in Tabella 3 alcune espressioni analitiche che approssimano molto bene i valori del calore molare per i gas monoatomici e biatomici, dove infatti T non compare; queste espressioni sono ricavabili teoricamente a partire da un semplice modello microscopico (cfr. Appendice C).

Una ulteriore conseguenza della (7-3) è che in una *trasformazione isoterma* di un gas perfetto l'energia interna non cambia, ovvero $Q = \mathcal{L}$.

7.2 La relazione di Mayer

Ricaviamo ora una espressione molto semplice che lega il calore molare a volume costante con il calore molare a pressione costante per il caso dei *gas perfetti*.

Utilizzando l'espressione (7-4) per ΔU nel caso di differenze infinitesime:

$$dU = nc_V dT \quad (7-6)$$

⁹Nel caso dei gas, anziché il calore specifico c^* (capacità termica per unità di massa) si preferisce utilizzare il **calore molare**, capacità termica per mole di sostanza:

$$c = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT} \quad (7-5)$$

Tra le due grandezze vale la relazione $c = c^* m_m$ essendo m_m la massa molare.

Calori molari dei gas ideali			
Tipo di gas	c_V	c_p	γ
monoatomico (ad es. neon Ne)	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{5}{3}$
biatomico (ad es. idrogeno H ₂)	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$	$\frac{7}{5}$

Tabella 3: Valori dei calori molari a volume costante (c_V) e pressione costante (c_p) così come calcolabili dalla Teoria Cinetica dei Gas Perfetti (vedi Appendice C). È riportato anche il valore del rapporto $\gamma = c_p/c_V$.

si può riscrivere la forma differenziale del Primo Principio come:

$$\delta Q = dU + pdV = nc_V dT + pdV \quad (7-7)$$

Il calore molare lungo una trasformazione α diversa da quella a volume costante può allora essere scritto come:

$$c_\alpha = \frac{1}{n} \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_\alpha = c_V + \frac{p}{n} \left. \frac{dV}{dT} \right|_\alpha \quad (7-8)$$

Nel caso particolare di una trasformazione a *pressione costante*, sfruttando l'equazione di stato dei gas perfetti:

$$V = \frac{nRT}{p} \rightarrow \left. \frac{dV}{dT} \right|_p = \frac{nR}{p} \quad (7-9)$$

Sostituendo quest'ultima espressione nella (7-8) si ottiene la relazione:

$$\boxed{c_p = c_V + R} \quad (7-10)$$

detta **relazione di Mayer**. Chiaramente, essa comporta in ogni caso $c_p > c_V$.

7.3 Trasformazioni adiabatiche di gas perfetti

Sempre sfruttando il Primo Principio, cerchiamo una espressione che legghi tra loro le coordinate termodinamiche di un gas perfetto durante una **trasformazione adiabatica quasistatica**. Imponiamo anzitutto che il calore scambiato sia nullo all'interno dell'espressione differenziale (7-7), ricavata prima:

$$0 = nc_V dT + pdV \quad (7-11)$$

In questa espressione compaiono tutte e tre le coordinate termodinamiche p , V e T , ma come noto solo due sono indipendenti. Per ottenere un'espressione che contenga solo due coordinate occorre applicare di nuovo l'Equazione di Stato dei gas perfetti. Scegliamo per esempio T e V come coppia di coordinate; sostituendo $p = nRT/V$ si ottiene:

$$0 = nc_V dT + nRT \frac{dV}{V} \quad (7-12)$$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{c_V} \frac{dV}{V} \quad (7-13)$$

dove è stato semplificato n . A questo punto, si può integrare tra uno stato iniziale (V_0, T_0) e uno stato finale (V, T):

$$\int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = -\int_{V_0}^V \frac{R}{c_V} \frac{dV}{V} \quad (7-14)$$

$$\ln \frac{T}{T_0} = -\frac{R}{c_V} \ln \frac{V}{V_0} \quad (7-15)$$

Applicando le proprietà dei logaritmi è immediato ricavare che:

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{R}{c_V}} \quad (7-16)$$

da cui si conclude che in una tale trasformazione:

$$TV^{\frac{R}{c_V}} = T_0 V_0^{\frac{R}{c_V}} = \text{cost.} \quad (7-17)$$

È possibile anche ricondursi ad espressioni che coinvolgano le altre coppie di variabili termodinamiche, sempre applicando in modo appropriato l'Equazione di Stato. Per esempio, sostituendo $T = \frac{pV}{nR}$ nella (7-17) si ha:

$$\frac{pV}{nR} V^{\frac{R}{c_V}} = \frac{p_0 V_0}{nR} V_0^{\frac{R}{c_V}} \quad (7-18)$$

$$pV^{1+\frac{R}{c_V}} = p_0 V_0^{1+\frac{R}{c_V}} = \text{cost.} \quad (7-19)$$

Sostituendo invece, sempre nella (7-17), l'espressione $V = \frac{nRT}{p}$, si ottiene:

$$T \left(\frac{nRT}{p} \right)^{\frac{R}{c_V}} = T_0 \left(\frac{nRT_0}{p_0} \right)^{\frac{R}{c_V}} \quad (7-20)$$

$$T^{1+\frac{R}{c_V}} p^{-\frac{R}{c_V}} = T_0^{1+\frac{R}{c_V}} p_0^{-\frac{R}{c_V}} = \text{cost.} \quad (7-21)$$

Si usa in genere scrivere queste formule sostituendo $\gamma = \frac{c_p}{c_V}$, che nel caso di un gas perfetto (per la relazione di Mayer) vale $\gamma = \frac{c_V + R}{c_V} = 1 + \frac{R}{c_V}$. Perciò, le espressioni (7-17), (7-19) e (7-21) si ricordano solitamente come (**equazione di Poisson**):

$$TV^{\gamma-1} = \text{cost.} \quad pV^\gamma = \text{cost.} \quad Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{cost.} \quad (7-22)$$

Il *lavoro* di una trasformazione adiabatica di un gas perfetto può essere calcolato partendo dal Primo Principio. Poiché $Q = 0$ consegue che $\mathcal{L} = -\Delta U$:

$$\mathcal{L} = -\Delta U = -nc_V \Delta T = nc_V (T_i - T_f) \quad (7-23)$$

dove i pedici i ed f indicano rispettivamente lo stato finale e iniziale della trasformazione. Se non sono note le temperature, ma i valori di pressione e volume, sempre applicando l'Equazione di Stato si può ricavare anche la seguente:

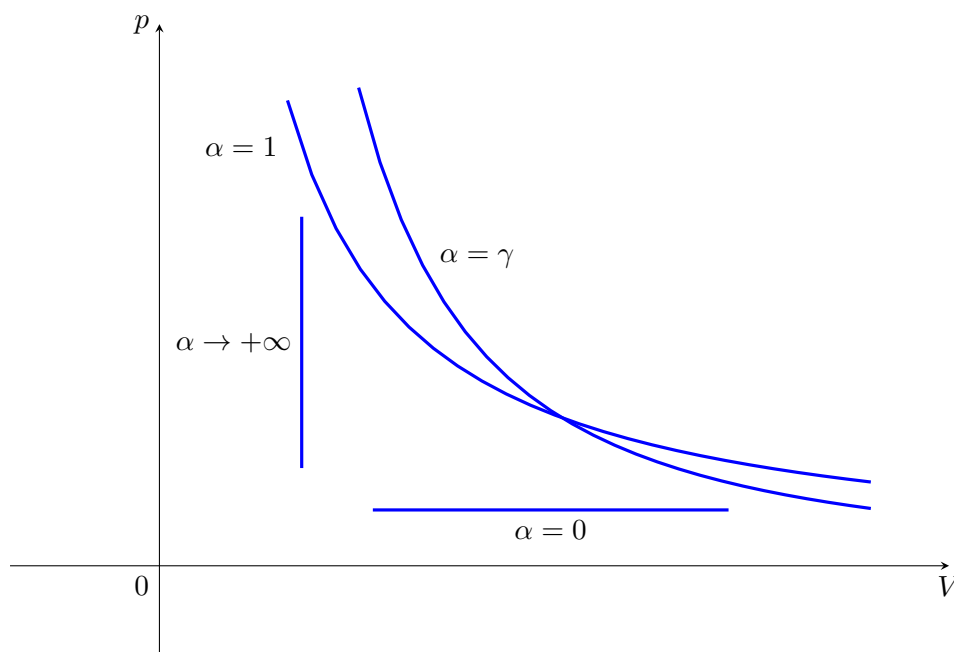
$$\mathcal{L} = \frac{c_V}{R} (p_i V_i - p_f V_f) \quad (7-24)$$

7.4 Trasformazioni politropiche

Le trasformazioni notevoli viste finora (isobare, isoterme, adiabatiche, isocore) sono in realtà casi particolari di una più ampia **classe di trasformazioni**, quelle delle trasformazioni *politropiche*. Esse sono definite da una legge del tipo:

Trasformazioni politropiche

$$pV^\alpha = \text{cost.} \quad (7-25)$$



Trasformazione	Equazione	α	Lavoro	Calore scambiato
Isobara	$p = \text{cost.}$	0	$\mathcal{L} = p\Delta V$	$Q = nc_p\Delta T$
Isoterma	$pV = \text{cost.}$	1	$\mathcal{L} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = nRT \ln \frac{p_i}{p_f}$	$Q = -\mathcal{L}$
Adiabatica	$pV^\gamma = \text{cost.}$	γ	$\mathcal{L} = -nc_V\Delta T$	$Q = 0$
Isocora	$V = \text{cost.}$	$+\infty$	$\mathcal{L} = 0$	$Q = nc_V\Delta T$

Figura 15: Sintesi delle trasformazioni politropiche notevoli di gas perfetti. Si fa riferimento sempre a trasformazioni quasistatiche.

che, tramite l'equazione di stato dei gas perfetti, può anche essere scritta come:

$$TV^{\alpha-1} = \text{cost.} \qquad Tp^{\frac{1-\alpha}{\alpha}} = \text{cost.} \qquad (7-26)$$

Per l'adiabatica si ha $\alpha = \gamma = c_p/c_V$, per le isoterme si ha semplicemente $\alpha = 1$, mentre le isobare e le isocore corrispondono rispettivamente ai casi limite di $\alpha = 0$ e $\alpha \rightarrow +\infty$.

La Figura 15 riporta sul grafico pV l'andamento delle curve delle varie trasformazioni politropiche notevoli di gas perfetti. Si nota che la curva di una trasformazione adiabatica ha una “pendenza” superiore rispetto a quella dell'isoterma: l'esponente $\alpha = \gamma$ è infatti sempre maggiore dell'unità. Si riporta anche una tabella che riassume le grandezze caratteristiche delle varie trasformazioni.

Riguardo a questa classe di trasformazioni, si può sviluppare ulteriormente l'espressione (7-8) per il **calore molare** di una trasformazione arbitraria di un gas perfetto, riportata qui per convenienza:

$$c_\alpha = \frac{1}{n} \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_\alpha = c_V + \frac{p}{n} \left. \frac{dV}{dT} \right|_\alpha$$

Anzitutto, usando l'equazione di stato dei gas perfetti ci riconduciamo alle sole variabili T e V :

$$\frac{p}{n} = R \frac{T}{V} \Rightarrow c_\alpha = c_V + R \left. \frac{T}{V} \frac{dV}{dT} \right|_\alpha \qquad (7-27)$$

Invertendo e derivando appropriatamente $TV^{\alpha-1} = C$ (cioè la prima delle (7-26), in cui abbiamo nominato C la costante), otteniamo:

$$V = \frac{C^{\frac{1}{\alpha-1}}}{T^{\frac{1}{\alpha-1}}} \quad (7-28)$$

$$\frac{dV}{dT} = -\frac{1}{\alpha-1} \frac{C^{\frac{1}{\alpha-1}}}{T^{\frac{\alpha}{\alpha-1}}} \quad (7-29)$$

per cui, sostituendo nella (7-27) si ha:

$$c_\alpha = c_V + RT \frac{T^{\frac{1}{\alpha-1}}}{C^{\frac{1}{\alpha-1}}} \cdot \left(-\frac{1}{\alpha-1} \right) \frac{C^{\frac{1}{\alpha-1}}}{T^{\frac{\alpha}{\alpha-1}}} = c_V - \frac{R}{\alpha-1} \quad (7-30)$$

e quindi, infine:

$$\boxed{c_\alpha = c_V + \frac{R}{1-\alpha}} \quad (7-31)$$

Notiamo che questa espressione dà, per le trasformazioni notevoli già studiate, i risultati che ci aspettiamo:

<i>isobare</i> $\alpha = 0$:	$c_\alpha = c_V + R = c_p$ già ricavato come <i>relazione di Mayer</i>
<i>isocore</i> $\alpha \rightarrow +\infty$:	$c_\alpha = c_V + 0 = c_V$
<i>isoterme</i> $\alpha = 1$:	$c_\alpha \rightarrow \infty$ infatti nella trasformazione isoterma, nonostante venga scambiato calore, non varia la temperatura del sistema
<i>adiabatiche</i> $\alpha = \frac{c_p}{c_V} = 1 + \frac{R}{c_V}$:	$c_\alpha = c_V + \frac{R}{1-1-\frac{R}{c_V}} = 0$ d'altra parte, nella trasformazione adiabatica si hanno variazioni di temperatura senza scambio di calore con l'esterno

Si osserva inoltre che il calore molare di una qualsiasi politropica è costante e non varia lungo la trasformazione. Questa proprietà è spesso usata per *definire* la trasformazione politropica.

Dal calore molare si può poi ricavare immediatamente il *calore scambiato* lungo la trasformazione:

$$Q = nc_\alpha \Delta T = nc_V \Delta T + \frac{nR\Delta T}{1-\alpha} \quad (7-32)$$

e applicando il Primo Principio della Termodinamica si può ricavare anche un'espressione per il *lavoro*:

$$\mathcal{L} = Q - \Delta U = Q - nc_V \Delta T = \frac{nR\Delta T}{1-\alpha} \quad (7-33)$$

8 Cicli termodinamici

8.1 Macchine termodinamiche e termostati

In virtù del Primo Principio della Termodinamica è possibile trasformare calore in lavoro e viceversa. Le macchine che eseguono questo tipo di trasformazioni hanno generalmente un funzionamento ciclico. Si definisce **macchina termica** un sistema termodinamico che compie una trasformazione ciclica per cui il lavoro netto prodotto è positivo (*ciclo termico*). Una **macchina frigorifera** è invece un sistema termodinamico che compie una trasformazione ciclica con lavoro netto negativo (*ciclo frigorifero*). Percorrendo un ciclo termico nel verso opposto si ottiene un ciclo frigorifero.

Dopo ogni ciclo, il sistema termodinamico che costituisce la macchina ritorna nello stato di partenza ($\Delta U = 0$). In tal caso, il Primo Principio implica

$$Q = \mathcal{L}$$

essendo Q ed \mathcal{L} il calore e il lavoro netti scambiati dal sistema complessivamente su un ciclo.

Il calore netto scambiato Q è una somma algebrica di contributi di calore assorbito dal sistema Q_{ass} (che avranno segno positivo) e contributi di calore ceduto dal sistema all'ambiente Q_{ced} che (avranno segno negativo).

$$Q = \mathcal{L} = Q_{ass} + Q_{ced} = |Q_{ass}| - |Q_{ced}| \quad (8-1)$$

L'interazione termica tra sistema e ambiente in una trasformazione termodinamica è spesso descritta come **interazione del sistema con uno o più termostati**, o sorgenti di calore. Le trasformazioni isoterme, per definizione, mantengono l'equilibrio termico con l'ambiente a una data temperatura: l'ambiente può qui essere schematizzato come *un solo* termostato a quella temperatura. Più in generale, una trasformazione tra due stati di equilibrio a temperatura diversa necessiterà di *almeno due* termostati, uno in equilibrio con lo stato iniziale e uno in equilibrio con lo stato finale. Le trasformazioni quasistatiche, che procedono per stati successivi di equilibrio termodinamico (e perciò anche termico) con l'ambiente, possono essere viste come interazioni con una successione infinita di termostati a temperatura leggermente diversa.

Questa descrizione è particolarmente appropriata nei casi in cui il sistema si trova *realmente* ad interagire con una o più sorgenti o serbatoi di calore (fiamme, oggetti o grandi masse a una certa temperatura, fluidi in cambiamento di fase...). Tuttavia, si può vedere questo modello anche come un modo per descrivere il fatto che l'ambiente, in un dato istante e nella sua relazione con il sistema, si trova a una certa temperatura. Se l'ambiente cambia temperatura sarà semplicemente descritto come una successione di termostati a temperatura diversa. Perciò, la modellizzazione dell'interazione sistema-ambiente come interazione con termostati è del tutto generalizzabile.

Ci si può domandare quanti termostati siano necessari affinché si possa costruire un ciclo che produca lavoro. In particolare, ci si può chiedere se sia possibile costruire un ciclo termodinamico che sfrutti un solo termostato, cioè una sola sorgente di calore a una temperatura T_0 , per produrre $\mathcal{L} > 0$ (**macchina monoterma**). Tale ciclo dovrebbe essere costituito solamente da trasformazioni adiabatiche e trasformazioni isoterme (alla temperatura T_0).

A questa domanda sarà data una risposta generale più avanti, trattando il Secondo Principio della Termodinamica. Nel caso particolare di un ciclo costituito da *trasformazioni reversibili di un gas perfetto*, si vede in modo semplice che ciò non è possibile. Si consideri una prima trasformazione isoterma da un punto A a un punto B. Se $p_A > p_B$ si avrà $V_B > V_A$, ovvero un'espansione che produce un lavoro $\mathcal{L}_{AB} = nRT_0 \ln \frac{V_B}{V_A}$ assorbendo dal termostato un calore $Q = \mathcal{L}$ (vedi Figura 15). A questo punto, il sistema dovrebbe ritornare indietro al punto B. Non è tuttavia possibile connettere A e B tramite trasformazioni adiabatiche: per un gas perfetto una trasformazione adiabatica quasistatica ha l'espressione $pV^\gamma = \text{cost.}$, perciò l'adiabatica che passa per A non passa anche per B, né interseca mai l'adiabatica che passa per B. L'unico modo per tornare in B senza impiegare un altro termostato è di ripercorrere all'indietro l'isoterma AB: ma allora il lavoro svolto tornando indietro è esattamente opposto a quello prodotto in precedenza $\mathcal{L}_{BA} = nRT_0 \ln \frac{V_A}{V_B} = -\mathcal{L}_{AB}$. Il lavoro totale di un tale ciclo sarebbe perciò $\mathcal{L} = \mathcal{L}_{AB} + \mathcal{L}_{BA} = 0$.

8.2 Il ciclo di Carnot

Il più semplice ciclo termodinamico che impiega solo *due* termostati per produrre lavoro è il **ciclo di Carnot**. Esso è costituito da due trasformazioni isoterme, a temperature T_1 e T_2 , congiunte da due trasformazioni adiabatiche. La rappresentazione sul piano pV di questo ciclo, se svolto tramite trasformazioni *reversibili di gas perfetti*, è riportata in Figura 16, assumendo $T_1 < T_2$.

I contributi di lavoro e calore scambiato dalle quattro trasformazioni si possono dettagliare come segue (con i segni dati sempre nell'ipotesi $T_1 < T_2$):

$$\text{isoterma AB} \quad \mathcal{L}_{AB} = Q_{AB} = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} < 0$$

$$\text{adiabatica BC} \quad \mathcal{L}_{BC} = -\Delta U_{BC} = nc_V(T_1 - T_2) < 0; \quad Q_{BC} = 0$$

$$\text{isoterma CD} \quad \mathcal{L}_{CD} = Q_{CD} = nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} > 0$$

$$\text{adiabatica DA} \quad \mathcal{L}_{DA} = -\Delta U_{DA} = nc_V(T_2 - T_1) > 0; \quad Q_{DA} = 0$$

Nel suo funzionamento, la macchina termica assorbe calore dalla sorgente a temperatura T_2 (la più calda delle due), durante l'isoterma CD, mentre cede del calore alla sorgente a temperatura T_1 (la più fredda delle due), durante l'isoterma AB:

$$|Q_{ass}| = |Q_{CD}| \quad |Q_{ced}| = |Q_{AB}| \quad (8-2)$$

Le coordinate termodinamiche dei vari stati coinvolti non sono però tutte indipendenti. Per le due adiabatiche BC e DA vale infatti:

$$\begin{cases} T_1 V_B^{\gamma-1} = T_2 V_C^{\gamma-1} \\ T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1} \end{cases} \quad (8-3)$$

da cui, dividendo membro a membro le due equazioni, è immediato ottenere:

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D} \quad (8-4)$$

e perciò:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{AB} = Q_{AB} &= nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} = nRT_1 \ln \frac{V_C}{V_D} = \\ &= -\frac{T_1}{T_2} \left(nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} \right) = -\frac{T_1}{T_2} \mathcal{L}_{CD} = -\frac{T_1}{T_2} Q_{CD} \end{aligned} \quad (8-5)$$

Si può valutare il lavoro netto svolto dal ciclo come:

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = Q &= |Q_{ass}| - |Q_{ced}| = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA} = \\ &= -\frac{T_1}{T_2} Q_{CD} + 0 + Q_{CD} + 0 = Q_{CD} \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) = nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C} \cdot \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) > 0 \end{aligned} \quad (8-6)$$

La macchina di Carnot preleva del calore dalla sorgente calda, ne converte una parte in lavoro ($\mathcal{L} > 0$), mentre la rimanente parte è ceduta alla sorgente a temperatura più fredda. Per valutare la frazione di calore convertita in lavoro possiamo calcolare il **rendimento** del ciclo, definito come:¹⁰

$$\eta = \frac{\mathcal{L}}{|Q_{ass}|} = \frac{Q}{|Q_{ass}|} \quad (8-7)$$

¹⁰ La definizione di rendimento data nella (8-7) vale per tutti i cicli termici e si può scrivere anche come:

$$\eta = \frac{Q}{|Q_{ass}|} = \frac{|Q_{ass}| - |Q_{ced}|}{|Q_{ass}|} = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{|Q_{ass}|}$$

Si vede immediatamente che, essendo $\mathcal{L} = |Q_{ass}| - |Q_{ced}| > 0$, il rendimento non potrà mai essere maggiore di 1.

Ciclo di Carnot

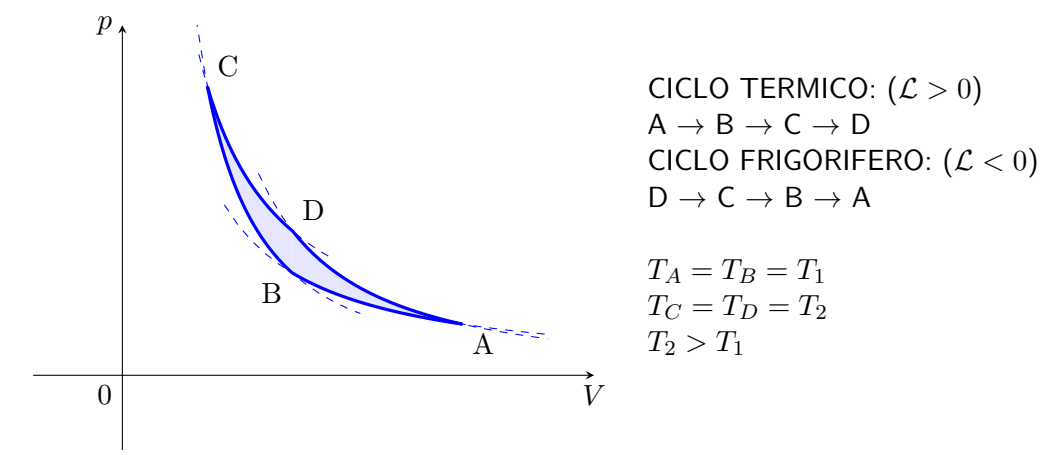


Figura 16: Rappresentazione grafica sul piano pV di un ciclo di Carnot composto da trasformazioni quasi statiche di un gas perfetto. A seconda del verso di percorrenza si ottiene un ciclo termico che compie lavoro netto positivo o un ciclo frigorifero.

per la macchina di Carnot si ha dunque:

$$\eta_{Carnot} = \frac{\mathcal{L}}{|Q_{ass}|} = \frac{Q_{CD} \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)}{Q_{CD}}$$

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

(8-8)

Il rendimento della macchina di Carnot dipende solamente dalle due temperature dei termostati e diventa tanto più alto quanto più piccolo è il rapporto T_1/T_2 .

8.3 Il ciclo frigorifero di Carnot

Percorrendo il ciclo di Carnot in senso inverso otteniamo un **ciclo frigorifero**. Se il ciclo è composto da trasformazioni reversibili, le espressioni dei contributi di lavoro e calore scambiato rimangono uguali in modulo a quelle ricavate sopra, ma cambiano di segno. In dettaglio, assumendo sempre $T_1 < T_2$ e facendo riferimento alla Figura 16 percorsa nel verso DCBA:

isoterma DC $\mathcal{L}_{DC} = Q_{DC} = nRT_2 \ln \frac{V_C}{V_D} < 0$

adiabatica CB $\mathcal{L}_{CB} = -\Delta U_{CB} = nc_V(T_2 - T_1) > 0$; $Q_{CB} = 0$

isoterma BA $\mathcal{L}_{BA} = Q_{BA} = nRT_1 \ln \frac{V_A}{V_B} > 0$

adiabatica AD $\mathcal{L}_{AD} = -\Delta U_{AD} = nc_V(T_1 - T_2) < 0$; $Q_{AD} = 0$

Poiché gli stati A, B, C e D sono sempre gli stessi del ciclo di Carnot, valgono ancora le relazioni (8-3), (8-4) e in particolare:

$$\mathcal{L}_{BA} = Q_{BA} = -\frac{T_1}{T_2} \mathcal{L}_{DC} = -\frac{T_1}{T_2} Q_{DC}$$
(8-9)

Al contrario della macchina termica descritta nella sezione precedente, la macchina frigorifera assorbe calore *dalla sorgente fredda* (durante l'isoterma BA) e cede calore *alla sorgente calda* (durante l'isoterma DC).

$$|Q_{ass}| = |Q_{BA}| \quad |Q_{ced}| = |Q_{DC}|$$
(8-10)

Dalla (8-9) si vede che $|Q_{ass}| < |Q_{ced}|$: il lavoro del ciclo è negativo e quindi fornito *dall'esterno* al sistema termodinamico:

$$\mathcal{L} = |Q_{ass}| - |Q_{ced}| = Q_{BA} + Q_{DC} = Q_{BA} \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$$
(8-11)

In una macchina frigorifera il lavoro esterno fornito alla macchina permette di trasferire calore da una sorgente fredda alla sorgente calda (cioè il passaggio contrario rispetto a quello che spontaneamente avviene in un processo che tenda a raggiungere l'equilibrio termico). Per il Primo Principio, il calore ceduto alla sorgente calda sarà il calore sottratto alla sorgente fredda sommato al lavoro fornito al sistema, convertito in calore. L'efficienza del ciclo nel sottrarre calore alla sorgente fredda si valuta con il **coefficiente di prestazione**,¹¹ definito come:

$$\omega = \frac{|Q_{ass}|}{|\mathcal{L}|} \quad (8-12)$$

e perciò per il frigorifero di Carnot:

$$\omega_{Carnot} = \frac{|Q_{ass}|}{|\mathcal{L}|} = \frac{Q_{ass}}{-\mathcal{L}} = \frac{Q_{BA}}{-Q_{BA} \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)}$$

$$\omega_{Carnot} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$$

(8-13)

¹¹Anche questa definizione vale per tutti i cicli frigoriferi. Il coefficiente di prestazione può essere anche maggiore di 1, e lo è in realtà molto spesso nei casi pratici.

9 Il Secondo Principio della Termodinamica

9.1 Enunciato di Kelvin-Planck

Il Primo Principio della Termodinamica stabilisce l'equivalenza tra calore e lavoro: l'uno può essere trasformato nell'altro e viceversa. In realtà, in Natura le due trasformazioni sembrano non essere ugualmente facili da effettuare.

La trasformazione di lavoro in calore, tramite processi dissipativi quali l'attrito, è particolarmente semplice ed efficiente. L'esperimento di Joule descritto nella Sezione 6.1 è un esempio significativo in cui, senza necessità di apparati sperimentali particolarmente complessi, è possibile convertire una certa quantità di lavoro totalmente in calore, ceduto a un unico sistema termodinamico.

La trasformazione inversa appare meno immediata. Abbiamo visto ad esempio nella Sezione 8.1, nel caso delle trasformazioni reversibili di un gas perfetto, che non è possibile estrarre calore da una sola sorgente termica e trasformarlo totalmente in lavoro. Una tipica macchina termica che produce lavoro sfrutta infatti almeno due sorgenti e cede, nel suo funzionamento, parte del calore assorbito dalla sorgente calda a una sorgente fredda. Questa parte di calore ceduta alla sorgente fredda non si trasforma in lavoro.

Effettivamente, molti fenomeni termodinamici appaiono avere una *direzione preferenziale* di svolgimento. Anche il calore stesso nel suo propagarsi, fluisce sempre spontaneamente dal corpo più caldo al corpo più freddo fino a raggiungere l'equilibrio termico. Per far fluire calore in senso opposto è necessario utilizzare una macchina frigorifera (come il frigorifero di Carnot descritto nella sezione 8.3), che per il suo funzionamento necessita di lavoro esterno.

Fin dai primi studi sulla natura del calore e sul funzionamento delle macchine termiche, si cercò di formalizzare e di chiarire concettualmente la natura di questi limiti, che si pongono sulle possibilità aperte dal Primo Principio. Questo ulteriore concetto non può essere derivato o dimostrato dal Primo Principio ma sarà un nuovo assioma, basato sull'osservazione della realtà sperimentale, che prende oggi il nome di Secondo Principio della Termodinamica.

Una prima possibile formulazione del Secondo Principio della Termodinamica si basa sull'estensione a tutti i possibili sistemi termodinamici e a tutte le possibili trasformazioni dell'impossibilità di trarre lavoro utile da una macchina monoterma, già vista per i gas perfetti.¹²

Secondo Principio della Termodinamica (enunciato di Kelvin-Planck)

È impossibile realizzare una trasformazione termodinamica ciclica che produca lavoro netto positivo estraendo calore da un unico termostato.

I termini impiegati nell'enunciato sono molto importanti:

- Il Secondo Principio si riferisce a una trasformazione **ciclica** cioè a una trasformazione che non ha nessun effetto netto sul sistema e dopo un ciclo ritorna ad avere la stessa energia interna e le stesse coordinate termodinamiche iniziali ($\Delta U = 0$). Al contrario, è *possibile* realizzare una trasformazione che produca lavoro da una sola sorgente se il sistema non ritorna nello stato iniziale: una singola espansione isoterma è una trasformazione di questo tipo.
- Si riferisce alla **produzione di lavoro**, cioè a trasformazioni termodinamiche che hanno un lavoro netto positivo ($\mathcal{L} > 0$). Trasformazioni in cui il lavoro è esercitato dall'esterno sul sistema ($\mathcal{L} < 0$), possono invece convertire tutto il lavoro fornito al sistema in calore.

¹²Una prima forma di questo enunciato risale al 1851 e fu data da William Thomson, noto anche come Lord Kelvin. *It is impossible, by means of inanimate material agency, to derive mechanical effect from any portion of matter by cooling it below the temperature of the coldest of the surrounding objects.*

(W. Thomson, "On the Dynamical Theory of Heat, with numerical results deduced from Mr Joule's equivalent of a Thermal Unit, and M. Regnault's Observations on Steam" Transactions of the Royal Society of Edinburgh. XX: 261–268; 289–298 (1851))

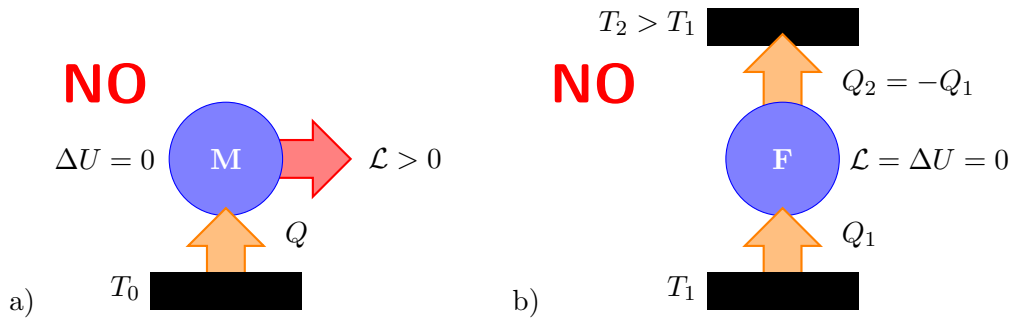


Figura 17: Rappresentazione schematica dei due enunciati del Secondo Principio della Termodinamica. a) Enunciato di Kelvin-Planck. È impossibile realizzare una macchina monoterma che produca lavoro netto positivo. b) Enunciato di Clausius. È impossibile realizzare una macchina frigorifera che funzioni senza apporto di lavoro esterno.

- È infine fondamentale la specificazione dell'**unico termostato**. Come già menzionato, ciò implica che per produrre lavoro utile una macchina termica deve lavorare fra più sorgenti di calore a temperatura diversa.

Più precisamente e in termini matematici questo enunciato del Secondo Principio implica che **in una macchina ciclica monoterma** (Figura 17a):

$$Q = \mathcal{L} \leq 0 \quad (9-1)$$

Per capire in quali casi valga l'uguaglianza nella relazione (9-1) è utile richiamare, adattandole ai cicli termodinamici, le definizioni di trasformazione reversibile e irreversibile. Abbiamo definito *reversibile* una trasformazione per cui è possibile riportare esattamente il sistema e l'ambiente nello stato iniziale, *irreversibile* una trasformazione per cui ciò non può avvenire. Se un ciclo termodinamico *reversibile* è percorso in senso opposto, semplicemente cambiano di segno tutte le quantità di calore e lavoro scambiato con l'ambiente, annullando così ogni effetto di un ciclo svolto nella direzione primaria.

Applicando la (9-1) a un **ciclo reversibile monoterma** percorso in un senso ($Q = \mathcal{L} \leq 0$) e anche allo stesso ciclo percorso in senso opposto¹³ ($-Q = -\mathcal{L} \leq 0$), deve essere necessariamente:

$$Q = \mathcal{L} = 0 \quad (9-2)$$

In un ciclo *reversibile* la relazione (9-1) vale perciò con il segno di uguaglianza, mentre essa vale come disuguaglianza stretta per un ciclo *irreversibile*. Di fatto, come già menzionato, ogni trasformazione reale presenterà dei processi dissipativi ineliminabili, causa di irreversibilità. Quindi, il segno di uguaglianza vale solo idealmente, come limite.

¹³Il Secondo Principio vale per *qualsiasi* ciclo, qualunque sia il suo verso di percorrenza.

9.2 Enunciato di Clausius ed equivalenza all'enunciato di Kelvin-Planck

Un modo **alternativo** di enunciare il Secondo Principio della Termodinamica, dovuto originariamente a Rudolf Clausius¹⁴ è il seguente:

Secondo Principio della Termodinamica (enunciato di Clausius)

È impossibile realizzare una trasformazione termodinamica che produca come unico risultato il passaggio di calore da una sorgente a temperatura più fredda a una sorgente a temperatura più calda.

Anche in questo enunciato le parole utilizzate sono molto importanti:

- L'enunciato si riferisce a una trasformazione che abbia un **unico risultato**, cioè il trasferimento di calore. Deve essere perciò una trasformazione termodinamica in cui non si produca nè si eserciti lavoro, e in cui il sistema termodinamico non vari (al netto) la sua energia interna.
- Il trasferimento di calore deve avvenire **dalla sorgente fredda alla sorgente calda**. È evidente che il passaggio contrario (dalla sorgente calda alla sorgente fredda) è possibile: anzi, è ciò che accade correntemente ogniqualvolta un corpo caldo è portato in contatto con un corpo più freddo (senza nessun contributo di lavoro).

L'enunciato di Clausius si applica in modo particolare alle macchine frigorifere cicliche, e sancisce l'impossibilità di realizzare un ciclo frigorifero che trasferisca calore da una sorgente fredda a una sorgente calda senza apporto di lavoro (Fig. 17b). Una macchina siffatta compirebbe infatti una trasformazione con $\mathcal{L} = 0$ e $\Delta U = 0$, dunque con $Q = \mathcal{L} + \Delta U = 0 = |Q_{ass}| - |Q_{ced}|$ o in altre parole $|Q_{ass}| = |Q_{ced}|$. Se esistesse, avrebbe quindi come unico risultato il trasferimento del calore $|Q_{ass}|$ dalla sorgente fredda alla sorgente calda, cosa che è esplicitamente negata dall'enunciato di Clausius. I due enunciati del Secondo Principio della Termodinamica (di Clausius e di Kelvin-Planck) sono in realtà precisamente **equivalenti**. In altre parole, se si assume uno dei due come Principio si può dimostrare l'altro come un teorema, e viceversa. È semplice dimostrare che la negazione dell'uno implica la negazione dell'altro e viceversa (che è logicamente equivalente a dimostrare che l'uno è vero se e solo se è vero l'altro).

| *La negazione dell'enunciato di Kelvin-Planck implica la negazione dell'enunciato di Clausius.*

- I) Supponiamo che non valga l'enunciato di Kelvin-Planck: *esiste* una macchina termica ciclica M, che produce lavoro da un solo termostato a temperatura T_2 . Essa in un ciclo estrae una quantità di calore Q_2 dal termostato e lo trasforma in lavoro $\mathcal{L}_M = Q_2 > 0$.
- II) Affianchiamo a questa macchina termica una macchina frigorifera F (vedi Figura 18), ad esempio un frigorifero di Carnot, che in ogni ciclo assorbe un lavoro $\mathcal{L}_F = -\mathcal{L}_M < 0$ e trasferisce calore da un ulteriore termostato a temperatura $T_1 < T_2$ al termostato a temperatura T_2 . Se essa estrae in un ciclo una quantità di calore $Q_1 > 0$ dalla sorgente a temperatura T_1 , cederà alla sorgente a temperatura T_2 una quantità di calore $-Q_1 - \mathcal{L}_M = -Q_1 - Q_2$.
- III) Le due macchine sono fatte funzionare insieme, in modo che svolgano un ciclo nello stesso tempo.
- IV) Consideriamo ora le due macchine come se fossero un'unica macchina F'. Questa macchina complessiva non assorbe lavoro dall'esterno ($\mathcal{L}_{F'} = \mathcal{L}_F + \mathcal{L}_M = 0$) e trasferisce una quantità di calore Q_1 dalla sorgente a temperatura T_1 alla sorgente a temperatura $T_2 > T_1$. In pratica, abbiamo costruito una macchina frigorifera che nega l'enunciato di Clausius. È perciò dimostrato che se non vale l'enunciato di Kelvin-Planck, non può valere neppure l'enunciato di Clausius. ■

¹⁴R. Clausius, "Über eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie" Annalen der Physik 169, 481–506 (1854).

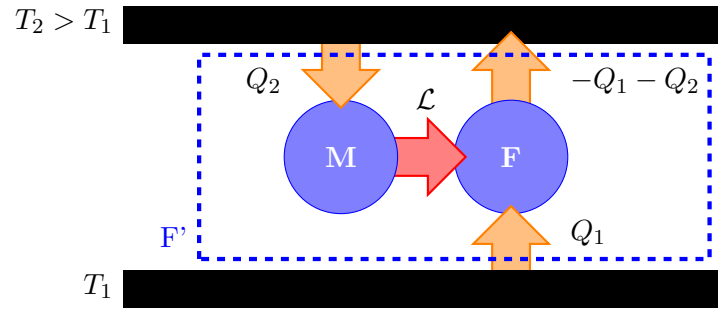


Figura 18: Se si permette l'esistenza di una macchina M che produca lavoro $\mathcal{L} > 0$ da un solo termostato, negando così l'enunciato di Kelvin-Planck, è possibile, affiancando una appropriata macchina frigorifera di Carnot F, costruire una macchina frigorifera complessiva F' che nega l'enunciato di Clausius.

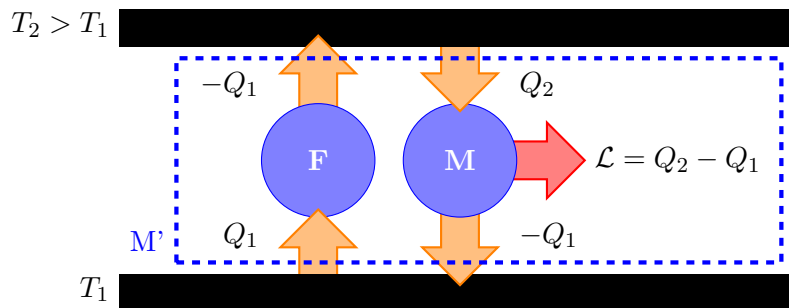


Figura 19: Se si permette l'esistenza di una macchina frigorifera F che funzioni senza lavoro esterno, negando così l'enunciato di Clausius, è possibile, affiancando una appropriata macchina termica di Carnot M, costruire una macchina complessiva M' monoterma che produce lavoro positivo, negando così l'enunciato di Kelvin-Planck.

| *La negazione dell'enunciato di Clausius implica la negazione dell'enunciato di Kelvin-Planck.*

- I) Supponiamo che non valga l'enunciato di Clausius: *esiste* una macchina frigorifera F che in un ciclo di funzionamento assorbe una certa quantità calore $Q_1 > 0$ da una sorgente a temperatura T_1 e la cede identicamente a una sorgente a temperatura $T_2 > T_1$, senza necessità di lavoro esterno.
- II) Affianchiamo a questa macchina frigorifera una macchina termica M, ad esempio una macchina termica di Carnot (vedi Figura 19, che in ogni ciclo assorbe una quantità di calore $Q_2 > 0$ dalla sorgente a temperatura T_2 , produce un lavoro $\mathcal{L}_M > 0$ e scambia con la sorgente a temperatura T_1 esattamente una quantità di calore $-Q_1$ (il segno negativo indica il fatto che il calore è ceduto).
- III) Le due macchine sono fatte funzionare insieme, in modo che svolgano un ciclo nello stesso tempo.
- IV) Consideriamo ora le due macchine come se fossero un'unica macchina termica M'. Questa macchina scambia con la sorgente a temperatura T_1 una quantità di calore netta nulla: in ogni ciclo una quantità di calore Q_1 è assorbita da F e ceduta indietro da M. Tuttavia questa macchina M' interagisce con la sorgente a temperatura T_2 assorbendo una quantità di calore netta $Q_2 - Q_1$ e trasformandola in lavoro $\mathcal{L}_{M'} = \mathcal{L}_M = Q_2 - Q_1 > 0$.
- V) La sorgente a temperatura T_1 non è rilevante nel ciclo: la macchina M' scambia calore netto solo con T_2 , e produce lavoro positivo. In pratica, abbiamo costruito una macchina termica che nega l'enunciato di Kelvin-Planck: abbiamo dimostrato che se non vale l'enunciato di Clausius, non può valere neppure l'enunciato di Kelvin-Planck.

■

9.3 Teorema di Carnot

Il Secondo Principio della Termodinamica pone importanti limitazioni al rendimento ottenibile da una macchina termica. In particolare, si può dimostrare il **Teorema di Carnot**:

Tutte le macchine termiche reversibili che lavorano tra gli stessi due termostati hanno lo stesso rendimento. Il rendimento di una macchina termica irreversibile non può superare quello di una macchina reversibile di Carnot che lavora tra quelle stesse sorgenti.

- I) Consideriamo due macchine termiche, M e C, che lavorano tra gli stessi due termostati (a temperature T_1 e T_2 , con $T_2 > T_1$). M è una macchina generica, di cui non si conosce se sia reversibile o irreversibile. C è una macchina reversibile di Carnot. Dimensioniamo la macchina di Carnot in modo che in un ciclo assorba dalla sorgente a temperatura T_2 la stessa quantità di calore Q_2 che è assorbita, sempre in un ciclo, dalla macchina M (Fig. 20).
- II) La macchina M, in un ciclo, produce un lavoro $\mathcal{L}_M > 0$ e cede alla sorgente a temperatura T_1 una quantità di calore $Q_{1,M} = -Q_2 + \mathcal{L}_M < 0$. Il suo rendimento è $\eta_M = \mathcal{L}_M/Q_2$. La macchina C in un ciclo produce un lavoro $\mathcal{L}_C > 0$ e cede alla sorgente a temperatura T_1 una quantità di calore $Q_{1,C} = -Q_2 + \mathcal{L}_C < 0$. Il suo rendimento è $\eta_C = \mathcal{L}_C/Q_2$.
- III) Invertiamo ora il funzionamento della macchina C, facendola diventare una macchina frigorifera (denominata \bar{C}). Essendo C reversibile, invertendone il funzionamento tutte le quantità di calore e lavoro scambiato in un ciclo semplicemente cambiano segno. In un ciclo, perciò, sarà ceduta alla sorgente a temperatura T_2 una quantità di calore $-Q_2$, e assorbita dalla sorgente a temperatura T_1 una quantità di calore $Q_{1,\bar{C}} = -Q_{1,C}$. Il lavoro esercitato dall'esterno su \bar{C} sarà $\mathcal{L}_{\bar{C}} = -\mathcal{L}_C$.
- IV) Consideriamo M e \bar{C} come un'unica macchina termodinamica. Il lavoro netto prodotto da questa macchina è $\mathcal{L}' = \mathcal{L}_{\bar{C}} + \mathcal{L}_M = \mathcal{L}_M - \mathcal{L}_C$, ma il calore netto scambiato con la sorgente T_2 è a questo punto nullo. La macchina complessiva è dunque una macchina monoterma e il Secondo Principio impone che $\mathcal{L}' \leq 0$.
- V) Se $\mathcal{L}' \leq 0$ allora $\mathcal{L}_M \leq \mathcal{L}_C$. Dividendo quest'ultima disuguaglianza per Q_2 e tenendo presente le espressioni dei rendimenti delle due macchine si ottiene direttamente $\eta_M \leq \eta_C$.
- VI) Consideriamo infine due macchine termiche reversibili diverse C_1 e C_2 e ripetiamo il ragionamento fatto nei passaggi precedenti, prima considerando C_1 come incognita e C_2 come reversibile e poi viceversa. Otterremmo dapprima $\eta_{C_1} \leq \eta_{C_2}$ e poi $\eta_{C_2} \leq \eta_{C_1}$. Conseguenza che $\eta_{C_1} = \eta_{C_2}$, cioè tutte le macchine reversibili che lavorano tra le stesse due sorgenti hanno lo stesso rendimento. ■

Ricordando ora l'espressione (8-8) del rendimento di una macchina termica di Carnot reversibile a gas perfetto che lavora tra due sorgenti a temperatura T_1 e T_2 , possiamo affermare che tutte le macchine reversibili che lavorano tra T_1 e T_2 hanno *quel* rendimento, e che questo è un limite superiore al rendimento di qualunque altra macchina termica che lavori tra quelle stesse due sorgenti. Si può allora sintetizzare il Teorema di Carnot nella formula seguente:

$$\boxed{\eta_M \leq \eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2}} \quad (9-3)$$

dove il segno di uguale vale se M è reversibile.

Dall'espressione del rendimento $\eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ è possibile dedurre una interessante relazione tra le quantità di calore scambiato e le temperature dei termostati, valida per tutte le macchine di Carnot reversibili, siano esse macchine termiche o frigorifere. Scrivendo η_C in funzione di Q_1 e Q_2 , intese come le quantità di calore scambiato dal sistema con i termostati a temperatura T_1 e T_2 (con il segno appropriato), si ha infatti:

$$\eta_C = \frac{\mathcal{L}}{Q_2} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (9-4)$$

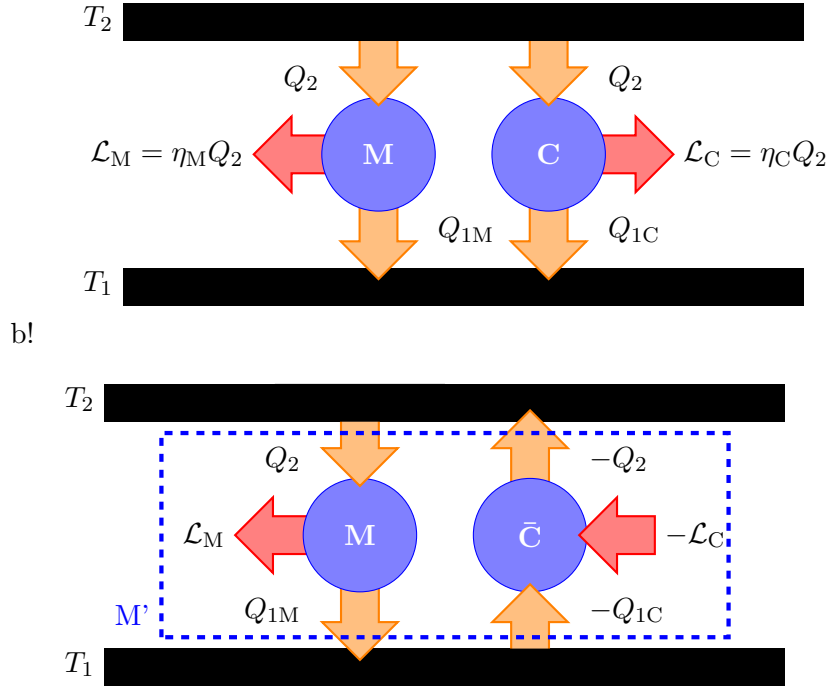


Figura 20: Dimostrazione del Teorema di Carnot. Si considerano due macchine termiche: una macchina generica M e una macchina di Carnot reversibile C che lavorano tra le stesse due sorgenti e scambiano con la sorgente a temperatura T_2 la stessa quantità di calore (disegno superiore). Se si inverte il funzionamento della macchina di Carnot reversibile si ottiene una macchina complessiva M' monoterna, che scambia calore netto non nullo con la sola sorgente a temperatura T_1 (disegno inferiore). Applicando su M' il vincolo del Secondo Principio della Termodinamica si mostra che $\eta_M \leq \eta_C$.

da cui, confrontando gli ultimi due termini dell'uguaglianza, si può dedurre:

$$-\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (9-5)$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (9-6)$$

In virtù del teorema di Carnot, che generalizza la validità dell'espressione di η_C qui utilizzata, queste relazioni si possono applicare a una qualsiasi macchina termica reversibile che lavori tra T_1 e T_2 . Inoltre, esse valgono anche per un qualsiasi ciclo frigorifero reversibile che lavori tra le stesse temperature: infatti, per la reversibilità, un tale ciclo semplicemente invertirebbe il segno di entrambi i contributi di calore, mantenendo valide la (9-5) e la (9-6).

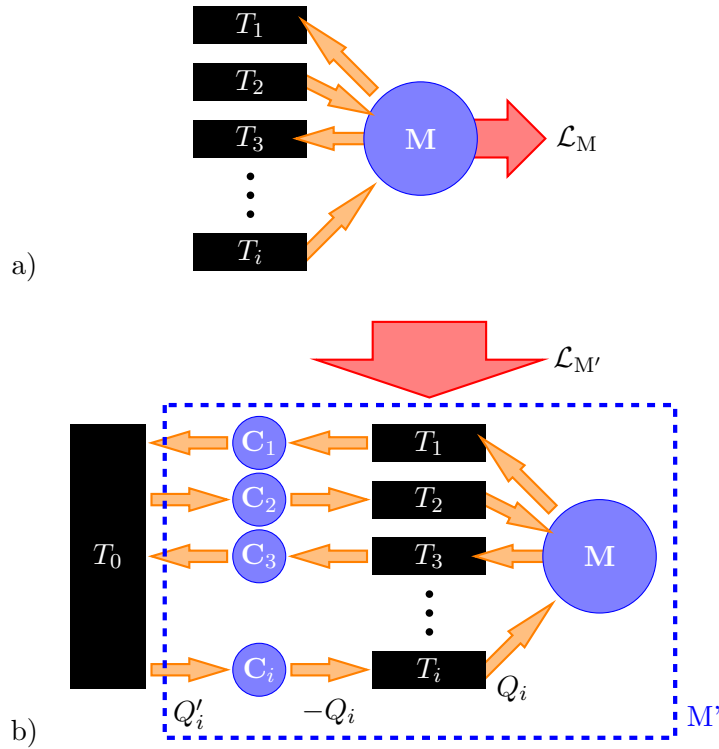


Figura 21: Dimostrazione del teorema di Clausius. a) Si consideri una macchina generica M che lavora tra N termostati, con temperature T_i . b) Si costruisca per ciascun termostato una macchina di Carnot C_i che scambi calore tra T_i e un ulteriore termostato comune alla temperatura T_0 . La macchina complessiva M' , costituita da M e da tutte le C_i , è una macchina monoterma e perciò il suo lavoro $\mathcal{L}_{M'}$ è nullo o negativo. Valutando analiticamente i contributi di calore scambiati con il termostato T_0 si dimostra allora la disuguaglianza (9-7).

9.4 Teorema di Clausius

I risultati finora ricavati sono relativi, per la gran parte, ai cicli e alle macchine termodinamiche (termiche o frigorifere) che lavorano tra due soli termostati. Un risultato importante per estendere la trattazione ai cicli termodinamici che lavorano con un numero generico N di termostati è il **Teorema di Clausius**:

In un ciclo termodinamico che lavora tra N termostati scambiando con il termostato i -esimo, alla temperatura T_i , una quantità di calore Q_i , vale la relazione:

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (9-7)$$

L'uguaglianza vale per cicli composti da trasformazioni reversibili.

- I) Consideriamo, oltre agli N termostati, un ulteriore termostato alla temperatura T_0 .
- II) Aggiungiamo, per ogni termostato i -esimo, una macchina reversibile di Carnot C_i che lavora tra quest'ultimo e il termostato a temperatura T_0 , ed è costruita in modo tale da scambiare in un ciclo con il termostato T_i esattamente una quantità di calore $-Q_i$. A seconda dei casi, ovvero a seconda dei segni del calore scambiato e a seconda se $T_i > T_0$ o viceversa, queste macchine di Carnot potranno essere termiche o frigorifere.
- III) Applicando la (9-5) alla macchina i -esima C_i , che lavora tra T_i e T_0 , si ottiene:

$$\frac{Q_i}{Q'_i} = \frac{T_i}{T_0} \quad (9-8)$$

È possibile allora ricavare il calore Q'_i scambiato dalla macchina i -esima con il termostato a temperatura T_0 come:

$$Q'_i = T_0 \frac{Q_i}{T_i} \quad (9-9)$$

- IV) Si osserva che i vari termostati alle temperature T_i diventano inessenziali, cioè potremmo far funzionare le macchine C_i collegandole direttamente alla macchina M.
- V) Consideriamo allora una macchina termodinamica complessiva M' che ingloba M e tutte le C_i . Essa risulta essere una macchina monoterma, che scambia con la sorgente a temperatura T_0 una quantità di calore totale:

$$Q_{0,tot} = \sum_{i=1}^N Q'_i = T_0 \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \quad (9-10)$$

- VI) Per il Secondo Principio della Termodinamica, nell'enunciato di Kelvin-Planck, per tale macchina monoterma:

$$0 \geq \mathcal{L} = Q_{0,tot} = T_0 \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \quad (9-11)$$

da cui essendo $T_0 \neq 0$ è immediato ricavare la (9-7):

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

- VII) Se il ciclo considerato, svolto dalla macchina M, è reversibile, è possibile invertire il ciclo e riscrivere la disuguaglianza scambiando il segno a tutte le quantità di calore, da cui consegue che per una macchina reversibile essa deve valere con il segno di uguale. ■

La disuguaglianza (9-7) è nota anche come **disuguaglianza di Clausius**. Se, nella trasformazione ciclica, la temperatura varia con continuità, si avranno infiniti termostati con cui si scambiano quantità di calore infinitesime δQ . Si può quindi generalizzare la (9-7) come:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (9-14)$$

L'integrale $\oint \frac{\delta Q}{T}$ lungo una data trasformazione termodinamica è in generale denominato **integrale di Clausius**.

Riquadro 9-1

Sempre per il caso di una macchina reversibile si dà il seguente *corollario* al teorema di Clausius:

Sia M una macchina reversibile che lavora tra N termostati, scambiando una quantità di calore Q_i con il termostato i -esimo e scambiando in un ciclo il lavoro \mathcal{L}_M . Lo stesso lavoro netto complessivo \mathcal{L}_M è prodotto da un insieme di N macchine di Carnot reversibili in cui la macchina i -esima lavora tra il termostato i -esimo, scambiando la quantità di calore Q_i , e un ulteriore termostato comune a tutte a temperatura T_0 arbitraria.

Nella dimostrazione riportata sopra, abbiamo impiegato una macchina M e varie macchine di Carnot reversibili C_i che scambiavano con i termostati T_i delle quantità di calore $-Q_i$, e sfruttavano poi un ulteriore termostato comune a temperatura T_0 arbitraria. Considerando il lavoro complessivo svolto dall'insieme delle macchine di Carnot e dalla macchina M risultava $\mathcal{L} = 0$, nel caso in cui M fosse reversibile. In altre parole,

$$\mathcal{L}_M + \sum_i \mathcal{L}_{C_i} = 0 \rightarrow \sum_i \mathcal{L}_{C_i} = -\mathcal{L}_M \quad (9-12)$$

Consideriamo ora di invertire il funzionamento di tutte queste macchine di Carnot (chiamiamole \bar{C}_i): essendo reversibili semplicemente si inverte il segno delle quantità di calore e di lavoro scambiate. Perciò, la macchina \bar{C}_i scambia con il termostato T_i proprio la quantità di calore Q_i e il lavoro complessivo è:

$$\sum_i \mathcal{L}_{\bar{C}_i} = - \sum_i \mathcal{L}_{C_i} = \mathcal{L}_M \quad (9-13)$$

■

Questo corollario ci permette di identificare il ciclo di Carnot in un certo senso come un ciclo elementare. Gli altri cicli possono essere ricondotti a combinazioni di cicli di Carnot tra vari termostati.

Riquadro 9-2

Il Teorema di Carnot stabilisce il limite superiore del rendimento per un ciclo termodinamico che lavora tra due sorgenti. Il Teorema di Clausius permette di estendere questo limite a un ciclo qualsiasi, come mostrato qui di seguito.

Consideriamo un ciclo reversibile arbitrario, che lavora tra N termostati, per cui dal teorema di Clausius $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0$. I contributi di calore scambiato con questi termostati saranno in parte positivi e in parte negativi, cioè ad alcuni di questi termostati il calore è ceduto, mentre da altri il calore è assorbito.

$$0 = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} = \sum_{ced} \frac{Q_i}{T_i} + \sum_{ass} \frac{Q_i}{T_i} = - \sum_{ced} \frac{|Q_i|}{T_i} + \sum_{ass} \frac{|Q_i|}{T_i}$$

perciò:

$$\sum_{ced} \frac{|Q_i|}{T_i} = \sum_{ass} \frac{|Q_i|}{T_i}$$

Consideriamo ora le due temperature estreme $T_{max} \geq T_i, T_{min} \leq T_i \quad \forall i$. È semplice osservare che:

$$\begin{aligned} \sum_{ced} \frac{|Q_i|}{T_{min}} &> \sum_{ced} \frac{|Q_i|}{T_i} = \sum_{ass} \frac{|Q_i|}{T_i} > \sum_{ass} \frac{|Q_i|}{T_{max}} \\ \frac{1}{T_{min}} \sum_{ced} |Q_i| &> \frac{1}{T_{max}} \sum_{ass} |Q_i| \\ \frac{|Q_{tot,ced}|}{T_{min}} &> \frac{|Q_{tot,ass}|}{T_{max}} \Rightarrow \frac{|Q_{tot,ced}|}{|Q_{tot,ass}|} > \frac{T_{min}}{T_{max}} \end{aligned}$$

essendo $|Q_{tot,ass}|$ e $|Q_{tot,ced}|$ il calore complessivamente assorbito e ceduto (in modulo) dal ciclo che stiamo considerando. Ne consegue:

$$\eta_{ciclo} = \frac{|Q_{tot,ass}| - |Q_{tot,ced}|}{|Q_{tot,ass}|} = 1 - \frac{|Q_{tot,ced}|}{|Q_{tot,ass}|} < 1 - \frac{T_{min}}{T_{max}} \quad (9-15)$$

Il rendimento di un ciclo arbitrario che lavora tra N sorgenti è dunque sempre inferiore al rendimento di un ciclo di Carnot che lavora tra le due temperature estreme.

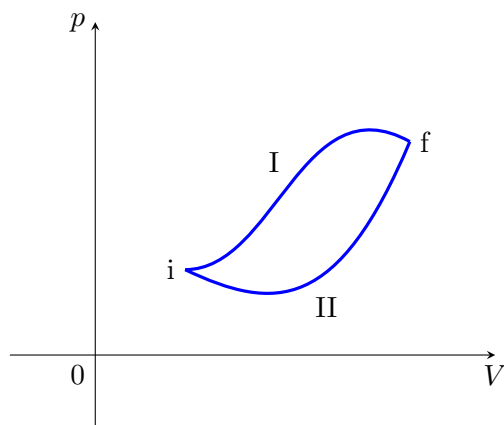


Figura 22: Due trasformazioni reversibili I e II congiungono gli stessi punti iniziale e finale (i e f). Si può mostrare che $\int_I \frac{\delta Q}{T} = \int_{II} \frac{\delta Q}{T}$.

10 Entropia

10.1 La definizione di entropia

Consideriamo due trasformazioni termodinamiche diverse (chiamiamole I e II), reversibili, che colleghino uno stesso punto iniziale i a uno stesso punto finale f . Consideriamo ora il ciclo composto dalla trasformazione I percorsa da i a f e dalla trasformazione II percorsa all'indietro, da f ad i . Essendo le trasformazioni reversibili, possiamo scrivere la (9-14) come un'uguaglianza:

$$\int_I \frac{\delta Q}{T} + \int_{II} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (10-1)$$

La trasformazione II è reversibile quindi $\int_{II} \frac{\delta Q}{T} = \int_{II} \frac{\delta Q}{T} - \frac{\delta Q}{T}$. Perciò:

$$\int_I \frac{\delta Q}{T} = \int_{II} \frac{\delta Q}{T} \quad (10-2)$$

Poiché I e II sono state scelte in modo del tutto arbitrario, ciò significa che l'*integrale di Clausius* calcolato su una trasformazione reversibile dipende solo dai punti iniziale e finale. Ne consegue che esiste una funzione primitiva S , che prende il nome di **entropia**, per cui:

Variazione di entropia

$$\int_{rev} \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f dS = S(f) - S(i) = \Delta S \quad (10-3)$$

S è funzione dello stato termodinamico del sistema ed è dunque a tutti gli effetti una sua coordinata termodinamica. S è una grandezza estensiva. La relazione (10-3) *definisce la variazione di entropia come l'integrale di Clausius lungo una trasformazione reversibile tra gli stati iniziale e finale*. L'unità di misura dell'entropia nel Sistema Internazionale è il J/K, come consegue dalla sua definizione. Per trasformazioni reversibili infinitesime vale:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS \quad (10-4)$$

dove dS è differenziale esatto.

Per comprendere cosa cambia nel momento in cui si considerano trasformazioni irreversibili, consideriamo di nuovo due trasformazioni I e II che congiungono gli stati i ed f . Tuttavia, supponiamo qui che la trasformazione I sia irreversibile e la II sia reversibile. Se si considera il ciclo composto dalla I percorsa nel suo unico verso possibile da i a f e la II percorsa all'indietro, da f a i , la (9-14) si scrive ora come disuguaglianza stretta:

$$\int_i^f \frac{\delta Q}{T} + \int_f^i \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad (10-5)$$

Per la trasformazione II possiamo comunque procedere come prima $\int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f -\frac{\delta Q}{T}$ ricavando questa volta:

$$\int_i^f \frac{\delta Q}{T} < \int_i^f \frac{\delta Q}{T} \quad (10-6)$$

L'integrale di Clausius lungo la trasformazione II, in quanto trasformazione reversibile, coincide con la variazione di entropia ΔS definita nella (10-3). Vista l'arbitrarietà di I possiamo concludere che per ogni trasformazione irreversibile che congiunge i a f :

$$\int_{irrev}^f \frac{\delta Q}{T} < \Delta S \quad (10-7)$$

cioè l'integrale di Clausius lungo una trasformazione irreversibile è sempre minore della variazione di entropia tra gli stati iniziale e finale della trasformazione.

Le considerazioni fin qui fatte ci danno indicazioni su come calcolare la variazione di entropia ΔS di un sistema termodinamico in una trasformazione arbitraria che congiunge uno stato i a uno stato f .

- Se la trasformazione è *reversibile*, si può calcolare ΔS come integrale di Clausius direttamente su quella trasformazione.
- Se la trasformazione è *reversibile*, ma l'integrale è difficoltoso, si può calcolare ΔS come integrale di Clausius su una trasformazione reversibile *diversa*, purché congiunga gli stessi stati iniziali e finale.
- Se la trasformazione è *irreversibile*, *non è corretto* calcolare ΔS come integrale di Clausius su quella trasformazione. Occorre considerare una trasformazione reversibile che congiunga gli stati iniziale e finale e sviluppare su di essa l'integrale di Clausius.

10.2 Principio di aumento dell'entropia

Per comprendere il significato e le implicazioni della definizione di entropia data nella sezione precedente è interessante considerare il caso di una trasformazione termodinamica T generica, tra uno stato i e uno stato f , svolta da un **sistema isolato**.

Unendo le relazioni (10-3) e (10-7) in modo da scrivere una relazione valida per trasformazioni reversibili e irreversibili, si ottiene:

$$\int_i^f \frac{\delta Q}{T} \leq \Delta S \quad (10-8)$$

Tuttavia, essendo il sistema isolato, esso non scambia calore con l'esterno e δQ è identicamente nullo nell'integrale di Clausius. Perciò, per una qualunque trasformazione termodinamica di un sistema isolato, la variazione di entropia del sistema è:

$$\Delta S \geq 0 \quad (10-9)$$

In particolare la (10-9) vale come uguaglianza del caso di trasformazioni reversibili.

Questa osservazione potrebbe sembrare a prima vista di interesse marginale, perché i sistemi termodinamici rilevanti nelle applicazioni spesso non sono isolati. Essa assume invece un significato

fondamentale se si considera che, in ultima analisi, l'*universo termodinamico è un sistema isolato*. Esso infatti, per definizione, non ha nessun altro corpo con cui può interagire, giacché li include tutti in sé. La disuguaglianza (10-9) ha quindi valenza universale, per ogni trasformazione termodinamica, se si considera l'entropia S_U dell'intero universo termodinamico. Essa permette in realtà di scrivere una **formulazione quantitativa** del Secondo Principio della Termodinamica, equivalente agli enunciati di Kelvin-Planck e Clausius.

Secondo Principio della Termodinamica (Principio di aumento dell'entropia)

L'entropia dell'universo non può mai diminuire. Per qualsiasi trasformazione termodinamica:

$$\Delta S_U \geq 0 \quad (10-10)$$

valendo l'uguaglianza nel caso di trasformazioni reversibili.

Si può mostrare in modo semplice l'equivalenza del Principio di aumento dell'entropia con l'enunciato di Kelvin-Planck; ricordiamo che affinché due enunciati siano equivalenti, deve essere possibile ricavare il secondo dal primo e viceversa. Che la (10-10) si possa derivare dall'enunciato di Kelvin-Planck è evidente da come è stata ricavata: essa è infatti una conseguenza diretta della definizione di entropia e della disuguaglianza di Clausius. Assumendo invece la (10-10) come principio, e avendo data la definizione di entropia come nella (10-3), l'enunciato di Kelvin-Planck può essere ricavato come segue. Consideriamo una macchina ciclica monoterma che scambia calore con un termostato a temperatura T_0 , e valutiamo la variazione di entropia dell'universo su un ciclo di funzionamento.

$$\Delta S_U = \Delta S_{\text{система}} + \Delta S_{\text{ambiente}} \quad (10-11)$$

Il sistema termodinamico, cioè la macchina, percorrendo un ciclo completo non varia il suo stato (tornando allo stato iniziale) e non varia neppure la sua entropia (l'entropia è funzione di stato!) perciò $\Delta S_{\text{система}} = 0$. La variazione di entropia rilevante, che contribuisce alla variazione di entropia dell'universo, è solamente $\Delta S_{\text{ambiente}}$ ovvero la variazione di entropia dell'unico termostato. La variazione di entropia del termostato si calcola valutando l'integrale di Clausius lungo una ipotetica trasformazione reversibile che congiunga gli stessi stati iniziale e finale. Sarà una trasformazione necessariamente isoterma a temperatura T_0 (il termostato per definizione non varia la sua temperatura!) per cui:

$$\Delta S_{\text{ambiente}} = \int \frac{\delta Q}{T_0} = \frac{1}{T_0} \int \delta Q = \frac{Q_T}{T_0} \quad (10-12)$$

dove Q_T è il calore scambiato dal termostato (considerato positivo se assorbito dal termostato, negativo se ceduto dal termostato al sistema). Dal punto di vista del sistema la stessa quantità di calore è scambiata con il segno opposto $Q = -Q_T$. Applicando ora la (10-10) e ricordando che per una macchina ciclica $Q = \mathcal{L}$ risulta:

$$0 \leq \Delta S_U = \Delta S_{\text{ambiente}} = \frac{Q_T}{T_0} = -\frac{Q}{T_0} = -\frac{\mathcal{L}}{T_0} \quad (10-13)$$

da cui consegue:

$$\mathcal{L} \leq 0$$

ovvero l'enunciato di Kelvin-Planck.

Come discusso, la (10-10) è valida *per ogni* trasformazione. È importante però ricordarsi, per una sua corretta applicazione, che essa è relativa solo all'entropia dell'*intero universo*: in una generica trasformazione l'entropia dell'ambiente o del sistema *può aumentare come diminuire*. È il bilancio dell'entropia tra il sistema e l'ambiente che è sempre nullo o positivo.

10.3 Significato dell'entropia

L'entropia è una grandezza fisica non direttamente misurabile (non esiste uno strumento che la possa misurare in modo diretto), né particolarmente suggerita dall'esperienza; tuttavia, la sua definizione consente una migliore comprensione dei fenomeni termodinamici. Ne sottolineiamo qui alcuni aspetti.

Entropia e irreversibilità

Consideriamo di nuovo un ciclo composto da due trasformazioni: una prima trasformazione, generica, da un punto i a un punto f , e una seconda trasformazione, reversibile, che riporta il sistema nello stato iniziale. Se consideriamo il ciclo nel suo complesso si ha:

$$0 \leq \Delta S_U = \Delta S_{ambiente}^I + \Delta S_{sistema}^I + \Delta S_{ambiente}^{II} + \Delta S_{sistema}^{II} \quad (10-14)$$

dove gli apici I e II indicano rispettivamente la prima trasformazione e la seconda trasformazione. Poiché la seconda trasformazione riporta il sistema nello stato iniziale e l'entropia è una funzione di stato, abbiamo naturalmente:

$$\Delta S_{sistema}^I + \Delta S_{sistema}^{II} = S_{sistema}(f) - S_{sistema}(i) - (S_{sistema}(i) - S_{sistema}(f)) = 0 \quad (10-15)$$

da cui:

$$0 \leq \Delta S_U = \Delta S_{ambiente}^I + \Delta S_{ambiente}^{II} = \Delta S_{ambiente} \quad (10-16)$$

Se la I è reversibile deve valere l'uguaglianza e quindi anche $\Delta S_{ambiente}^I + \Delta S_{ambiente}^{II} = 0$. In altre parole, la trasformazione II non solo riporta il sistema nel suo stato iniziale, ma può riportare anche l'ambiente nel suo stato iniziale. Se invece la prima trasformazione è irreversibile, la seconda trasformazione può riportare il sistema nello stato iniziale, ma non può fare la stessa cosa sull'ambiente, che aumenta al netto la sua entropia. Si comprende meglio, a questo punto, la definizione di trasformazione irreversibile come una trasformazione che **lascia una traccia nell'ambiente**, che non può essere cancellata. Questa traccia è quantificata dall'aumento di entropia dell'ambiente.

Direzione di svolgimento dei fenomeni naturali

Consideriamo il passaggio di una quantità di calore Q tra due termostati a temperatura differente, rispettivamente T_1 e $T_2 > T_1$. La variazione di entropia complessiva è data dalla somma della variazione di entropia dei due termostati:

$$\Delta S_U = \Delta S_1 + \Delta S_2 \quad (10-17)$$

Il processo è chiaramente irreversibile, perché non avviene attraversando stati di equilibrio successivi. Per il calcolo della variazione di entropia di ciascun termostato dobbiamo, almeno concettualmente, riferirci a un processo equivalente reversibile su cui calcolare l'integrale di Clausius. Ad esempio, possiamo immaginare un termostato a temperatura T_x che scambia calore con un altro sistema, la cui temperatura differisce da T_x per un infinitesimo. La temperatura T_x rimane in ogni caso costante nel processo, dato che il termostato non cambia mai la sua temperatura. La variazione di entropia di un termostato che scambia una quantità di calore Q è perciò:

$$\Delta S_x = \int \frac{\delta Q}{T_x} = \frac{1}{T_x} \int \delta Q = \frac{Q}{T_x} \quad (10-18)$$

dove il segno di Q deve essere valutato rispetto al termostato: positivo se il termostato riceve calore, negativo se il termostato lo cede. Applicando la (10-18) a ciascun termostato, se il termostato a temperatura T_2 cede calore e il termostato a temperatura T_1 ne acquista, otteniamo:

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= +\frac{|Q|}{T_1} & \Delta S_2 &= -\frac{|Q|}{T_2} \\ \Delta S_U &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = +\frac{|Q|}{T_1} - \frac{|Q|}{T_2} = |Q| \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} > 0 \end{aligned} \quad (10-19)$$

L'entropia dell'universo aumenta e infatti è questo il processo che avviene spontaneamente. Se ipotizziamo *per assurdo* che accada il contrario, cioè che sia il termostato T_2 ad acquistare calore e il termostato T_1 a cederlo, avremmo invece:

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= -\frac{|Q|}{T_1} & \Delta S_2 &= +\frac{|Q|}{T_2} \\ \Delta S_U &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{|Q|}{T_1} + \frac{|Q|}{T_2} = |Q|\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} < 0 \quad \textbf{impossibile}\end{aligned}\quad (10-20)$$

Una diminuzione dell'entropia dell'universo sarebbe infatti in contraddizione con il Secondo Principio della Termodinamica, così come espresso nel Principio di aumento dell'entropia. La variazione di entropia definisce dunque in modo quantitativo la direzione preferenziale di svolgimento dei fenomeni naturali: i processi fisici evolvono sempre nella direzione di aumento dell'entropia complessiva.

Energia inutilizzabile

Consideriamo una macchina di Carnot *irreversibile*, operante tra due termostati a temperatura T_1 e T_2 , per cui $\Delta S_U > 0$. Nello svolgimento di un ciclo, essa avrà assorbito una quantità di calore Q_2 dal termostato T_2 , svolto un lavoro \mathcal{L}_{irrev} , e ceduto al termostato T_1 una quantità di calore $Q_1 = \mathcal{L}_{irrev} - Q_2$. Come già analizzato, la variazione di entropia dell'universo su un ciclo coincide con la variazione di entropia dell'ambiente, ovvero dei termostati. Ricordando che il calore scambiato dal termostato è pari al calore scambiato dal sistema ma con segno opposto, si ha:

$$\begin{aligned}\Delta S_U &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = -\frac{\mathcal{L}_{irrev} - Q_2}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = \\ &= -\frac{\mathcal{L}_{irrev}}{T_1} + \frac{Q_2}{T_1} \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)\end{aligned}\quad (10-21)$$

Ricordando ora il rendimento di un ciclo di Carnot reversibile è $\eta_{rev} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ e che, per la definizione di rendimento $\mathcal{L}_{rev} = \eta_{rev} Q_2 = \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) Q_2$, possiamo ricavare:

$$\Delta S_U = -\frac{\mathcal{L}_{irrev}}{T_1} + \frac{\mathcal{L}_{rev}}{T_1}\quad (10-22)$$

$$\Delta \mathcal{L} = \mathcal{L}_{rev} - \mathcal{L}_{irrev} = T_1 \Delta S_U\quad (10-23)$$

In pratica, la variazione di entropia dell'universo, moltiplicata per la temperatura del termostato più freddo, indica la quantità di *lavoro inutilizzabile*, che è stata persa a causa dell'irreversibilità del ciclo utilizzato. La relazione (10-23), qui dimostrata per una macchina di Carnot, si può generalizzare a una trasformazione termodinamica irreversibile arbitraria in cui il sistema interagisce con N termostati (vedi Riquadro 10-1). T_1 è in tal caso la temperatura del termostato più freddo tra quelli utilizzati. L'aumento di entropia dell'universo, in un ciclo termico, indica dunque le inefficienze, rispetto a un caso ideale, nella conversione di calore in lavoro. Poichè questo aumento di entropia non è più rimediabile con alcun'altra trasformazione (l'entropia dell'universo non può essere mai diminuita), l'energia che non è stata convertita in lavoro in quel ciclo si è come *degradata* ed è, da questo punto di vista, "perduta" per sempre.

Riquadro 10-1

Consideriamo una macchina irreversibile che lavora tra N termostati (scambiando con il termostato i -esimo la quantità di calore Q_i) e che produce in un ciclo la variazione di entropia dell'universo $\Delta S_U \geq 0$. Paragoniamo il lavoro \mathcal{L}_{irr} svolto da questa macchina in un ciclo con il lavoro \mathcal{L}_{rev} svolto da una macchina reversibile che lavori tra gli stessi termostati.

La variazione di entropia dell'universo in un ciclo è pari alla variazione di entropia dell'ambiente, ovvero dei termostati:

$$\Delta S_U = - \sum \frac{Q_i}{T_i}$$

(ricordiamo che il calore scambiato dal punto di vista del termostato ha il segno opposto rispetto a quello scambiato dal punto di vista della macchina).

D'altro canto, il lavoro della macchina irreversibile in un ciclo è pari, per il Primo Principio, al calore totale scambiato dalla macchina:

$$\mathcal{L}_{irr} = \sum Q_i$$

Si può dimostrare (vedi Riquadro 9-1) che una qualsiasi macchina reversibile che lavora tra n termostati compie lo stesso lavoro di N macchine di Carnot \bar{C}_i che lavorano tra questi termostati e un termostato comune a temperatura arbitraria T_0 . Per calcolare \mathcal{L}_{rev} possiamo perciò riferirci a questa situazione, e più in particolare al caso in cui il termostato comune ha la stessa temperatura T_0 della sorgente più fredda già a disposizione, per cui $T_0 \leq T_i \quad \forall i$. Consideriamo anche che la macchina di Carnot \bar{C}_i scambi con il termostato T_i la stessa quantità di calore Q_i scambiata dalla macchina irreversibile.

Per tali macchine di Carnot, con $i \neq 0$, si ha allora:

$$\mathcal{L}_{\bar{C}_i} = Q_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right)$$

per cui:

$$\mathcal{L}_{rev} = \sum \mathcal{L}_{\bar{C}_i} = \sum Q_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) = \sum Q_i - T_0 \sum \frac{Q_i}{T_i} = \mathcal{L}_{irr} + T_0 \Delta S_U$$

$$\Delta \mathcal{L} = \mathcal{L}_{rev} - \mathcal{L}_{irr} = T_0 \Delta S_U$$

Abbiamo dunque dimostrato la formula (10-23) per un ciclo irreversibile qualsiasi. È immediato estenderne la validità non solo a un ciclo, ma anche a una *singola trasformazione* irreversibile. Infatti, considerando un ciclo composto da tale trasformazione irreversibile e da un'altra reversibile qualsiasi che riporti il sistema nello stato iniziale, è chiaro che la parte reversibile non produce nessun contributo di ΔS_U , e quindi l'intera $\Delta \mathcal{L} = \mathcal{L}_{rev} - \mathcal{L}_{irr}$ è da attribuire alla parte irreversibile.

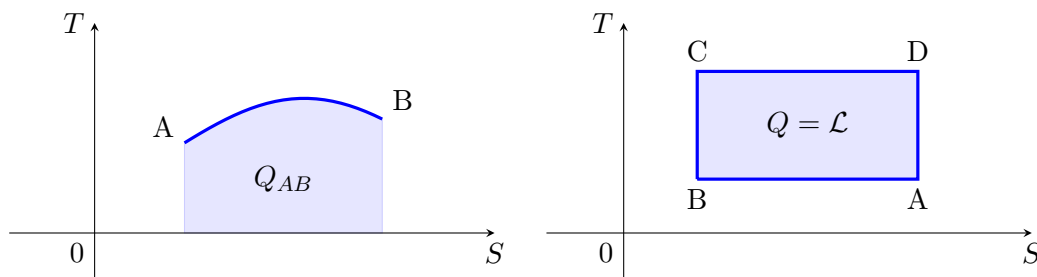


Figura 23: A sinistra, esempio di trasformazione termodinamica reversibile, da uno stato A a uno stato B, rappresentata sul piano TS : l'area sottesa alla curva rappresenta il calore scambiato durante la trasformazione. A destra, ciclo di Carnot rappresentato sul piano TS : le trasformazioni AB e CD sono isoterme, le trasformazioni BC e DA sono adiabatiche (isoentropiche).

10.4 Entropia dei sistemi idrostatici

Come già discusso, l'entropia S è funzione di stato di un sistema termodinamico e può dunque essere assunta come coordinata termodinamica del sistema. Nel caso dei **sistemi idrostatici**, che necessitano di sole due coordinate termodinamiche per definire univocamente il loro stato, se si specifica l'entropia è necessaria una sola altra grandezza (p, T, V, \dots) per completare l'informazione sullo stato. L'impiego della coppia (T, S) è particolarmente comune per indicare lo stato dei sistemi idrostatici e presenta alcuni vantaggi pratici nella rappresentazione grafica delle trasformazioni (vedi Figura 23).

Per trasformazioni infinitesime la variazione di entropia è data dalla (10-4) da cui si ricava immediatamente:

$$\delta Q|_{rev} = T dS \quad (10-24)$$

Integrando su una trasformazione reversibile si ottiene:

$$Q_{rev} = \int_{rev} \delta Q = \int_{rev} T dS \quad (10-25)$$

L'area sottesa a una curva che rappresenta una trasformazione reversibile nel piano TS è perciò pari al *calore scambiato* durante una trasformazione. Si noti la complementarità con il piano pV , in cui l'area è equivalente al lavoro \mathcal{L} sviluppato. Nel caso di un ciclo reversibile, l'area racchiusa nella curva che lo descrive è pari al calore netto scambiato lungo tutto il ciclo, che per il Primo Principio della Termodinamica è anche pari al lavoro netto prodotto dal ciclo ($\mathcal{L} = Q$). Per quanto riguarda le trasformazioni irreversibili, invece, come nel caso del piano pV , non è possibile una rappresentazione rigorosa sul grafico perchè lo stato del sistema può non essere ben definito durante la trasformazione. Se la trasformazione è adiabatica, $\delta Q = 0$ per definizione lungo tutta la trasformazione, quindi $\Delta S = 0$; tale trasformazione è detta infatti anche *isoentropica* e si può rappresentare sul piano TS con un segmento orizzontale. Se la trasformazione è isoterma invece $T = \text{cost.}$ e quindi $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T}$ (abbiamo già sfruttato questa relazione per le trasformazioni subite dei termostati); essa si può per definizione rappresentare sul piano TS con un segmento verticale. Il ciclo di Carnot, che è composto da due trasformazioni isoterme e da due trasformazioni isobare, si rappresenta semplicemente sul piano TS con un rettangolo (Figura 23).

È possibile ricavare una espressione analitica per la variazione di entropia tra lo stato iniziale e finale anche per altri tipi di trasformazioni, sfruttando sempre la definizione generale (10-3), se è nota l'espressione analitica della quantità di calore scambiato lungo la trasformazione. Ad esempio, per le trasformazioni notevoli dei *gas perfetti* valgono le espressioni riportate in Tabella 4.

In ogni caso, è utile ricordare che la variazione di entropia dipende solamente dagli stati iniziale e finale e *non* dalla particolare trasformazione eseguita. Perciò, data una *qualsiasi* trasformazione, anche irreversibile, da uno stato i a uno stato f , è possibile calcolare la variazione di entropia del sistema sfruttando una trasformazione o una combinazione di trasformazioni reversibili che congiungano gli stessi stati iniziale e finale, e su cui sia facile eseguire il calcolo analitico.

Adiabatica	$\delta Q = 0$	$\Delta S = 0$
Isocora	$\delta Q = nc_V dT$	$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = nc_V \ln \frac{T_f}{T_i} = nc_V \ln \frac{p_f}{p_i}$
Isobara	$\delta Q = nc_p dT$	$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = nc_p \ln \frac{T_f}{T_i} = nc_p \ln \frac{V_f}{V_i}$
Isoterma	$\delta Q = \delta \mathcal{L} = p dV$	$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln \frac{p_i}{p_f}$

Tabella 4: Espressioni della variazione di entropia ΔS di un gas perfetto che compie alcune trasformazioni reversibili notevoli, calcolate a partire dall'espressione di δQ lungo quella trasformazione.

Consideriamo un **gas perfetto** che passi da uno stato (p_i, V_i, T_i) a uno stato (p_f, V_f, T_f) . È possibile, ad esempio, congiungere i due punti con la successione di una trasformazione isocora, che porta la pressione del sistema da p_i a p_f , e di una trasformazione isobara, che porta il volume del sistema da V_i a V_f . Oppure, è possibile congiungere i ad f tramite la successione di una trasformazione isoterma che porti il volume V_i a V_f e poi una isocora che porti la temperatura da T_i a T_f . Oppure ancora, da una isoterma che raggiunga la pressione p_f seguita da una isobara che porti la temperatura da T_i a T_f . Scrivendo analiticamente la somma delle variazioni di entropia delle coppie di trasformazioni considerate si può giungere alle seguenti espressioni:

$$\Delta S = nc_V \ln \frac{p_f}{p_i} + nc_p \ln \frac{V_f}{V_i} = \quad (10-26)$$

$$= nR \ln \frac{V_f}{V_i} + nc_V \ln \frac{T_f}{T_i} = \quad (10-27)$$

$$= nR \ln \frac{p_i}{p_f} + nc_p \ln \frac{T_f}{T_i} \quad (10-28)$$

Esse hanno validità generale per un gas perfetto che compia una trasformazione arbitraria, reversibile o irreversibile, da uno stato i a uno stato f .

Appendici

A Il Terzo Principio della Termodinamica

La definizione di *variazione di entropia* come:

$$S(f) - S(i) = \int_{rev, i}^f \frac{\delta Q}{T}$$

basata sul teorema di Clausius, ovvero sul Secondo Principio della Termodinamica, non ci permette di definire un valore assoluto per questa quantità. In altre parole, l'entropia risulta definita in questa maniera a meno di una costante additiva, che il Secondo Principio non può precisare. Per la determinazione di questa costante è necessario stabilire un ulteriore principio. Proposto inizialmente da Walther Nernst nel 1906, il Terzo Principio della Termodinamica è stato oggetto di discussioni all'interno della comunità scientifica, ad oggi non del tutto risolte, sia sulla sua natura (di Teorema o Principio), sia riguardo al modo in cui debba essere più correttamente formulato. Lo discuteremo nel seguito molto brevemente¹⁵.

Terzo Principio della Termodinamica

L'entropia di ogni sistema allo zero assoluto può sempre essere posta uguale a zero.

$$S(T = 0) = 0 \quad (\text{A-1})$$

In base a questa affermazione, tutti i possibili stati di un sistema termodinamico a $T = 0$ hanno lo stesso valore finito di entropia, che può essere assunto come nullo. Si può prendere uno qualsiasi di questi stati come riferimento per calcolare l'entropia di uno stato A arbitrario come:

$$S(A) = \int_{rev, T=0}^A \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{A-2})$$

Una importante conseguenza del Terzo Principio della Termodinamica è la seguente.

La capacità termica di ogni corpo tende ad annullarsi quando la sua temperatura tende allo zero assoluto.

Si calcoli infatti l'entropia di un corpo, a una data temperatura T , secondo la definizione (A-2):

$$S = S(T) - S(0) = \int_{\alpha, T=0}^T \frac{\delta Q}{T} = \int_{\alpha, 0}^T \frac{C_{\alpha}(T)}{T} dT \quad (\text{A-3})$$

dove abbiamo scelto una trasformazione reversibile α per congiungere lo stato a entropia nulla in $T = 0$ con lo stato finale, e $C_{\alpha}(T)$ è la capacità termica calcolata su quella trasformazione. Concretamente, questa trasformazione potrebbe essere ad esempio una trasformazione isocora o isobara, e allora C_{α} sarebbe la capacità termica a volume o pressione costante.

L'integrale scritto nella (A-3) deve necessariamente convergere, perché per il Terzo Principio $S(0)$ ha valore finito (e in particolare nullo). Ne consegue che $C_{\alpha}(T)$ deve tendere a zero per $T \rightarrow 0$. Questo risultato dedotto qui in maniera puramente teorica è confermato da misure sperimentali sul calore specifico dei solidi a basse temperature. È importante notare che il fatto di scrivere un integrale avente come estremo inferiore lo zero assoluto non implica la possibilità di raggiungerlo in pratica (possibilità esclusa sempre dal Terzo Principio, come si discuterà tra poco); infatti, escludere il punto estremo dal dominio di integrazione non cambia il valore dell'integrale.

Un'ulteriore importante conseguenza, che è usata largamente come formulazione alternativa dello stesso Terzo Principio, è che:

¹⁵A partire dall'enunciato così come riportato da E. Fermi, "Thermodynamics" (1936).

È impossibile, per un dato sistema termodinamico, raggiungere lo zero assoluto in un tempo finito o con un numero finito di trasformazioni.

Senza entrare nel dettaglio delle dimostrazioni matematiche, si può motivare questa proposizione come segue. Supponiamo che esista un processo che permette di raffreddare un dato sistema dalla temperatura T fino allo zero assoluto in un tempo finito. Questo processo potrà essere costituito da un numero finito di trasformazioni. Concentriamoci dunque sull'ultimo passaggio, che porterà il sistema da uno stato a temperatura $T_1 > 0$ fino allo stato a temperatura $T = 0$. Anzitutto, valutiamo l'entropia dello stato a temperatura T_1 . Abbiamo visto che, per il Terzo Principio essa si può calcolare svolgendo l'integrale di Clausius su una trasformazione reversibile congiunga uno stato a piacimento con $T = 0$ allo stato finale. Ad esempio, possiamo sfruttare una isocora da $T = 0$ a $T = T_1$:

$$S(T_1) = \int_0^{T_1} \frac{C_V(T)}{T} dT$$

Poiché è naturale considerare $C_V(T) > 0$ (per quanto piccolo o grande possa essere) ad ogni temperatura, sarà anche $S(T_1) > 0$. Consideriamo ora più specificamente quell'ultima trasformazione di raffreddamento che dovrebbe portare il sistema da T_1 allo zero assoluto. Da un lato, questo ultimo passaggio *non potrebbe essere che adiabatico*, perché se il sistema per raffreddarsi scambiava calore con qualche termostato, dovrebbe necessariamente cedere calore a un termostato più freddo, ovvero un termostato già presente allo zero assoluto.¹⁶ D'altra parte, una trasformazione adiabatica è per definizione isoentropica, allora $S(T_1) = S(0) = 0$; questo è in contraddizione con il fatto che $S(T_1) > 0$. È dunque impossibile raggiungere $T = 0$ con delle trasformazioni finite o comunque in un tempo finito. È invece possibile, almeno in linea di principio, avvicinarsi indefinitamente ad esso, con una singola trasformazione o con una successione di trasformazioni.

¹⁶Se si considerasse l'esistenza di un ulteriore termostato a temperatura $T'_1 < T_1$, ma $T'_1 > 0$, si potrebbe eseguire parte del raffreddamento scambiando calore con quest'ultimo, ma giunti in T'_1 si riproporrebbe lo stesso problema!

B Gas reali

Nel discutere il modello di gas perfetto abbiamo già ampiamente sottolineato come esso costituisca solamente un'approssimazione del comportamento reale dei gas. In particolare, tale modello semplice funziona bene soprattutto a basse pressioni (gas rarefatti) ed alte temperature, ovvero quando le interazioni reciproche tra le particelle che compongono il gas diventano trascurabili.

Una differenza importante di un gas reale rispetto a un gas perfetto è che, in determinate condizioni, può effettuare un passaggio di stato. Tipicamente, per una sostanza omogenea, si può tracciare un grafico simile a quello riportato in Figura 24a, per cui a diversi valori di pressioni e volume si osservano stati di aggregazione diversi. Si individua un punto C detto *punto critico*, a cui corrispondono una pressione critica p_C e una temperatura critica T_C , al delimitare della regione in cui è possibile la coesistenza di liquido e vapore.¹⁷ In particolare, si osserva sperimentalmente che è possibile liquefare la sostanza dallo stato aeriforme abbassando la temperatura (con una trasformazione a p costante) solo se la pressione è inferiore a p_C . Alternativamente, la liquefazione può avvenire comprimendo il vapore, ma solo se la temperatura è inferiore a T_C .

Anche limitandoci alle regioni di coordinate termodinamiche in cui una sostanza si trova nello stato aeriforme, il suo comportamento può differenziarsi rispetto a quello di un gas perfetto. L'Equazione di Stato del gas perfetto impone che la quantità $\frac{pV}{nRT}$ sia identicamente uguale a 1 per ogni valore di temperatura e pressione. In realtà, vediamo dalla Figura 24b che, nel caso di gas reali (il grafico riporta i dati sperimentali relativi all'aria atmosferica), essa tende a 1 per basse pressioni mentre si discosta da 1 in modo non trascurabile per pressioni molto elevate. Notiamo inoltre che l'andamento è diverso a seconda della temperatura.

Per fornire un modello più fedele del comportamento di un gas reale, si potrebbe quindi scrivere:

$$\frac{pV}{nRT} = f(p, T) \quad (\text{B-1})$$

Si tratta ora di fornire una qualche espressione per la funzione $f(p, T)$. Una buona espressione matematica per dettagliare $f(p, T)$ può essere un'espansione in serie di potenze di p , che prende il nome di **sviluppo del viriale**.¹⁸

Sviluppo del viriale

$$\frac{pV}{nRT} = 1 + Bp + Cp^2 + \dots \quad (\text{B-2})$$

In pratica, si tratta di scrivere in serie di Taylor le curve rappresentate in un grafico analogo a quello di Figura 24b, per un dato gas o miscela di gas. I coefficienti B , C ,... (detti coefficienti del viriale) possono essere ricavati dall'adattamento dei dati sperimentali e dipendono dalla temperatura T . Esistono tuttavia anche dei modelli microscopici, più complessi di quello presentato nell'Appendice C, che permettono di calcolare i primi coefficienti dello sviluppo con espressioni analitiche. Nell'utilizzo pratico, la serie può essere troncata al numero di termini che consente di ottenere una precisione sufficiente per le applicazioni. Spesso, la serie troncata al secondo termine o addirittura al primo può già dare un'ottima accuratezza.

Oltre allo sviluppo del viriale esistono poi modelli alternativi che, modificando l'Equazione di Stato dei gas perfetti con un approccio *semiempirico*, riescono a descrivere con buona approssimazione il comportamento dei gas reali almeno in alcuni intervalli di coordinate termodinamiche. Il più celebre di questi ultimi è probabilmente quello sviluppato da Johannes Diderik van der Waals nel 1873, in cui l'Equazione di Stato dei gas è modificata come segue:

¹⁷Si dice che una sostanza è in stato di *vapore* se si trova in stato aeriforme ma può passare allo stato liquido se è adeguatamente compressa.

¹⁸Una rappresentazione alternativa può essere data anche in serie di potenze di $1/V$.

Equazione di van der Waals

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT \quad (\text{B-3})$$

dove a e b sono due costanti ricavate sperimentalmente. Si può osservare che, rispetto all'equazione di stato dei gas perfetti, sono state modificate le espressioni della pressione e del volume. Alcune curve isoterme calcolate con questa equazione sono rappresentate in Figura 25.

- Al volume V è stata sottratta una quantità nb . In pratica, si considera che le particelle del gas non siano più puntiformi ma abbiano un loro ingombro: più in particolare si assume che un numero di Avogadro di particelle di gas occupi un volume pari a b . A questo punto il volume disponibile per il gas è proprio

$$V - nb$$

- Ricavando dalla (B-3) la pressione p si ottiene:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2} \quad (\text{B-4})$$

Il termine an^2/V^2 , per a positivo, porta a una diminuzione della pressione del gas rispetto al caso del gas perfetto. Questo termine può essere infatti giustificato anche da considerazioni teoriche, tenendo conto di un'attrazione reciproca tra le particelle di gas. La forza attrattiva tra le particelle diminuisce la pressione sulle superfici del recipiente.

L'equazione di van der Waals permette di descrivere il comportamento dei gas anche vicino alla liquefazione. Non solo, essa permette di descrivere in qualche modo anche il comportamento del liquido a seguito del passaggio di stato. Si può prendere ad esempio la curva disegnata per $T = 288$ K in Figura 25a, che rappresenta la compressione isoterma di 1 mol di anidride carbonica, al di sotto della temperatura critica.¹⁹ La parte della curva a destra del punto B indica il comportamento del gas prima della liquefazione, la parte della curva a sinistra del punto A indica il comportamento del liquido. Nella regione intermedia AB la curva data dall'equazione di van der Waals disegna un comportamento non fisico, con delle oscillazioni (parte tratteggiata della curva). Sperimentalmente si osserva in questa regione un tratto a pressione costante. Chiaramente, per pressioni sufficientemente basse o temperature sufficientemente alte l'equazione di van der Waals tende asintoticamente a quella dei gas perfetti, come si può vedere in Figura 25b e come si può evidenziare anche calcolando i limiti matematici. È notevole come un'unica formula, relativamente semplice, riesca a spiegare una tale varietà di comportamenti di un sistema fisico reale.

Si potrebbe anche dimostrare la seguente espressione per l'energia interna di un gas di van der Waals:

$$U = nc_V T - \frac{a}{V} + \text{cost.} \quad (\text{B-5})$$

Si nota che essa consiste nell'espressione valida per il gas perfetto ($nc_V T$) a cui si sottrae un contributo inversamente proporzionale al volume V e proporzionale al coefficiente a , che come già detto quantifica l'interazione tra le particelle del gas. Considerando anche questa interazione reciproca tra particelle, l'energia interna di un gas reale *non dipende più dalla sola temperatura*.

¹⁹Il grafico si riferisce all'anidride carbonica nel senso che sono stati impiegati i parametri a e b che meglio adattano i dati sperimentali relativi a questo gas. Per l'anidride carbonica, $T_C \simeq 304$ K.

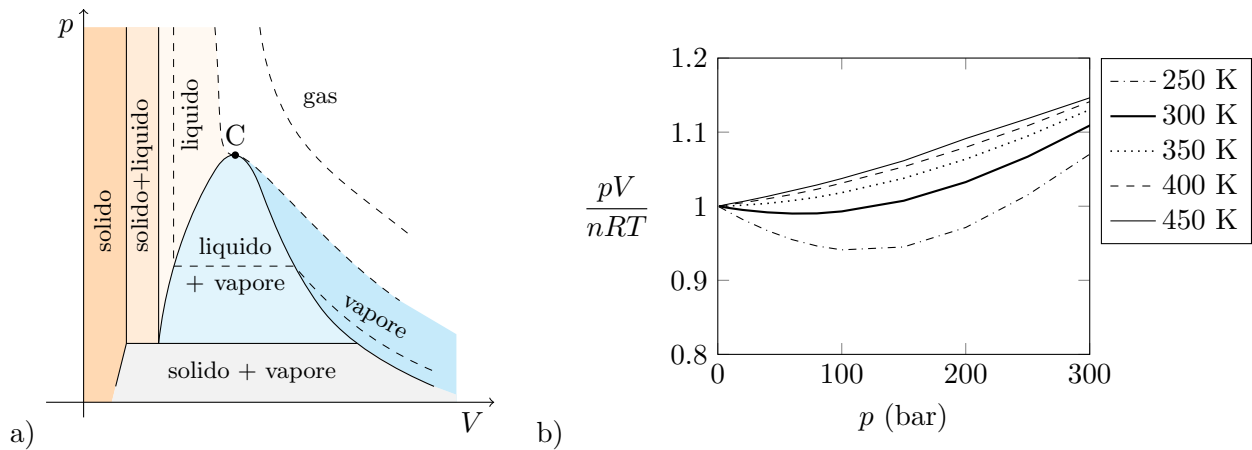


Figura 24: a) Rappresentazione degli stati di aggregazione tipicamente osservati per una sostanza omogenea al variare della pressione p e del volume V . Le linee tratteggiate rappresentano trasformazioni isoterme. b) Valori sperimentalmente misurati di pV/nRT per l'aria atmosferica per diverse pressioni e temperature.

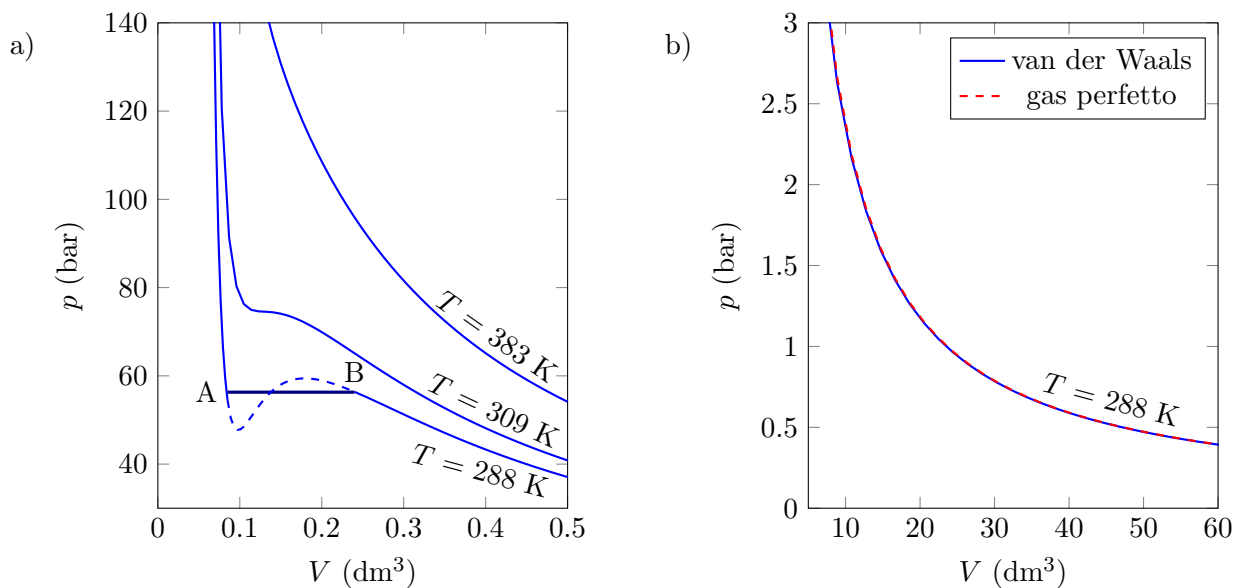


Figura 25: (a) Curve pV date dall'Equazione di van der Waals per 1 mol di anidride carbonica. Alle alte pressioni e per temperature sufficientemente basse le curve si discostano notevolmente dall'andamento iperbolico dato dalla legge di Boyle (gas perfetto). Nelle regioni di liquefazione parziale (curva AB tratteggiata) la curva di van der Waals produce un comportamento non fisico: sperimentalmente si osserva invece un tratto a pressione costante (tratto AB, continuo). (b) Se il gas è sufficientemente rarefatto, ovvero la pressione è sufficientemente bassa, la curva data dall'equazione di van der Waals tende a coincidere con quella prevista dall'Equazione di Stato dei gas perfetti.

C Elementi di Teoria Cinetica dei gas

C.1 I fondamenti del modello

È stato definito *gas ideale* o *gas perfetto* un sistema termodinamico che segue la legge di stato:

$$pV = nRT$$

e la cui energia interna è dipendente unicamente dalla temperatura

$$U = U(T)$$

Le relazioni di cui sopra sono state ricavate a partire da osservazioni empiriche macroscopiche e non fanno riferimento, di per sé, a una descrizione della materia in termini microscopici. In realtà, le relazioni che regolano il comportamento macroscopico dei gas perfetti possono essere anche ricavate a partire da un **modello microscopico** basato su semplici ipotesi, che discuteremo qui nei suoi tratti fondamentali.

Modello microscopico del gas perfetto

1. Un gas perfetto è un sistema composto da un numero molto elevato di particelle identiche, rigide e puntiformi, cioè di volume trascurabile.
2. Il comportamento delle particelle è statisticamente isotropo.
3. Le particelle interagiscono tra loro unicamente tramite urto elastico. Perciò:
 - Non sussistono interazioni a distanza tra le particelle e l'energia meccanica del sistema è unicamente cinetica.
 - Gli urti avvengono conservando la quantità di moto e l'energia meccanica.
4. Le pareti del recipiente possono essere considerate di massa infinita. Gli urti con le pareti del recipiente sono anch'essi elastici e privi di attrito (non si manifestano forze tangenziali).

Si può intuire come il comportamento di queste particelle idealizzate possa essere molto simile a quello reale degli atomi o delle molecole di un gas, quando questo gas è sufficientemente rarefatto e lontano dal punto di fusione. Infatti, in queste condizioni il volume occupato dalle molecole (che sono sicuramente in grande numero!) è trascurabile rispetto a quello del recipiente. Inoltre, essendo il gas rarefatto, le molecole sono mediamente molto lontane tra loro rispetto alle loro dimensioni: non interagiscono a meno che non si incontrino in un urto.

C.2 Approccio statistico

Lo studio di questo enorme insieme di particelle puntiformi si baserà sull'applicazione delle leggi della meccanica newtoniana. Non cercheremo, però, di descrivere in dettaglio il moto di ciascuna particella; bensì, sfrutteremo gli strumenti della statistica per ricavarne delle grandezze medie o complessive. Prima di entrare nel dettaglio della trattazione è utile fare alcune considerazioni riguardo alle grandezze statistiche che utilizzeremo nel seguito.

Il moto della particella i -esima, in un dato istante di tempo, è caratterizzato dal suo vettore posizione \vec{r}_i e dal suo vettore velocità \vec{v}_i . Avendo N particelle, si può definire la *velocità media* come:

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \sum \vec{v}_i \quad (\text{C-1})$$

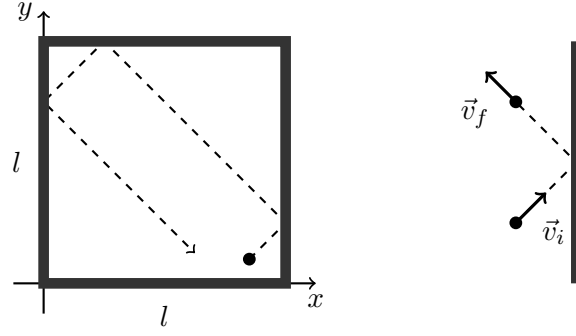


Figura 26: (a sinistra) Illustrazione di un recipiente cubico di lato l contenente una particella di gas che urta elasticamente le pareti. (a destra) Dettaglio di un urto contro una delle pareti. La particella ha inizialmente velocità $\vec{v}_i = v_{x,i}\vec{u}_x + v_{y,i}\vec{u}_y$. Dopo l'urto essa inverte il segno della componente della velocità parallela a x e conserva la componente parallela a y : $\vec{v}_f = -v_{x,i}\vec{u}_x + v_{y,i}\vec{u}_y$.

L'ipotesi di isotropia implica tuttavia:

$$\langle \vec{v} \rangle = 0 \quad (\text{C-2})$$

Infatti, non esistendo una direzione preferenziale, e visto l'elevatissimo numero di particelle, possiamo immaginare che per ogni particella i -esima avente velocità \vec{v}_i ne esista anche un'altra, j -esima, per cui $\vec{v}_j = -\vec{v}_i$. In questo modo la sommatoria nella (C-1) diventa nulla.

Una grandezza diversa è la *velocità quadratica media*, cioè la media dei quadrati delle velocità:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum v_i^2 \quad (\text{C-3})$$

Questa a priori non sarà nulla, perché è una somma di quantità positive e in generale non nulle.

Preso un sistema di riferimento cartesiano xyz possiamo scomporre la velocità sulle diverse direzioni:

$$v_i^2 = |\vec{v}_i|^2 = v_{x,i}^2 + v_{y,i}^2 + v_{z,i}^2 \quad (\text{C-4})$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum v_{x,i}^2 + \frac{1}{N} \sum v_{y,i}^2 + \frac{1}{N} \sum v_{z,i}^2 = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \quad (\text{C-5})$$

L'ipotesi di isotropia qui comporta che le medie quadratiche delle tre componenti della velocità siano uguali tra loro:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$

e si ricava perciò:

$$\langle v^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle = 3\langle v_y^2 \rangle = 3\langle v_z^2 \rangle \quad (\text{C-6})$$

C.3 Interpretazione microscopica della pressione

Consideriamo un recipiente, per semplicità cubico di lato l , contenente una certa quantità di gas perfetto, e fissiamo un sistema di riferimento cartesiano con gli assi orientati lungo gli spigoli del recipiente, come in Figura 26.

Cominciamo a concentrare l'attenzione su una singola particella di gas, che urta la parete laterale destra del recipiente in figura, ortogonale all'asse x ; la particella avrà massa m e velocità iniziale \vec{v}_i . Poiché assumiamo la massa della parete del recipiente molto maggiore di quella della particella, l'urto può essere descritto come un urto elastico contro un corpo di massa infinita. In queste condizioni, la particella dopo l'urto presenta una componente x della velocità uguale e contraria a quella che aveva prima dell'urto. In particolare, la conservazione della quantità di moto nell'urto si può scrivere, per la componente x , come:

$$mv_{x,i} = -mv_{x,i} + \Delta q_i \quad (\text{C-7})$$

dove Δq_i è l'impulso (ovvero la variazione di quantità di moto) trasferito alla parete.

$$\Delta q_i = 2mv_{x,i} \quad (\text{C-8})$$

Ogni particella che urta la parete del recipiente imprime su di essa un impulso. Ma quanti urti avvengono in un'unità di tempo? O, in altre parole, quanto tempo intercorre tra un urto e l'altro? Se la particella considerata è l'unica particella presente nel recipiente, l'intervallo di tempo $\Delta\tau$ tra due urti successivi della particella contro la stessa parete è il tempo impiegato dalla particella a percorrere il recipiente cubico, rimbalzare sulla parete opposta e tornare indietro. Poiché il modulo della componente x della velocità non subisce mai variazioni:²⁰

$$\Delta\tau = \frac{2l}{v_x} \quad (\text{C-9})$$

In questo caso, la quantità di moto trasferita alla parete *nell'unità di tempo* dalla particella i -esima è $\Delta q_i/\Delta\tau$. Se nel recipiente sono presenti N particelle indipendenti, che non si urtano mai tra di loro, la quantità di moto totale trasferita alla parete nell'unità di tempo è semplicemente la somma di tutte le $\Delta q_i/\Delta\tau$:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta\tau} = \sum_i \frac{\Delta q_i}{\Delta\tau} = \sum_i \frac{2mv_{x,i}^2}{2l} = \frac{m}{l} \sum_i v_{x,i}^2 \quad (\text{C-10})$$

dove le sommatorie sono operate su tutte le N particelle presenti nel volume del recipiente. Si potrebbe mostrare che il risultato rimane valido anche includendo la possibilità che le diverse particelle si urtino tra di loro con urti elastici, come contemplato nel nostro modello microscopico di gas perfetto.

Per il Teorema dell'Impulso la quantità di moto trasferita a un corpo nell'unità di tempo equivale alla forza esercitata su di esso. La *forza esercitata per unità di superficie* è invece, per definizione, la **pressione**; possiamo quindi scrivere la pressione p che il gas perfetto sta esercitando sulla parete del recipiente (parete di area $S = l^2$) come:

$$p = \frac{\Delta Q}{\Delta\tau S} = \frac{m}{l^3} \sum_i v_{x,i}^2 \quad (\text{C-11})$$

Elaboriamo ulteriormente questa espressione notando che $l^3 = V$ (il volume del recipiente) e che, come discusso nella sezione C.2, $\langle v^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle = \frac{3}{N} \sum_i v_{x,i}^2$. Si ottiene:

$$p = \frac{mN}{3V} \langle v^2 \rangle \quad \rightarrow \quad \boxed{pV = \frac{mN}{3} \langle v^2 \rangle} \quad (\text{C-12})$$

L'equazione (C-12), nota come *equazione di Joule-Clausius-Krönig*, è interessante perché lega grandezze macroscopiche, quali la pressione e il volume del gas, a grandezze microscopiche, quali il numero delle particelle costituenti, la loro velocità quadratica media e la loro massa.

C.4 La temperatura

È evidente la somiglianza dell'equazione di Joule-Clausius-Krönig con l'Equazione di Stato dei gas perfetti. Nell'Equazione di Stato compare la **temperatura**, che ancora non abbiamo legato a grandezze microscopiche. Possiamo procedere allora con un confronto puntuale delle due equazioni:²¹

$$\begin{cases} pV = \frac{mN}{3} \langle v^2 \rangle \\ pV = Nk_B T \end{cases} \quad \rightarrow \quad Nk_B T = \frac{mN}{3} \langle v^2 \rangle \quad (\text{C-13})$$

²⁰L'urto contro la parete opposta è analogo a quello descritto, gli urti eventuali contro altre pareti non modificano in alcun modo la componente x della velocità.

²¹Risulta qui conveniente utilizzare l'Equazione di Stato nella forma (3-7) che fa riferimento al numero di particelle di gas, anziché al numero di moli.

per cui possiamo scrivere:

$$\frac{3}{2}k_B T = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \langle E_K \rangle \quad (\text{C-14})$$

dove $\langle E_K \rangle$ è l'energia cinetica media di una particella. La temperatura T di un gas è dunque una grandezza macroscopica direttamente proporzionale all'energia cinetica media delle particelle che costituiscono il gas:

$$T = \frac{2\langle E_K \rangle}{3k_B} \quad (\text{C-15})$$

ovvero legata alla loro velocità quadratica media:

$$\langle v^2 \rangle = 3 \frac{k_B T}{m} \quad (\text{C-16})$$

La temperatura corrisponde a una misura mediata dei movimenti microscopici disordinati delle particelle. Non ha senso d'altra parte definire la temperatura per una *singola* particella microscopica: essa, se assimilata a un punto materiale, come nel nostro modello del gas ideale, può avere solo energia meccanica. Quello che macroscopicamente vediamo come temperatura, o energia interna di un corpo riscaldato, è l'effetto complessivo del moto di molte particelle.

C.5 L'energia interna e il calore molare

In modo consistente con le ipotesi fatte nel nostro modello microscopico, si può considerare che l'unica energia che le particelle possiedono sia quella Meccanica e più in particolare quella cinetica. A questa deve corrispondere l'**energia interna**.

L'energia cinetica complessiva di tutte le N particelle presenti è:

$$E_{K,tot} = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{2} m \sum_i v_i^2 = N \cdot \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \quad (\text{C-17})$$

Sostituendo al posto di $\langle v^2 \rangle$ la relazione (C-16) otteniamo

$$U = E_{K,tot} = N \cdot \frac{1}{2} m \cdot 3 \frac{k_B T}{m} = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T \quad (\text{C-18})$$

Il modello cinetico che abbiamo sviluppato ci permette quindi di scrivere anche un'espressione per l'energia interna del gas ideale. Per inciso, notiamo anche che, laddove le relazioni macroscopiche basate sul Primo Principio permettevano di scrivere solamente la *variazione* di energia interna ΔU , qui abbiamo un'espressione per il *valore assoluto* di U .

Considerando che²²

$$c_V = \frac{1}{n} \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_{V_{cost.}} = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} \quad (\text{C-19})$$

e impiegando la (C-18), possiamo ricavare un'espressione per il calore molare a volume costante:

$$c_V = \frac{1}{n} \frac{d}{dT} \left(\frac{3}{2} n R T \right) = \frac{3}{2} R \quad (\text{C-20})$$

Questa espressione, che deriva unicamente da considerazioni microscopiche, è confermata sperimentalmente per i *gas monoatomici* (nei limiti in cui il loro comportamento approssima quello di un gas perfetto). Non funziona invece per gas costituiti da molecole biatomiche o poliatomiche. Evidentemente, c'è qualche aspetto che il nostro semplice modello microscopico non sta considerando.

Il modello enunciato nella sezione (C.1) considera fondamentalmente delle particelle *puntiformi*, la cui energia meccanica, come detto, è puramente cinetica di traslazione. Questa può essere una buona descrizione nel caso dei gas monoatomici: un atomo singolo, d'altra parte, è ben assimilabile a una

²²Per una trasformazione a volume costante $Q = \Delta U$.

sferetta, totalmente simmetrica, e praticamente puntiforme. Tuttavia, se le molecole del gas sono composte da più atomi, diventano più simili a corpi estesi, con più gradi di libertà e contributi energetici da considerare.

Proviamo dunque ad estendere il modello, aggiungendo, nell'espressione dell'energia totale, anche i termini dovuti all'energia di rotazione, proporzionali ai momenti di inerzia della molecola lungo le tre direzioni principali (I_x , I_y , I_z) e alle velocità angolari di rotazione attorno a tali assi (ω_x , ω_y , ω_z). Si ottiene:

$$E_{tot} = \sum_i \left[\frac{1}{2}mv_{x,i}^2 + \frac{1}{2}mv_{y,i}^2 + \frac{1}{2}mv_{z,i}^2 + \frac{1}{2}I_x\omega_{x,i}^2 + \frac{1}{2}I_y\omega_{y,i}^2 + \frac{1}{2}I_z\omega_{z,i}^2 \right] \quad (C-21)$$

o, impiegando le quantità medie:

$$E_{tot} = N \left[\left\langle \frac{1}{2}mv_x^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}mv_y^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}mv_z^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}I_x\omega_x^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}I_y\omega_y^2 \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}I_z\omega_z^2 \right\rangle \right] \quad (C-22)$$

Notiamo anzitutto che il caso monoatomico è ancora incluso in questo modello esteso, e corrisponde a $I_x = I_y = I_z = 0$. Per quanto riguarda invece i gas biatomici, ciascuna particella (molecola) di gas può essere assimilata a una piccola barretta, rigida e massiva: in tal caso, $I_x = I_y \neq 0$ mentre il terzo momento di inerzia, quello parallelo all'asse della molecola, può essere ritenuto trascurabile ($I_z = 0$). Sorge a questo punto un problema nel trattare statisticamente questi contributi di energia. Nel caso dei tre contributi di energia traslazionale, avevamo ipotizzato che avessero lo stesso peso da semplici considerazioni di simmetria. Come si distribuisce invece l'energia negli altri gradi di libertà disponibili? Un'ipotesi che si deve a Ludwig Boltzmann, per risolvere questo problema, è che *l'energia si distribuisca equamente su tutti i gradi di libertà*, ipotesi che prende il nome di **Principio di equipartizione dell'energia**. Nell'espressione (C-22) tutti i termini non nulli avranno allora lo stesso valore; tenendo presente la (C-16) possiamo ricavare:

$$\text{gas monoatomico} \quad I_x = I_y = I_z = 0 \quad U = E_{tot} = N \cdot \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}nRT$$

$$\text{gas biatomico} \quad I_z = 0 \quad U = E_{tot} = N \cdot \frac{5}{3} \cdot \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{5}{2}Nk_B T = \frac{5}{2}nRT$$

da cui si può giungere ai risultati per i calori molari a volume costante già riportati in Tabella 3, ovvero:

$$\text{gas monoatomico} \quad c_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}R \quad c_p = c_V + R = \frac{5}{2}R$$

$$\text{gas biatomico} \quad c_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{5}{2}R \quad c_p = c_V + R = \frac{7}{2}R$$

Anche i valori così calcolati per i gas biatomici possono essere verificati sperimentalmente con buona approssimazione.

Per concludere, è opportuno osservare che l'utilizzo di questo modello per molecole più grandi di quelle biatomiche non fornisce un buon accordo con la realtà sperimentale. Non è sufficiente infatti includere l'altro grado di libertà rotazionale, cioè considerare $I_z \neq 0$. In parte, ciò si deve al fatto che, in una descrizione più completa della dinamica molecolare, occorrerebbe contemplare anche l'elasticità dei legami chimici: essa dà origine a gradi di libertà ulteriori, di tipo vibrazionale. Soprattutto, però, è il Principio di Equipartizione dell'Energia che non può più essere applicato nei termini detti sopra: la descrizione corretta della dinamica di particelle così microscopiche richiede gli strumenti della Meccanica Quantistica.

C.6 La distribuzione delle velocità

Nelle sezioni precedenti abbiamo già fatto riferimento a grandezze medie che caratterizzano le velocità delle particelle di gas. In particolare abbiamo definito la velocità media $\langle \vec{v} \rangle$ e la velocità quadratica media $\langle v^2 \rangle$. Se la prima è nulla per l'ipotesi di isotropia, la seconda è proporzionale alla temperatura del gas (vedi Eq. (C-16)).

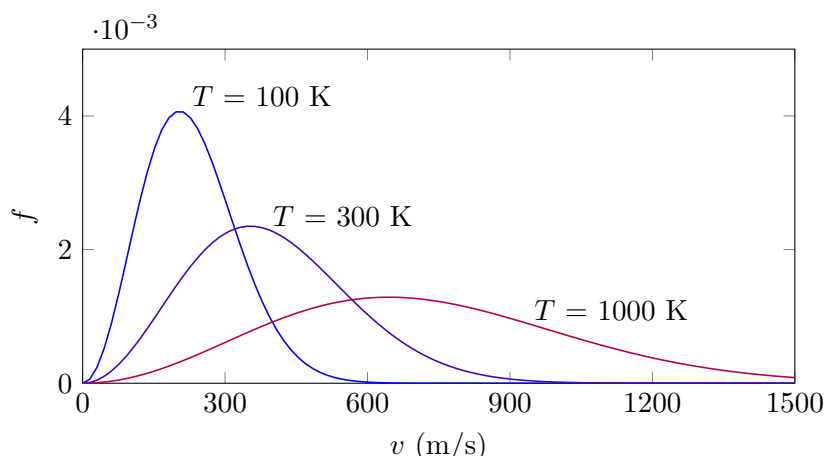


Figura 27: Funzione di Maxwell-Boltzmann di distribuzione delle velocità di un gas ideale. La (C-25) è rappresentata per un gas con particelle di massa $m = 6.64 \cdot 10^{-26}$ kg, alle temperature di 100 K, 300 K (simile alla temperatura ambiente) e 1000 K.

Il modello cinetico permette anche di dettagliare come *si distribuiscono* i valori di velocità delle particelle. Più precisamente, dal modello cinetico è possibile ricavare una funzione $f(v)$, detta **funzione di distribuzione delle velocità**, per cui la quantità $f(v) dv$ rappresenta la frazione di particelle con velocità compresa tra v e $v + dv$. Avendo in totale N particelle, il numero di particelle aventi velocità comprese tra v e $v + dv$ sarà $N f(v) dv$. Il numero di particelle con velocità compresa tra v_1 e v_2 si può calcolare integrando:

$$N(v_1 < v < v_2) = \int_{v_1}^{v_2} N f(v) dv \quad (\text{C-23})$$

Deve inoltre valere la condizione di normalizzazione:

$$N = \int_0^\infty N f(v) dv \quad \rightarrow \quad \int_0^\infty f(v) dv = 1 \quad (\text{C-24})$$

La funzione $f(v)$ assume l'espressione:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (\text{C-25})$$

Tale distribuzione di velocità fu ricavata inizialmente da Maxwell e da Boltzmann e prende infatti il nome di **distribuzione di Maxwell-Boltzmann**. La dimostrazione è riportata sinteticamente nel Riquadro C-1.

La Figura 27 riporta il grafico della (C-25), nel caso di massa $m = 6.64 \cdot 10^{-26}$ kg (atomi di Argon) e diverse temperature. Si vede chiaramente che le particelle non hanno tutte la stessa velocità, ma le velocità sono distribuite in un ampio intervallo. Riscaldando il gas aumenta la frazione di particelle con velocità più alta e diminuisce la frazione di particelle con velocità più bassa. Con l'aumentare della temperatura aumenta infatti, come già visto, la velocità media delle particelle; dall'osservazione del grafico notiamo che si allarga anche l'intervallo possibile di velocità.

Riquadro C-1

Riportiamo qui una dimostrazione della formula (C-25) di distribuzione delle velocità, seguendo il ragionamento fatto da J.C. Maxwell ("Illustrations of the dynamical theory of gases - Part I" *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 19, 19-32 (1860)). Per la piena comprensione di alcuni passaggi sono necessarie nozioni di Statistica e Analisi Matematica che lo studente potrebbe, a questo punto degli studi, non possedere ancora. Si è cercato in ogni caso di rendere il più chiaramente possibile la successione logica dei diversi punti del ragionamento.

Chiamiamo v_x , v_y e v_z le componenti delle velocità di ogni particella lungo i tre assi cartesiani. Possiamo definire una funzione $\phi(v_x)$ (diversa da f , perché non riguarda il modulo del vettore, ma una proiezione!) per cui $\phi(v_x) dv_x$ rappresenta la frazione di particelle con velocità lungo x compresa tra v_x e $v_x + dv_x$. Per le direzioni y e z si possono definire analoghe funzioni $\phi(v_y)$ e $\phi(v_z)$: la funzione ϕ deve essere sempre la stessa perché il gas è isotropo e non devono esserci differenze nelle tre direzioni spaziali.

La frazione di particelle che, allo stesso tempo, ha componente x della velocità compresa tra v_x e $v_x + dx$, componente y della velocità compresa tra v_y e $v_y + dy$ e componente z della velocità compresa tra v_z e $v_z + dz$ si può scrivere come $\phi(v_x) \phi(v_y) \phi(v_z) dx dy dz$. Infatti le tre componenti delle velocità sono tutte indipendenti.

Poiché l'orientazione nello spazio della terna xyz è del tutto arbitraria e poiché vale l'ipotesi di isotropia, il prodotto $\phi(v_x) \phi(v_y) \phi(v_z)$ non può dipendere dalla direzione del vettore $\vec{v} = v_x \vec{u}_x + v_y \vec{u}_y + v_z \vec{u}_z$, ma solo dal suo modulo. In altre parole:

$$\phi(v_x) \phi(v_y) \phi(v_z) = \psi(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (\text{C-26})$$

Ora, si potrebbe mostrare che c'è un solo tipo di funzione che può soddisfare la condizione (C-26): la funzione esponenziale. Più in particolare, deve essere:

$$\phi(v_x) = C e^{-Av_x^2} \quad \psi(v) = C^3 e^{-Av^2} \quad (\text{C-27})$$

dove A e C sono costanti positive e il segno negativo davanti ad A è dovuto al fatto che la funzione non può divergere per $v_x \rightarrow \infty$ (altrimenti vorrebbe dire che ci sono infinite particelle che hanno velocità infinita!).

Si può imporre a questo punto la condizione di normalizzazione:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} C e^{-Av_x^2} dv_x = 1 \quad \Rightarrow \quad C = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad \Rightarrow \quad \phi(v_x) = \sqrt{\frac{A}{\pi}} e^{-Av_x^2} \quad (\text{C-28})$$

dove l'integrale è stato operato da $-\infty$ a $+\infty$ perché i valori di velocità scalare v_x sono sia positivi sia negativi.

Dalla (C-6) e dalla (C-16) sappiamo che $\langle v_x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}$. Considerando una distribuzione $\phi(v_x)$, la media quadratica si può calcolare come $\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \phi(v_x) dv_x$, quindi:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \sqrt{\frac{A}{\pi}} e^{-Av_x^2} dv_x = \frac{k_B T}{m} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{2A} = \frac{k_B T}{m} \quad \Rightarrow \quad A = \frac{m}{2k_B T} \quad (\text{C-29})$$

Finalmente possiamo scrivere un'espressione per la distribuzione della componente v_x della velocità:

$$\phi(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} \quad (\text{C-30})$$

Le distribuzioni $\phi(v_y)$ e $\phi(v_z)$ saranno ovviamente analoghe.

Per calcolare la distribuzione $f(v)$ (che a differenza di ϕ non riguarda le componenti scalari, ma il modulo della velocità), possiamo anzitutto immaginarci di rappresentare le particelle in un grafico tridimensionale con assi v_x , v_y e v_z . Ad ogni punto corrisponde una particella, con le sue componenti di velocità. Quante saranno le particelle con modulo della velocità compreso tra v e $v + dv$?

Dovremo sommare tutti i punti compresi in un guscio sferico di raggio interno v e raggio esterno $v + dv$, che ha un "volume" pari a $4\pi v^2 dv$. Nei punti del guscio sferico la densità di particelle è uniforme, perché come abbiamo già osservato che la distribuzione delle velocità deve dipendere solo dal modulo di v . Tale densità è data proprio da $\phi(v_x)\phi(v_y)\phi(v_z) = \psi(v)$. Si può quindi concludere che:

$$f(v)dv = 4\pi v^2 \psi(v)dv \quad \Rightarrow \quad f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (\text{C-31})$$

