

Termodinamica

Luca Vettore

November 2023

1 Introduzione

Lo scopo di questo documento è quello di fornire un percorso alternativo per lo studio della termodinamica. Le varie sezioni affrontano in modo approfondito un macro-argomento, combinando informazioni prese da libri e internet, rielaborate e presentate in un modo ritenuto più logico dall'autore. Questo documento è inteso come uno strumento aggiuntivo per lo studio della materia, ma richiede già una conoscenza pregressa degli argomenti trattati. L'ordine delle sezioni è abbastanza casuale ed è possibile vi siano ripetizioni o vengano usati concetti definiti in una sezione successiva.

2 La temperatura

2.1 Definizione e proprietà

Un sistema è detto chiuso quando è in grado di scambiare energia, ma non materia con l'ambiente esterno. Mettendo a contatto due sistemi chiusi, questi potranno solamente scambiare energia sotto forma di lavoro o calore.

Consideriamo due sistemi chiusi che non possono scambiare lavoro (ad esempio contenitori diatermani con pareti rigide). Mettendo a contatto i due sistemi, si osservano comunque trasformazioni fisiche (cambiamenti nelle grandezze che li descrivono, ad es volume o pressione). Se non avvengono trasformazioni, allora i due sistemi sono detti in equilibrio termico.

Introduciamo ora il principio 0 della termodinamica:

Dati tre sistemi A, B, C , se A è in equilibrio termico con B e B è in equilibrio termico con C , allora A è in equilibrio termico con C .

Deve quindi esistere una proprietà comune tra i 3 sistemi che ne descrive l'equilibrio termico. Questa proprietà è la temperatura ed è una grandezza intensiva (non è additiva rispetto ai sistemi).

Come possiamo quantificare la temperatura? Prendiamo due sistemi A e B , descritti da due coordinate termodinamiche (X_i^j, Y_i^j) . Per prima cosa prepariamo il sistema A negli stati A_j e li mettiamo a contatto con B fino al raggiungimento dell'equilibrio termico. Possiamo quindi misurare le coordinate (X_a^j, Y_a^j) e rappresentarle su un piano cartesiano. Ripetiamo il procedimento con gli stati B_j mettendoli a contatto con A . Otterremo due curve, dette isoterme, dove ogni stato è in equilibrio termico con tutti gli altri (\Leftarrow principio 0).

Con un procedimento analogo possiamo tracciare alcune isoterme per uno dei due sistemi. Fissiamo $Y = y_0$, i punti corrispondenti sulle varie isoterme permettono di associare X^j a varie temperature t^j . Scegliamo due di queste isoterme come riferimento, troviamo X_1, X_2 intersezioni delle isoterme con $Y = y_0$ e dividiamo questo intervallo in un certo numero di gradi. La temperatura sarà quindi una funzione $t = \tau(x)$, di solito scelta lineare per comodità.

La temperatura così definita è quindi indice dello stato termico di un sistema.

2.2 Esempi di scale termometriche

2.2.1 Termometri analogici e Celsius ($^{\circ}C$)

Nella pratica risulta comodo prendere come riferimento due sistemi in cui vi è equilibrio tra varie fasi (ad es solido e liquido). Durante una transizione di fase, un sistema tende a mantenere la stessa temperatura e il calore che gli viene fornito è utilizzato per rompere i legami chimici tra le molecole (calore latente).

La scala Celsius prende come riferimento il punto di fusione dell'acqua e il suo punto di ebollizione. Una scelta pratica per la grandezza termometrica da utilizzare può essere fatta prendendo in considerazione la dilatazione termica. Un corpo con una dimensione molto maggiore delle altre, tenderà ad espandersi all'aumentare della temperatura secondo la legge:

$$l(t) \simeq l_0(1 + \alpha \Delta t)$$

Misurando l'oggetto in equilibrio termico con i due punti di riferimento, è possibile ottenere una scala di temperature in cui a una temperatura in gradi $^{\circ}C$ corrisponde ad una certa lunghezza. Questo è il principio di funzionamento dei termometri analogici.

2.2.2 Termometri a gas e Kelvin (K)

Possiamo definire una scala termometrica assoluta usando un gas e la legge di Gay-Lussac. Un gas mantenuto a volume costante segue la legge:

$$\frac{P_0}{T_0} = \frac{P_1}{P_0} \Rightarrow P(T) \propto T$$

Possiamo usare lo stesso riferimento di prima e ottenere una scala termometrica assoluta (perchè legata al comportamento dei gas). Dividendo nuovamente l'intervallo in 100 gradi e aggiungendo la condizione $0^\circ C = 273,16 K$ otteniamo una facile corrispondenza tra Celsius e Kelvin.

2.2.3 Macchine termiche e scala termodinamica

Il primo teorema di Carnot prevede che le quantità di calore scambiate durante un ciclo di Carnot dipenda esclusivamente dalle temperature delle due isoterme. Possiamo definire un'ulteriore scala termometrica, nota come scala termodinamica, partendo da questo risultato.

Consideriamo tre macchine termiche M_i . La prima opera tra le temperature t_1, t_2 , quindi applicando il teorema di Carnot:

$$\left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| = f(t_1, t_2)$$

La seconda opera tra t_1, t_3 , da cui:

$$\left| \frac{Q_1}{Q_3} \right| = f(t_1, t_3)$$

e la terza tra t_2, t_3 :

$$\left| \frac{Q_2}{Q_3} \right| = f(t_2, t_3)$$

con dei semplici passaggi algebrici:

$$\left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| = \left| \frac{Q_1}{Q_3} \right| \cdot \left| \frac{Q_3}{Q_2} \right| = \frac{f(t_1, t_3)}{f(t_2, t_3)} = \frac{\theta(t_1)}{\theta(t_2)} = \frac{T_1}{T_2} \text{ (dal T di Carnot)}$$

quindi:

$$T = T_0 \left| \frac{Q}{Q_0} \right|$$

con un'appropriata scelta di parametri, questa scala può essere fatta coincidere con quella assoluta.

3 I gas

3.1 I gas perfetti

Il primo modello di gas che studiamo è quello di gas ideale o perfetto. Questo modello si basa su alcune ipotesi:

- il gas è formato da molecole puntiformi non interagenti
- gli urti tra le particelle sono elastici e tra due urti una particella si muove di moto rettilineo uniforme
- la distribuzione delle particelle è isotropa
- non vi sono attriti interni o con le pareti del contenitore. Equivalentemente, l'energia si conserva

Un gas reale è ben approssimato da questo modello a basse pressioni e alte temperature.

Un gas perfetto è descritto dalla terna di coordinate termodinamiche (P, V, T) .

3.1.1 Osservazioni sperimentali ed equazione di stato

Partiamo da una serie di osservazioni e leggi sperimentali, da cui poi ricaveremo un risultato più generale.

- *Legge di Boyle-Mariotte*: durante una trasformazione a temperatura costante vale:

$$PV = \text{const} \quad (t \text{ costante})$$

- *Legge di Charles*: in una trasformazione a pressione costante vale:

$$V = V_0(1 + \alpha\Delta t) \quad (P \text{ costante})$$

- *Legge di Gay-Lussac*: durante una trasformazione a volume costante vale:

$$P = P_0(1 + \alpha\Delta t) \quad V \text{ costante}$$

Dove α è una costante universale (indipendente dal gas) e vale $\alpha = \frac{1}{273,16}$.

Introducendo la scala termometrica assoluta e la conversione $T = t_{\text{°C}}^K + T_0$ con $T_0 = 273,16K$, possiamo riscrivere le ultime due leggi:

- *Legge di Charles*:

$$V = V_0\left(1 + \frac{T - T_0}{T_0}\right) = V_0 \frac{T}{T_0} \Rightarrow \frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} \quad P \text{ costante}$$

- *Legge di Gay-Lussac*:

$$P = P_0\left(1 + \frac{T - T_0}{T_0}\right) = P_0 \frac{T}{T_0} \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{P_0}{T_0} \quad V \text{ costante}$$

Combinando le leggi di Boyle-Mariotte, Charles e Gay-Lussac, possiamo derivare l'equazione di stato dei gas perfetti. Iniziamo con una trasformazione isobara (a pressione costante) e successivamente applichiamo una trasformazione isoterma (a temperatura costante). Durante la trasformazione isobara, secondo la legge di Charles, il volume di un gas è direttamente proporzionale alla sua temperatura assoluta, ovvero $V \propto T$. Successivamente, applicando la trasformazione isoterma, secondo la legge di Boyle-Mariotte, il prodotto di pressione e volume è costante, ovvero $PV = \text{costante}$.

Combinando queste relazioni, otteniamo che $PV \propto T$. Ulteriori osservazioni sperimentali ci portano a esprimere tale risultato come:

$$PV = nRT$$

dove n rappresenta il numero di moli e R è la costante dei gas perfetti. Questa relazione è nota come legge di stato dei gas perfetti.

La costante dei gas perfetti R può essere espressa in diverse unità. In termini di energia, quando si utilizza il Joule come unità di energia, il valore di R è approssimativamente $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$. Se invece si utilizza la Caloria il valore di R è circa $1.987 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$. Questi valori riflettono le diverse scale energetiche e sono utili a seconda del contesto dell'analisi termodinamica.

3.1.2 Teoria cinetica

Possiamo studiare il comportamento di un gas ideale analiticamente, partendo dalla sua struttura microscopica e ricavandone importanti relazioni sulle grandezze macroscopiche.

Consideriamo la singola particella del gas in esame, essa sarà caratterizzata da una velocità $v_i = \begin{bmatrix} v_i^x \\ v_i^y \\ v_i^z \end{bmatrix}$ e avrà una quantità di moto $q_i = m \cdot v_i$.

Durante un urto con la parete del contenitore (per semplicità consideriamo un contenitore cubico di lato l , ma un'analisi più dettagliata permette di estendere questi risultati a contenitori di forma arbitraria), la particella scambia una quantità di moto pari a $\Delta q_i^j = 2m \cdot v_i^j$.

Il tempo tra due urti successivi con le pareti (ignorando gli urti interni, ma anche qua un'analisi più dettagliata permette di generalizzare il risultato) è dato da $\Delta \tau_i^j = \frac{2l}{v_i^j}$.

Combinando i due risultati precedenti possiamo calcolare la forza media e di conseguenza la pressione applicata sulla parete j come:

$$P_i^j = \frac{F_i^j}{l^2} = \frac{m(v_i^j)^2}{l^3}$$

Introducendo la densità del gas: $\rho = \frac{Nm}{l^3}$ (dove N è il numero di particelle)

e la velocità quadratica media: $\langle v_j^2 \rangle = \frac{\sum_i (v_i^j)^2}{N}$ possiamo riscrivere la pressione come:

$$P_j = \rho \langle v_j^2 \rangle$$

Imponendo l'isotropia del gas e definendo $v_{qm} = \sqrt{\sum_j \langle v_j^2 \rangle}$ si ottiene:

$$\begin{aligned} P_j = P_k &\Rightarrow \langle v_j^2 \rangle = \frac{1}{3} v_{qm}^2 \\ \Rightarrow P &= P_j = \frac{1}{3} \rho v_{qm}^2 \end{aligned}$$

Assumendo che le particelle siano identiche e che l'energia delle particelle sia esclusivamente cinetica, l'energia interna del gas vale:

$$U = \frac{Nm}{2} \frac{\sum_i v_{qm}^2}{N}$$

Usando la relazione appena trovata per la pressione, si può ricavare $v_{qm}^2 = \frac{3P}{\rho}$, imponendo la legge di stato del gas ideale $PV = nRT$ è possibile riscrivere l'energia interna come:

$$U = \frac{3}{2} nRT$$

Dall'equazione di stato e dalla definizione trovata per la pressione, si può ricavare la definizione cinetica di temperatura:

$$T = \frac{\mathcal{M} v_{qm}^2}{3R}$$

dove \mathcal{M} è la massa molare del gas.

3.1.3 Distribuzione delle velocità

Studiamo ora la distribuzione delle velocità all'interno del gas. Questo studio ci permetterà poi di dimostrare il teorema dell'equipartizione dell'energia ed estendere i risultati della sezione precedente a gas pluriatomici.

Consideriamo un contenitore cilindrico di gas (come di consueto, la scelta è fatta per semplificare i conti, ma i risultati hanno validità generale). Per un volume infinitesimo di gas compreso tra la quota z e $z + dz$ la condizione di equilibrio meccanico risulta:

$$\begin{aligned} PA &= (p + dp)A + dm g = (P + dp)\rho A dz g \\ \Rightarrow Pa - Pa &= Adp + \rho A dz g \\ \Rightarrow dp &= -\rho dz g \end{aligned}$$

La densità vale $\rho = \frac{n\mathcal{M}}{nRT}$, quindi:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{P} &= -\frac{\mathcal{M}}{RT} g dz \\ \Rightarrow \int_{P_0}^P \frac{dp}{P} &= -\int_0^z \frac{\mathcal{M}}{RT} g dz \\ \Rightarrow \log\left(\frac{P}{P_0}\right) &= -\frac{\mathcal{M}gz}{RT} \end{aligned}$$

da cui si ricava l'equazione barometrica:

$$P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{Mgz}{RT}\right) = P_0 \exp\left(-\frac{mgdz}{k_b T}\right)$$

Abbiamo già dimostrato che vale $\rho \propto P$, quindi:

$$\rho(z) = \rho_0 \exp\left(-\frac{mgdz}{k_b T}\right)$$

Le particelle alla quota z saranno quelle che inizialmente avevano energia cinetica pari al potenziale gravitazionale a tale quota: $T = \frac{m}{2} v_z^2 = mgz$. Sostituendo questa relazione nell'equazione barometrica otteniamo:

$$\rho(v_z) = \rho_0 \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_b T}\right)$$

Definiamo una funzione f che rappresenta la probabilità di una particella di trovarsi alla quota z :

$$\begin{aligned} f(z)dz &= \frac{dN(z)}{N_{tot}} \propto \rho(z)dz \\ \Rightarrow f(v_z)dv_z &\propto \rho(v_z)dv_z \\ \Rightarrow f(v_z) &= f_0 \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_b T}\right) \end{aligned}$$

per un certo f_0 .

Il valore di f_0 può essere trovato imponendo la condizione di normalizzazione della distribuzione di probabilità:

$$\int_{\mathbb{R}} f(v_z)dv_z = 1 \Rightarrow f_0 = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_b T}}$$

Le distribuzioni di probabilità per le componenti della velocità devono essere indipendenti. Inoltre, il gas è isotropo per ipotesi. Combinando queste due condizioni, possiamo trovare la distribuzione della velocità (come vettore). Osserviamo che questa deve dipendere solamente dal modulo, quindi possiamo scrivere:

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_b T}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_b T}\right)$$

che è una gaussiana centrata in $v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$.

Un procedimento simile può essere seguito per ricavare la distribuzione delle energie cinetiche, da cui segue che:

$$\bar{E}_i = \frac{1}{2} k_b T$$

Questo ci permette di generalizzare il risultato trovato per l'energia interna di un gas monoatomico, a un gas formato da particelle con f gradi di libertà:

$$U = \frac{f}{2} nRT$$

Per un gas monoatomico $f = 3$, per un gas biatomico $f = 5$, per gas formati da più di due atomi $f = 6$.

3.2 Equilibrio

Un sistema è detto in equilibrio termodinamico se rispetta 3 condizioni:

- *Equilibrio meccanico*: tutte le forze che agiscono sul sistema si equilibrano
- *Equilibrio termico*: la temperatura del sistema è uniforme
- *Equilibrio chimico*: la composizione del sistema rimane costante

Un sistema in equilibrio termodinamico può essere descritto da una funzione di stato:

$$f(X_1, \dots, X_n) = 0$$

nel caso di un gas perfetto questa è data dall'equazione di Clapeyron in forma implicita:

$$PV - nRT = 0$$

3.3 Trasformazioni

Quando un sistema passa dallo stato A allo stato B si dice che subisce una trasformazione, indicata come $A \rightarrow B$. Questa trasformazione può essere classificata in diversi modi in base alle sue caratteristiche:

- *Trasformazione quasi-statica*: una trasformazione in cui il sistema passa esclusivamente per stati di equilibrio. Se la trasformazione viene fermata prima di essere completata, il sistema rimane nello stato che ha raggiunto.
- *Trasformazione reversibile*: una trasformazione quasi-statica la cui inversa è quasi-statica. Questa trasformazione non provoca modificazioni nell'ambiente esterno al sistema.
- *Trasformazione spontanea*: una trasformazione che avviene su un sistema isolato in assenza di interventi esterni. Un esempio è il passaggio di calore tra un corpo più caldo e uno più freddo.
- *Trasformazione irreversibile*: una trasformazione che porta un sistema tra due stati di equilibrio, ma non passa per ulteriori stati di equilibrio.
- *Trasformazione lontana dall'equilibrio*: una trasformazione che avviene in un sistema non isolato e non chiuso.

3.4 Lavoro e calore

3.4.1 Trasformazioni di un gas

Un sistema termodinamico può scambiare energia sotto forma di lavoro. In questi appunti viene usata la seguente convenzione sul segno:

- $L > 0$: il sistema compie lavoro
- $L < 0$: viene compiuto lavoro sul sistema

Un gas (ideale) può compiere o subire lavoro attraverso ad espansioni o compressioni quasi-statiche. In questo caso la forza a compiere lavoro è quella dovuta alla pressione e vale:

$$\delta L = p dV$$

Il differenziale di lavoro non è necessariamente esatto, poichè la quantità di lavoro compiuto dipende dalla trasformazione eseguita.

Un gas può compiere lavoro anche subendo trasformazioni irreversibili, in tal caso però non è possibile definire lo stato del gas durante la trasformazione (non essendo stati di equilibrio non è detto che le grandezze che lo caratterizzano siano uniformi). In questo caso è possibile usare il lavoro compiuto dall'ambiente esterno per calcolare quello compiuto dal gas. La relazione che si ottiene in questo caso è identica a quella ottenuta per trasformazioni reversibili (sostituendo la pressione del gas con quella dell'ambiente esterno), ma è importante notare che il procedimento seguito è differente.

La quantità di lavoro totale compiuta dal gas passando dallo stato A allo stato B è data dall'integrale del differenziale appena ottenuto:

$$L_{AB} = \int_A^B \delta L = \int_A^B p dV$$

e possiamo notare che non dipende esclusivamente dagli stati iniziale e finale, ma è necessario considerare la trasformazione eseguita.

Il lavoro compiuto in una trasformazione reversibile risulta sempre maggiore o uguale a quello compiuto in una trasformazione irreversibile. Infatti, per eseguire una trasformazione reversibile è necessario far variare pressione e volume con continuità tra i valori nei due stati, mentre per una trasformazione irreversibile il lavoro è calcolato a partire dalla pressione esterna che è di norma costante. Questo risultato verrà poi formalizzato introducendo il secondo principio della termodinamica e il concetto di entropia.

3.4.2 Primo principio e relazione lavoro-calore

Consideriamo ora un sistema termodinamico chiuso su cui viene compiuto del lavoro. Dal teorema dell'energia cinetica:

$$\Delta T = L_{int} + L_{est}$$

dove T è l'energia cinetica, mentre L_{int} e L_{est} sono rispettivamente i lavori dovuti a forze interne ed esterne.

Le forze interne sono solitamente di tipo conservativo (forze elettromagnetiche e di coesione), possiamo quindi associarvi un potenziale che risulta essere una funzione di stato: $L_{int} = -\Delta \mathcal{U}$. Se il sistema si trova in quiete macrofisica, possiamo definire la sua energia cinetica come somma delle energie cinetiche delle sue componenti e scrivere la sua energia interna come:

$$U = \mathcal{U} + \mathcal{T}$$

U risulta quindi essere una funzione di stato (dipende solo dallo stato del sistema e non da come questo è stato raggiunto). Possiamo quindi scrivere la relazione:

$$L_{est} = \Delta U$$

Se anche le forze esterne al sistema sono di natura conservativa, possiamo definire un altro potenziale W e riformulare la relazione precedente come:

$$L_{est} = -\Delta W \Rightarrow \Delta(U + W) = 0$$

Introduciamo ora forze esterne di tipo non conservativo, come ad esempio attriti. Consideriamo un esperimento noto come mulinello di Joule. Un contenitore con un rivestimento adiatermano (calorimetro) è riempito di acqua in equilibrio termico con l'ambiente esterno. Nel volume d'acqua è immerso un mulinello a palette (un dispositivo in grado di ruotare e trasferire energia al sistema attraverso ad attriti). Il mulinello è collegato a una massa in moto per effetto della gravità. Una volta fermata la massa, si osserva un aumento di temperatura del sistema. Rimuovendo il rivestimento adiatermano e lasciando raggiungere l'equilibrio termico al sistema, si osserva una diminuzione della temperatura fino al valore iniziale. Essendo l'energia interna una funzione di stato deve valere:

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0 \Rightarrow \Delta U_2 < 0$$

dove ΔU_1 indica la variazione di energia interna nella prima parte dell'esperimento (massa in moto) e ΔU_2 nella seconda (raggiungimento equilibrio). Se provassimo ad applicare la relazione ottenuta per forze conservative otterremmo:

$$L_{est} = L_{est}^1 + L_{est}^2 \neq 0 \Rightarrow \Delta W \neq 0 \Rightarrow \Delta(U + W) \neq 0$$

Questo è dovuto al fatto che nella seconda parte dell'esperimento è avvenuto uno scambio di energia senza che venisse compiuto lavoro. Per ripristinare il bilancio energetico, è necessario considerare il calore come una qualche forma di lavoro. Oltre al lavoro coordinato compiuto dalla massa, possiamo introdurre un lavoro caotico legato alla diminuzione di energia cinetica delle particelle del sistema durante il raggiungimento dell'equilibrio termico. In questo modo possiamo riscrivere:

$$L_{est} = L_{co} + L_{ca}$$

e dovrà esistere una relazione del tipo

$$L_{ca} = f(Q)$$

che Joule dimostrò sperimentalmente essere di tipo lineare: $L_{ca} \propto Q$. Esprimendo il calore in joule, la costante di proporzionalità sparisce (vale 1). Possiamo quindi scrivere:

$$L_{co} + L_{ca} = \Delta U$$

$$\Rightarrow L_{co} + Q = \Delta U \quad (Q \text{ espresso in joule})$$

Considerando stati di equilibrio termodinamico, il sistema deve essere anche in equilibrio meccanico, quindi $L = -L_{co}$ e possiamo enunciare il primo principio della termodinamica:

Per un sistema in quiete macrofisica, la quantità di calore scambiata con l'ambiente esterno è pari alla somma del lavoro compiuto e della variazione della sua energia interna

Che può essere espresso in formule come:

$$Q = L + \Delta U$$

$$\delta Q = \delta L + dU$$

Questo risultato ha validità generale, ma è particolarmente utile nello studio dei gas e delle loro trasformazioni. Per un gas ideale normalmente conosciamo l'espressione analitica della sua energia interna e per trasformazioni quasi statiche anche il differenziale di lavoro, possiamo quindi usare il primo principio per legare la quantità di calore che scambia con la variazione delle grandezze che lo descrivono.

3.4.3 Calori specifici

Il calore specifico è definito come la quantità di calore che occorre fornire a un sistema per aumentarne la temperatura di un grado. Nel caso di un gas (ideale), questa quantità dipende dalla particolare trasformazione seguita. Possiamo però definire dei calori specifici medi validi per alcune trasformazioni (che mantengono costante una delle grandezze). Per un gas risulta più comodo definire i calori specifici molari, cioè la quantità di calore da fornire a una mole di gas per aumentarne la temperatura di un grado. Calcolare il calore specifico (per unità di massa) partendo da quello molare è poi molto semplice, è sufficiente dividerlo per la massa di una mole di gas.

3.5 I gas reali

3.5.1 Isoterme di Andrews

Consideriamo un sistema formato da un contenitore chiuso da un pistone, contenente un liquido e il suo vapore. Una particella di liquido potrà raggiungere un'energia cinetica tale da superare le forze di coesione e uscire nello spazio esterno, evaporando. Se il sistema è in equilibrio termodinamico a determinate temperature si raggiunge uno stato di equilibrio dove sono presenti sia liquido che vapore.

Comprimendo il pistone in modo da eseguire una trasformazione isoterma reversibile, si osserva che oltre ad un certo punto la pressione non varia, ma parte delle molecole di vapore rientrano a far parte del liquido. L'isoterma nel piano di Clapeyron avrà quindi andamento orizzontale. La pressione corrispondente a questa condizione è detta tensione di vapore saturo e l'isoterma risulta essere anche isobara.

Diminuendo ulteriormente il volume, si raggiunge una condizione in cui tutto il vapore sarà rientrato a far parte del liquido. Questo punto è detto punto di tutto liquido. In questa condizione una piccola variazione di volume, provoca un forte aumento della pressione.

Allo stesso modo, è possibile eseguire un'espansione isoterma fino a raggiungere una condizione in cui tutto il liquido è evaporato e diventato vapore. Questo punto è detto punto di rugiada e continuando l'espansione il sistema tornerà a comportarsi come un gas.

Aumentando la temperatura delle isoterme, la distanza tra punto di tutto liquido e punto di rugiada diminuisce, fino a diventare un solo punto (= flesso a tangente orizzontale), detto punto critico. Aumentando il volume oltre questo punto, il sistema si comporta come un gas.

Tracciando diverse isoterme, è possibile trovare una regione del piano di Clapeyron in cui sono presenti sia liquido che vapore, oltre a regioni dove sono presenti solo liquido, vapore o gas. La regione dove sono presenti sia liquido che vapore è nota come campana di Andrews.

Queste curve isoterme (trovate sperimentalmente) sono chiamate isoterme di Andrews e non sono presenti nel modello dei gas perfetti.

3.5.2 Calore latente

Abbiamo visto come esiste una condizione in cui un liquido diventa interamente vapore, mantenendo la stessa temperatura e pressione. Per il passaggio di fase è necessario che il sistema assorba calore, ma dove finisce se non c'è aumento di temperatura?

Introduciamo le grandezze specifiche (per unità di massa):

$$v_k(T) = \frac{V_k(T)}{m_k} \quad u_k(T) = \frac{U_k(T)}{m_k}$$

Aumentando il volume di una quantità dV , una quantità di massa dm passerà da stato liquido a vapore e quindi:

$$dV = (v_2(T) - v_1(T)) dm$$

$$dU = (u_2(T) - u_1(T)) dm$$

Introducendo il calore latente, definito come:

$$\lambda = \frac{\delta Q}{dm}$$

e applicando il primo principio, otteniamo:

$$\delta Q = dU + p dV \Rightarrow \lambda = (u_2(T) - u_1(T)) + p(v_2(T) - v_1(T))$$

Il calore applicato al sistema andrà quindi ad agire contro i legami molecolari, per far passare la massa da una fase all'altra, caratterizzata da diversa energia interna (specifico) e volume (specifico).

3.5.3 L'equazione di van der Waals

Per meglio approssimare il comportamento di un gas nelle condizioni descritte sopra, possiamo introdurre alcune modifiche all'equazione di stato dei gas perfetti.

Le particelle di gas non hanno dimensione nulla, ma occuperanno un certo volume, quindi possiamo applicare una correzione e trovare un volume equivalente di gas reale V_{id} che tenga conto di questo effetto e scrivere:

$$V_{id} = V - nb$$

Introduciamo ora un potenziale che descrive le forze di interazione tra le particelle del gas. Questo potenziale è noto come potenziale di Lennard-Jones:

$$U(r) = \epsilon \left(\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right)$$

Questo potenziale è repulsivo per piccole distanze, attrattivo da un certo punto in poi e per distanze grandi va rapidamente a 0.

La forza sentita da una particella sarà proporzionale alla densità del gas. Il numero di particelle che contribuisce alla pressione del gas, inoltre, è anch'esso proporzionale alla pressione. Il termine di correzione da applicare a P_{id} sarà quindi proporzionale al quadrato della pressione e $\rho^2 \propto \frac{n^2}{V^2}$, da cui:

$$P_{id} = P + \frac{n^2 a}{V^2}$$

L'equazione di stato potrà quindi essere scritta come:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

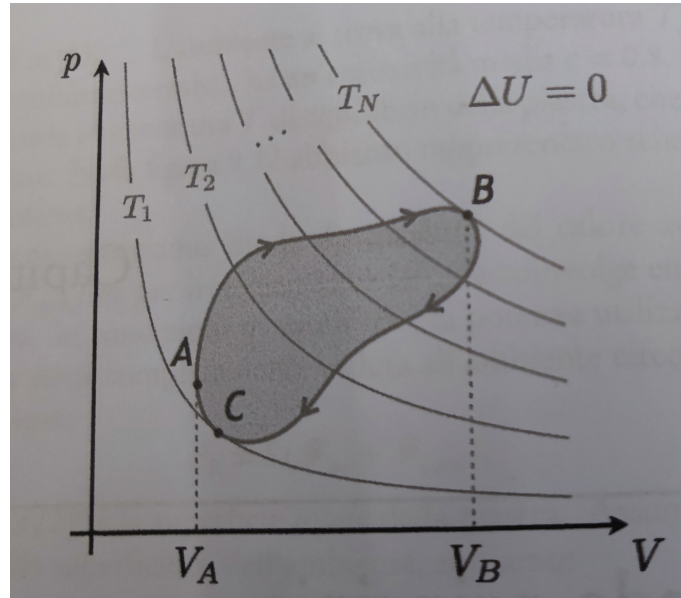
4 Macchine termiche

4.1 Introduzione e definizioni

Nella sezione precedente abbiamo visto che esiste una relazione che lega calore e lavoro. Entrambi sono forme di trasferimento di energia, deve quindi essere possibile convertire uno nell'altro.

L'approccio più semplice consisterebbe nello sfruttare un'espansione isoterma ($\Delta U = 0$) per convertire tutto il calore fornito in lavoro, ma così facendo per continuare a estrarre lavoro dovremmo aumentare sempre di più il volume del gas e risulterebbe scomodo da mettere in pratica.

Le macchine termiche sfruttano un ciclo termodinamico in cui il gas viene riportato allo stato iniziale dopo aver convertito calore in lavoro.



Consideriamo un ciclo generico, in cui il gas passa ciclicamente tra 3 stati A, B, C . Scegliamo per semplicità gli stati B, C in modo da essere rispettivamente quelli in cui il gas raggiunge la temperatura più alta e più bassa. Durante la trasformazione $A \rightarrow B$, la temperatura aumenta, supponiamo che aumentino anche pressione e volume (scelta arbitraria, il ragionamento funziona anche scambiando le caratteristiche dei 3 stati). Per questa trasformazione avremo $\Delta U_1 > 0$ e $L_1 > 0$, quindi il gas dovrà assorbire un calore $Q_1 > 0$ (dal primo principio $Q = \Delta U + L$). Lo stato B avrà temperatura, volume e pressione minori, quindi $\Delta U_2 < 0$ e $L < 0$, scambierà quindi un calore $Q_2 < 0$. Per riportare il gas allo stato originale, il gas dovrà scambiare $L_3 < 0$ e aumentare la sua energia interna (la temperatura è maggiore di quella minima), quindi $\Delta U > 0$. Non possiamo quindi dire nulla a priori sul segno del calore. Se ora applichiamo il primo principio all'intero ciclo:

$$L = Q - \Delta U = Q = Q_{\text{assorbito}} - |Q_{\text{ceduto}}|$$

Assumendo che il gas abbia compiuto un lavoro totale positivo:

$$L = Q_{\text{assorbito}} - |Q_{\text{ceduto}}| > 0 \Rightarrow L < Q_{\text{abs}}$$

Vedremo in seguito come questo fatto abbia validità generale. Non è possibile convertire totalmente il calore in lavoro in maniera ciclica.

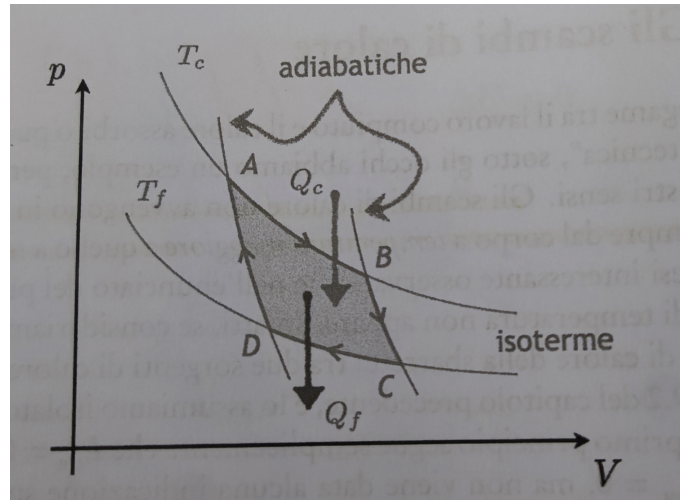
Il rendimento di una macchina termica è definito come rapporto tra il lavoro compiuto e il calore assorbito:

$$\eta = \frac{L}{Q_{\text{abs}}}$$

Una macchina frigorifera usa un ciclo termodinamico per trasferire calore da una sorgente calda a una fredda, usando un lavoro esterno. Il coefficiente di prestazione di una macchina frigorifera è definito come:

$$\eta_f = \frac{Q_f}{|L|}$$

4.2 Primo teorema di Carnot



Il ciclo di Carnot è composto da due trasformazioni isoterme e due adiabatiche. Chiamando Q_c il calore scambiato con la sorgente calda (l'isoterma a temperatura maggiore) e Q_f quello scambiato con la sorgente fredda (l'isoterma a temperatura minore), dal primo principio otteniamo:

$$L = Q_c - |Q_f|$$
$$\Rightarrow \eta = 1 - \frac{|Q_f|}{Q_c}$$

Il ciclo scambia calore solo durante le due isoterme e in particolare vale:

$$Q_c = L_{ab} \quad Q_f = L_{CD}$$

Risolvendo gli integrali per i lavori delle due isoterme e ricavando le grandezze negli stati applicando l'equazione di Poisson alle adiabatiche (molto più semplice di quello che sembra), otteniamo:

$$\frac{|Q_f|}{Q_c} = \frac{T_f}{T_c}$$

e quindi il rendimento vale:

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

che è l'enunciato del primo teorema di Carnot.

Le trasformazioni usate da un ciclo di Carnot sono reversibili, è quindi possibile invertire il ciclo per ottenere una macchina frigorifera con coefficiente di prestazione:

$$\eta_f = \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

Il ciclo di Carnot frigorifero può anche essere usato come pompa di calore, per fornire calore a una sorgente calda estraendolo da una fredda, usando lavoro. Questo ciclo è identico a quello frigorifero, ma cambia lo scopo per cui viene usato. Il coefficiente di prestazione sarà quindi definito come:

$$\eta_{pc} = \frac{|Q_c|}{|L|}$$

e vale:

$$\eta_{pc} = \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

4.3 Secondo teorema di Carnot

Nell'introduzione di questa sezione abbiamo parlato di come sia impossibile trasformare tutto il calore in lavoro senza modificare il sistema o l'ambiente. Questa affermazione può essere formalizzata attraverso al secondo principio della termodinamica. Questo principio può essere formulato in modi diversi. Di seguito sono riportati gli enunciati di Clausius e di Kelvin-Planck.

Clausius: *Non è possibile realizzare un processo il cui unico risultato sia il trasferimento di calore da un corpo freddo ad uno più caldo*

Kelvin-Planck: *Non è possibile realizzare un processo il cui unico risultato sia quello di assorbire calore da un'unica sorgente e trasformarlo integralmente in lavoro*

Supponiamo esista una macchina termica G con rendimento maggiore a quello di un ciclo di Carnot C tra le stesse sorgenti. La macchina G è quindi in grado di compiere la stessa quantità di lavoro assorbendo meno calore:

$$\eta_G = \frac{L}{Q'_1} > \eta_C = \frac{L}{Q_1} \Rightarrow Q'_1 < Q_1$$

Supponiamo ora di invertire C per ottenere una macchina frigorifera che richiede lavoro L per assorbire calore $|Q_2|$ dalla sorgente fredda e fornire calore $-Q_1$ alla sorgente calda. Combiniamo le due macchine in modo da alimentare C^{-1} con il lavoro prodotto da G . La macchina che otteniamo non richiede lavoro esterno (i due lavori sono uguali per costruzione) e scambia con le due sorgenti T_1 (calda) e T_2 (fredda) i calori:

$$Q_1 - Q'_1 < 0 \quad \text{con } T_1$$

$$|Q_2| - |Q'_2| > 0 \quad \text{con } T_2$$

Senza richiedere lavoro estrae quindi calore dalla sorgente fredda per fornirlo a quella calda, violando l'enunciato di Clausius del secondo principio. Deve quindi necessariamente essere:

$$\eta_G \leq \eta_C$$

per qualsiasi macchina termica G . Un analogo ragionamento ci permette di mostrare che l'uguaglianza vale per qualsiasi G reversibile.

5 I principi della termodinamica

5.1 Principio zero

Se un sistema A è in equilibrio termico con un sistema B , e B è in equilibrio termico con un sistema C , allora A è in equilibrio termico con C

Questo principio permette di definire il concetto di temperatura, come indicatore universale di equilibrio termico.

5.2 Primo principio

Per un sistema termodinamico in quiete macrofisica la quantità di calore scambiata con l'esterno è pari alla somma del lavoro compiuto e della variazione di energia interna

Che può essere espresso in formule come:

$$Q = L + \Delta U$$

o in forma differenziale (U deve essere differenziabile, poichè dU è scritto come differenziale esatto):

$$\delta Q = \delta L + dU$$

Questo principio implica che l'energia di un sistema debba essere conservata. In effetti può essere ricavato partendo dal teorema dell'energia cinetica (altra legge di conservazione, vedi sezione dedicata ai gas) e da alcune osservazioni sperimentali.

Un altro modo per arrivare a questo principio è partire osservando sperimentalmente che nonostante il lavoro e il calore scambiati nel passaggio da uno stato A a uno stato B dipendano dalla trasformazione eseguita, la quantità $(Q - L)_{A \rightarrow B}$ dipende solo dai due stati. Possiamo quindi scrivere:

$$(Q - L)_{AB} = f(A, B)$$

Considerando una trasformazione reversibile possiamo ottenere che:

$$f(A, B) = -f(B, A)$$

Prendendo un terzo stato O , semplici passaggi algebrici mostrano che:

$$f(A, B) = f(O, B) - f(O, A)$$

Fissando lo stato di riferimento O e definendo $f(O, X) = U(X)$ otteniamo:

$$f(A, B) = (Q - L)_{AB} = U(B) - U(A) = \Delta U_{AB}$$

dove $U(X)$ è definita a meno di una costante arbitraria $U(O)$.

5.3 Secondo principio

Kelvin-Planck:

Non è possibile realizzare un processo il cui unico risultato sia quello di assorbire calore da un'unica sorgente e trasformarlo integralmente in lavoro

Clausius:

Non è possibile realizzare un processo il cui unico risultato sia il trasferimento di calore da un corpo freddo ad uno più caldo

Entropia (1):

L'entropia di un sistema isolato può solo aumentare o al più rimanere costante

Entropia (2):

Durante una qualsiasi trasformazione spontanea di un sistema termodinamico, l'entropia non può diminuire

Entropia (3):

Durante una qualsiasi trasformazione di un sistema termodinamico, la somma dell'entropia del sistema e delle sue sorgenti non può diminuire

Questi 5 enunciati del secondo principio sono equivalenti (verrà dimostrato in seguito). Il secondo principio esprime la tendenza dell'energia a disperdersi e dei sistemi a tendere verso stati con maggior grado di disordine (vedi sezione sull'entropia). Risulta molto importante nello studio del rendimento delle macchine termiche (perché esiste un limite sul rendimento massimo), spiega la direzionalità di alcuni fenomeni (il calore passa da un corpo caldo a uno freddo, alcuni processi avvengono spontaneamente e altri no) e ci aiuta a capire perché il tempo ha la sua direzione.

I 3 enunciati riguardanti l'entropia sono chiaramente equivalenti, dimostriamo quindi l'equivalenza tra i primi due enunciati e poi di uno di questi con uno di quelli riguardanti l'entropia. Il procedimento che seguiamo consiste nel mostrare che la violazione di un enunciato porta alla violazione di un altro.

- Supponiamo che possa esistere una macchina termica in grado di convertire tutto il calore assorbito in lavoro (violando dell'enunciato di Kelvin-Planck), producendo una quantità di lavoro L . Collegiamo questa macchina ad una macchina frigorifera che opera tra le stesse due sorgenti e che richiede una quantità di lavoro pari a L per operare. Otteniamo così una macchina frigorifera che trasferisce calore dalla sorgente fredda a quella calda senza utilizzare lavoro, violando l'enunciato di Clausius.
- Supponiamo ora che esista una macchina frigorifera in grado di trasferire una quantità di calore Q_2 da una sorgente fredda a una calda senza richiedere lavoro (violando l'enunciato di Clausius). Introduciamo una macchina termica che opera tra le stesse due sorgenti, assorbendo un calore Q_1 , producendo un lavoro L e cedendo un calore Q_2 alla sorgente fredda. In questo modo abbiamo costruito una macchina termica che trasforma tutto il calore in lavoro, violando l'enunciato di Kelvin-Planck.
- Supponiamo esista una macchina frigorifera in grado di trasferire calore da una sorgente fredda a una calda spontaneamente (senza richiedere lavoro, violando quindi l'enunciato di Clausius). La variazione di entropia totale vale quindi:

$$\Delta S_{tot} = \Delta S_{sf} + \Delta S_{sc} = Q \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_f} \right)$$

ma $T_f < T_c$, quindi:

$$\Delta S_{tot} = Q \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_f} \right) < 0$$

che viola gli enunciati riguardanti l'entropia. Un ragionamento analogo vale per l'implicazione inversa.

5.4 Terzo principio

Nerst:

Non è possibile per qualsiasi processo, anche idealizzato, ridurre l'entropia di un sistema al suo valore allo zero assoluto tramite un numero finito di trasformazioni termodinamiche

Nerst-Simon:

Tutti i processi che si verificano in un sistema condensato in prossimità dello zero assoluto avvengono a entropia costante

Planck:

Per ogni sistema in equilibrio termodinamico, l'entropia diventa nulla quando la temperatura raggiunge lo zero assoluto:

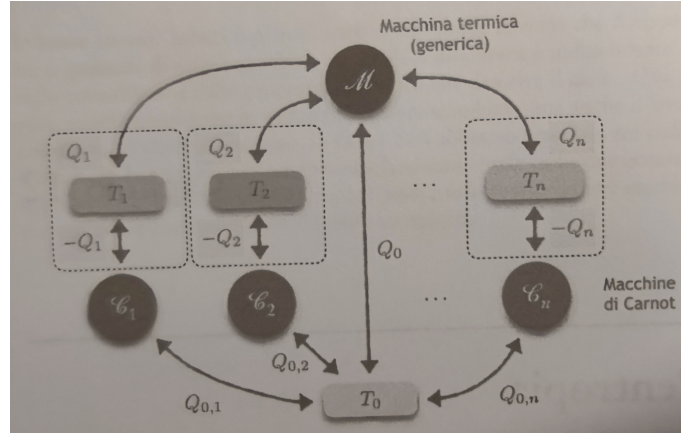
$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Questo principio ci permette di definire uno stato di riferimento per il calcolo dell'entropia, assicurandosi che il valore di entropia in questo stato sia lo stesso per tutti i sistemi che consideriamo. Se ad esempio volessi studiare la variazione di entropia di un sistema che subisce un cambiamento di fase, questo principio mi permette di fissare $S = 0$ per entrambe le fasi del sistema a $T = 0K$.

Leggendo attentamente l'enunciato di Planck, possiamo notare che l'entropia si annulla a $T = 0K$ solo per sistemi in equilibrio termodinamico. Esistono infatti dei sistemi che hanno un'entropia residua allo zero assoluto. Nel formalismo della meccanica statistica di Boltzmann, questi sistemi presentano ancora gradi di libertà liberi (ad esempio possono avere molecole che possono disporsi in modi diversi, permettendo diverse configurazioni del sistema e quindi entropia non nulla).

6 L'entropia

6.1 Definizione e prime proprietà



Consideriamo una macchina termica M che scambia un calore Q_0 con una sorgente T_0 e Q_k con delle sorgenti T_k con $T_0 \leq T_k \forall k$. Consideriamo ora delle macchine di Carnot C_k che operano tra le sorgenti T_0 e T_k , scambiando un calore $Q_{0,k}$ con la prima e $-Q_k$ con la seconda. Le sorgenti T_k scambiano un calore $Q_{k,tot} = Q_k - Q_k = 0$. Possiamo quindi considerare il sistema come un'unica macchina termica che scambia calore solo con la sorgente T_0 . Questa macchina termica dovrà richiedere lavoro per funzionare (enunciato di Kelvin-Planck del secondo principio) e cedere calore alla sorgente T_0 . Dovrà quindi essere:

$$Q = Q_0 + \sum_{k=1}^N Q_{0,k} \leq 0$$

Abbiamo già mostrato che per la macchina di Carnot vale:

$$\frac{|Q_f|}{Q_c} = \frac{T_f}{T_c} \Rightarrow |Q_f| = \frac{Q_c}{T_c} T_f$$

che in questo caso implica:

$$Q_{0,k} = T_0 \frac{|-Q_k|}{T_k} = T_0 \frac{Q_k}{T_k}$$

quindi:

$$\begin{aligned} Q_0 + \sum_{k=1}^N T_0 \frac{Q_k}{T_k} &\leq 0 \\ \Rightarrow \sum_{k=0}^N \frac{Q_k}{T_k} &\leq 0 \end{aligned}$$

Per una macchina reversibile è possibile anche invertire il procedimento e ottenere il risultato opposto, quindi:

$$\sum_{k=0}^N \frac{Q_k}{T_k} = 0 \quad (\text{reversibile})$$

Aumentando il numero di macchine all'infinito possiamo riscrivere:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

che è nota come disuguaglianza di Clausius e si applica a qualsiasi ciclo termodinamico.

Consideriamo ora un generico ciclo termodinamico reversibile. Scegliamo due punti A, B del ciclo e dividiamolo in due trasformazioni $A \rightarrow B$ e $B \rightarrow A$. Il ciclo è reversibile per costruzione, quindi l'integrale di Clausius vale:

$$\begin{aligned} \oint \frac{\delta Q}{T} &= \int_{A \rightarrow B} \frac{\delta Q}{T} + \int_{B \rightarrow A} \frac{\delta Q}{T} \\ \Rightarrow \int_{A \rightarrow B} \frac{\delta Q}{T} &= - \int_{B \rightarrow A} \frac{\delta Q}{T} = \int_{(A \rightarrow B)'} \frac{\delta Q}{T} \end{aligned}$$

L'integrale di $\frac{\delta Q}{T}$ ha quindi lo stesso valore lungo qualsiasi trasformazione che collega due punti. Definiamo quindi l'entropia come:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad S(A) = \int_O^A ds$$

Notiamo che $S(A)$ è definita a meno di una costante additiva che coincide con l'entropia in uno stato di riferimento O . Nella maggior parte dei casi questo non è un problema, perché si ha a che fare con variazioni di entropia, ma è comunque possibile risolvere la questione grazie al terzo principio, ponendo $S(O) = 0$ scegliendo come riferimento lo stato del sistema in esame allo 0 assoluto.

Applicando il primo principio ad un sistema formato da più parti, risulta immediatamente che il calore scambiato dal sistema deve essere uguale alla somma (prestando attenzione ai segni) dei calori scambiati dalle parti e di conseguenza l'entropia deve essere additiva:

$$S(A) = \sum_k S(A_k) \quad \text{con} \quad A = \bigcup_k A_k$$

Consideriamo un ciclo termodinamico composto da una trasformazione irreversibile e una reversibile tra gli stati A, B . Applicando la disuguaglianza di Clausius:

$$\begin{aligned} \oint \frac{\delta Q}{T} &= \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{irrev} + \left(\int_B^A \frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} < 0 \\ \Rightarrow \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{irrev} &< q - \left(\int_B^A \frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} = \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} \\ \Delta S_{A \rightarrow B} &> \left(\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{irrev} \end{aligned}$$

La differenza di entropia tra gli stati è maggiore del valore dell'integrale di Clausius per la trasformazione irreversibile (\neq variazione di entropia, perché la trasformazione non è reversibile, quindi non vale il risultato trovato prima). Possiamo generalizzare il risultato, facendolo valere sia per trasformazioni reversibili che irreversibili, come:

$$\Delta S_{A,B} \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

Considerando un sistema isolato $\delta Q = 0$, quindi:

$$\Delta S \geq 0$$

per qualsiasi trasformazione, che è uno degli enunciati del secondo principio. Visto che l'universo termodinamico deve necessariamente essere un sistema isolato, per qualsiasi trasformazione la sua entropia non può diminuire. E' possibile ridurre l'entropia di un sistema (scambio di calore con $\delta Q < 0$), ma nel farlo l'entropia dell'ambiente aumenta e quindi quella dell'universo al più rimane costante ($S_{universo} = S_{sistema} + S_{ambiente}$). Abbiamo già mostrato come questo vincolo risulta equivalente agli enunciati di Clausius e Kelvin-Planck del secondo principio.

6.2 Processi spontanei

Il risultato appena ottenuto ha conseguenze molto importanti in termodinamica e per la fisica in generale. A titolo d'esempio vediamo ora come questo sia sufficiente a spiegare perché il calore passa da un corpo caldo a uno freddo. Un ragionamento analogo può essere seguito per scoprire se un qualsiasi fenomeno risulta spontaneo (e quindi irreversibile).

Consideriamo un sistema isolato formato da due corpi A, B a contatto e alle temperature $T_a > T_b$. Essi scambieranno calore fino a raggiungere la temperatura T_{eq} ($T_a > T_{eq} > T_b$). Supponiamo per semplicità che i due corpi abbiano la stessa massa e stesso calore specifico. La loro variazione di entropia sarà data da:

$$\begin{aligned} \Delta S_a &= \int_{T_a}^{T_{eq}} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_a}^{T_{eq}} \frac{mcdT}{T} = mc \ln \frac{T_{eq}}{T_a} < 0 \\ \Delta S_b &= (...) = mc \ln \frac{T_{eq}}{T_b} > 0 \end{aligned}$$

La temperatura di equilibrio vale $T_{eq} = \frac{T_a + T_b}{2}$, quindi:

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_a + \Delta S_b = mc \ln \left(\frac{T_{eq}^2}{T_a T_b} \right) = mc \ln \left(\frac{(T_a + T_b)^2}{4T_a T_b} \right) > 0$$

quindi il processo è spontaneo.

6.3 Lavoro

Consideriamo una generica macchina termica che scambia calore Q_c con la sorgente T_c e Q_f con la sorgente T_f ($T_f < T_c$), per produrre un lavoro $L = Q_c - |Q_f|$ (primo principio con $\Delta U = 0$ perché la macchina è ciclica). La variazione d'entropia della macchina è nulla (essendo ciclica riporta il fluido allo stato iniziale e l'entropia è funzione di stato), ma per l'ambiente (formato dalle due sorgenti) vale:

$$\Delta S_U = \Delta S_M + \Delta S_c + \Delta S_f = \Delta S_c + \Delta S_f \geq 0 \quad (\text{dal secondo principio})$$

$$\Delta S_c = \frac{-Q_c}{T_c} \leq 0$$

$$\Delta S_f = \frac{|Q_f|}{T_f} \geq 0$$

$$\Rightarrow \frac{-Q_c}{T_c} + \frac{|Q_f|}{T_f} \geq 0$$

$$\Rightarrow \frac{|Q_f|}{T_f} \geq \frac{Q_c}{T_c}$$

$$\Rightarrow \frac{|Q_f|}{Q_c} \geq \frac{T_f}{T_c}$$

Il rendimento della macchina varrà quindi:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_f|}{Q_c} \leq 1 - \frac{T_f}{T_c} = \eta_{Carnot}$$

che è l'enunciato del secondo teorema di Carnot. Questo risultato non è sorprendente perché abbiamo già dimostrato il teorema di Carnot partendo da un altro enunciato del secondo principio, ma mette in evidenza come l'entropia impone direttamente un limite sulla quantità di calore che è possibile trasformare in lavoro ordinato.

Possiamo mettere ancora più in evidenza tale legame, trovando una relazione tra lavoro prodotto e variazione di entropia. Il rendimento di una macchina termica vale:

$$\eta = \frac{L}{Q_c} = 1 - \frac{|Q_f|}{Q_c}$$

La variazione di entropia di una sorgente:

$$\Delta S_k = \frac{Q_k}{T_k}$$

$$\Rightarrow Q_k = \Delta S_k T_k$$

quindi:

$$\eta = 1 - \frac{T_f |\Delta S_f|}{T_c |\Delta S_c|} = \frac{T_c Q_c - T_f |Q_f|}{T_c Q_c} = \frac{Q_c}{L}$$

$$L = \eta Q_c = \frac{T_c Q_c - T_f |Q_f|}{T_c Q_c} T_c Q_c = T_c Q_c - T_f |Q_f|$$

Per una macchina reversibile

$$\Delta S_U = \Delta S_c + \Delta S_f = 0 \Rightarrow \Delta S_c = -\Delta S_f = \Delta S$$

quindi:

$$L = \Delta S(T_c - T_f) = \Delta S \Delta T$$

Consideriamo due macchine termiche reversibili. La prima opera tra T_a e T_0 , assorbendo calore Q , cedendo calore Q_0 e producendo lavoro L . Nel secondo caso la sorgente T_a è messa in contatto con T_b e la macchina opera tra T_b e T_0 , assorbendo Q , cedendo Q'_0 e producendo L' . I lavori prodotti dalle macchine valgono:

$$L = Q \left(1 - \frac{T_0}{T_a}\right) \quad L' = Q \left(1 - \frac{T_0}{T_b}\right)$$

dove $T_b < T_a$. Il passaggio spontaneo (irreversibile) di calore, ha ridotto la quantità di calore trasformabile in lavoro di:

$$\Delta E = L - L' = T_0 \left(-\frac{Q}{T_a} + \frac{Q}{T_b}\right) = T_0 \Delta S_{tot}$$

Questo risultato ha validità generale. Un processo irreversibile rende inutilizzabile una quantità di energia pari al prodotto tra la variazione di entropia e la temperatura più bassa a cui agisce.

6.4 Microstati e disordine

Abbiamo tutti sentito ripetere mille volte che l'entropia è il grado di disordine di un sistema, ma cosa significa a livello pratico? Nella formulazione di Boltzmann, l'entropia è legata alla probabilità termodinamica associata a un particolare stato di un sistema. La probabilità termodinamica vedremo che descrive il numero di modi in cui è possibile ottenere uno stato macroscopico e quindi descrive in qualche modo il disordine del sistema.

Supponiamo di avere un contenitore, diviso in due parti e riempito con N particelle libere di muoversi in modo casuale. In quanti modi possiamo dividere le N particelle in modo da averne n in una delle due sezioni del contenitore? Usando il calcolo combinatorio si ottiene che il numero di configurazioni che danno lo stato cercato è pari a:

$$W = \frac{N!}{n!(N-n)!} = \binom{N}{n}$$

W assume valore massimo per $n = \frac{N}{2}$ (assumendo N pari).

Per un gran numero di particelle la distribuzione è asintotica a una gaussiana centrata in $\frac{N}{2}$ con $\sigma = \frac{\sqrt{N}}{2}$, moltiplicata per 2^n che è il numero totale di configurazioni possibili.

Lo stato più probabile è quindi quello in cui le particelle sono distribuite uniformemente nel contenitore, che è esattamente quello che ci aspettiamo per un gas.

Le configurazioni che abbiamo contato sono dette microstati e W è detta probabilità termodinamica. Lo stato di equilibrio di un sistema sarà quello con maggior numero di microstati e quindi con probabilità termodinamica più alta.

Boltzmann dimostrò che esiste un legame del tipo $S = S(W)$ tra entropia e probabilità termodinamica. Consideriamo due sistemi in equilibrio. Sappiamo che l'entropia è additiva quindi:

$$S = S_1 + S_2$$

Ma per le probabilità deve valere:

$$W = W_1 W_2$$

Quindi:

$$S = S(W) = S(W_1 W_2) = S(W_1) + S(W_2)$$

Quindi S deve avere la proprietà $S(xy) = S(x) + S(y)$. Sviluppando al primo ordine con Taylor per $y = 1\epsilon$ otteniamo che:

$$S(1) = 0 \quad S(x) = C \ln(x)$$

Studiando ora la variazione di entropia di un'espansione libera (processo per cui sappiamo calcolare sia ΔS che W), otteniamo che $C = k_b$ e quindi:

$$S = k_b \ln W$$

che è nota come equazione di Boltzmann.

7 L'approccio assiomatico

7.1 Introduzione

Partendo da alcuni postulati fondamentali è possibile ricostruire e generalizzare tutti i risultati ottenuti in precedenza ed estenderli a qualsiasi sistema fisico. Per farlo è necessario usare un approccio molto più formale e astratto, partendo da grandezze estensive come l'entropia e l'energia interna di un sistema, per poi ricondurle a grandezze fisicamente osservabili e più facilmente misurabili.

7.2 Postulati e conseguenze

Postulato I:

Esistono stati particolari (detti stati di equilibrio), che a livello macroscopico sono interamente descritti dalla loro energia interna e da un numero finito di parametri (detti variabili di stato) $\{X_1, \dots, X_n\}$

Questo postulato ci permette di definire gli stati di equilibrio e l'energia interna di un sistema. I parametri citati nel postulato sono di solito il volume e il numero di moli dei componenti del sistema, si tratta quindi di parametri estensivi. Partendo da questo postulato è anche possibile definire i concetti di lavoro e calore (seguendo un ragionamento simile a quello usato per arrivare al primo principio partendo dalle leggi di conservazione), come forme di trasferimento di energia e arrivare all'equazione di bilancio:

$$dU = \delta Q - \delta L$$

che coincide con la forma differenziale del primo principio. Notiamo che l'unico differenziale esatto che compare è quello dell'energia interna.

Postulato II:

Esiste una funzione S (detta entropia) definita per tutti gli stati di equilibrio, dotata della seguente proprietà: in un sistema composito, isolato e in assenza di vincoli, il valore assunto dai parametri è quello che massimizza l'entropia rispetto ai valori che può assumere in tutti gli stati di equilibrio vincolato

Risulta evidente la similitudine tra questa definizione di entropia e quella data da Boltzmann per la meccanica statistica. Non avendo ancora collegato la grandezza appena definita a qualcosa di fisico o misurabile, è necessario introdurre un altro postulato che ci permetta di definirne alcune proprietà.

Postulato III:

L'entropia in un sistema composito è additiva rispetto ai sottosistemi che lo compongono e risulta una funzione omogenea di primo ordine rispetto ai parametri estensivi. La funzione entropia è inoltre continua, differenziabile e monotona crescente rispetto all'energia interna

Questo postulato ci permette di scrivere la relazione:

$$S = S(U, X_1, \dots, X_n)$$

nota come equazione fondamentale. Sappiamo inoltre che vale la relazione di omogeneità rispetto ai parametri:

$$S(\lambda U, \lambda X_1, \dots, \lambda X_n) = \lambda S(U, X_1, \dots, X_n)$$

Il postulato II ci permette di dire che, dato un sistema composito separato da vincoli, dove S_j è l'entropia della componente j -esima, vale:

$$S_{tot} \geq \sum_j S_j$$

Rimossi quindi i vincoli, l'entropia del sistema nello stato di equilibrio dovrà crescere o rimanere al più costante, che è uno degli enunciati del secondo principio.

Le proprietà di continuità, differenziabilità e monotonia rispetto a U ci permettono, attraverso al teorema della funzione inversa, di esprimere l'energia interna come funzione dell'entropia:

$$U = U(S, X_1, \dots, X_n)$$

passando quindi da quella nota come rappresentazione dell'entropia, alla rappresentazione dell'energia.

Le equazioni fondamentali appena presentate contengono tutte le informazioni sull'evoluzione delle grandezze termodinamiche che caratterizzano un sistema, tuttavia non è sempre possibile esprimerle in forma analitica.

Differenziando l'equazione fondamentale nella rappresentazione dell'energia otteniamo:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial X_1} dX_1 + \dots + \frac{\partial U}{\partial X_n} dX_n$$

da cui possiamo definire la temperatura termodinamica:

$$T(S, X_1, \dots, X_n) = \frac{\partial U}{\partial S}$$

e le forze termodinamiche:

$$P_i(S, X_1, \dots, X_n) = \frac{\partial U}{\partial X_i}$$

Nonostante siano stati usati gli stessi simboli solitamente usati per temperatura (fisica) e forze meccaniche (o pressione \propto forze), il collegamento tra i due concetti verrà dimostrato in seguito. Queste equazioni sono note come equazioni di stato termodinamiche.

Possiamo usare questi risultati per riscrivere l'equazione di bilancio come:

$$dU = Tds + \sum_i P_i dX_i$$

da cui otteniamo le relazioni:

$$\delta Q = Tds \quad \delta L = \sum_i P_i dX_i$$

che sono generalizzazione di risultati che avamo già ottenuto, almeno per i gas (perfetti).

Per riottenere una formulazione della termodinamica equivalente a quella ricavata in precedenza, rimane da descrivere il comportamento dell'entropia per $T \rightarrow 0$. Il terzo principio coincide sostanzialmente con il quarto postulato.

Postulato IV:

L'entropia di un sistema in equilibrio termodinamico si annulla nello stato in cui

$$T = \frac{\partial U}{\partial s} = 0$$

7.3 Processi virtuali ed equilibrio

Supponiamo di avere un sistema isolato, non vincolato, in equilibrio e che un qualche processo porti il sistema temporaneamente fuori dal suo stato di equilibrio. Introduciamo ora un vincolo per dividere il sistema in sottosistemi. La rimozione dei vincoli riporterebbe il sistema all'equilibrio, con una variazione di entropia positiva:

$$\Delta S = S_{eq} - \sum_j S_j = S_{eq} - S_{vin} > 0$$

I sottosistemi ottenuti raggiungeranno uno stato in cui S_j è massima rispetto a U_j . La variazione totale di entropia, per un processo infinitesimo deve quindi essere nulla:

$$\delta S = \sum_j \delta S_j = 0$$

Un tale processo è detto virtuale e risulta utile nello studio dell'equilibrio dei sistemi termodinamici. Di seguito vedremo alcune applicazioni di questo principio.

7.3.1 L'equilibrio termico

Consideriamo un sistema isolato in equilibrio e un processo virtuale caratterizzato da una variazione di energia interna dU . Dividiamo il sistema in due sottosistemi, essi avranno una differenza di U rispetto al sistema iniziale pari a:

$$dU_1 = dU \quad dU_2 = -dU$$

e introducendo la stazionarietà rispetto a S (la condizione vista al paragrafo precedente) dovrà valere:

$$\delta S = dS_1 + dS_2 = 0$$

Sappiamo inoltre che:

$$T_k = \frac{\partial U_k}{\partial S_k} \Rightarrow dS_k = \frac{dU_k}{T_k}$$

che insieme alle condizioni già ottenute ci da:

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU = 0 \\ \Rightarrow T_1 = T_2$$

Questo procedimento può essere generalizzato a un qualsiasi numero di sottosistemi. I sottosistemi si trovano in equilibrio termico quando $T_j = T_i$, quindi T_j è indicatore di equilibrio termico che è la definizione che abbiamo dato di temperatura (fisica). Lo stesso ragionamento può essere usato per ottenere il principio 0 della termodinamica.

7.3.2 L'equilibrio meccanico

Ripetiamo il procedimento usato sopra, ma stavolta applichiamo un processo virtuale a cui è associata una variazione di volume dV oltre a dU . Dall'equazione fondamentale e dalla definizione di pressione (forza termodinamica associata a variazioni di volume) termodinamica otteniamo:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV$$

Dividiamo il sistema in due sottosistemi con $dV = dV_1 = -dV_2$ e $dU = dU_1 = -dU_2$ e imponiamo ancora $dS = dS_1 + dS_2 = 0$, otteniamo:

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dU + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right)dV = 0$$
$$\Rightarrow T_1 = T_2 \quad P_1 = P_2$$

La pressione termodinamica è quindi indice di equilibrio meccanico, che è la definizione di pressione (fisica).

7.4 Trasformate di Legendre e potenziali

7.4.1 La trasformata di Legendre

Data una funzione generica $f(x)$, consideriamo la sua retta tangente in un punto. La retta tangente incontrerà l'asse delle ordinate in un punto $(0, \phi)$, formando con l'orizzontale un angolo θ . Dalle proprietà della derivata:

$$y = \tan(\theta) \Rightarrow y = \frac{f(x) - \phi}{x}$$
$$\Rightarrow \phi = f(x) - xy$$

Possiamo quindi vedere $\phi(y)$ (abbiamo definito y a partire da x , ma la relazione può essere invertita) come una nuova funzione, detta trasformata di Legendre di f e indicata anche con $f[y]$.

Derivando ora sia la funzione di partenza, che quella che abbiamo ottenuto:

$$\frac{df}{dx} = y \quad \frac{d\phi}{dy} = -x$$

e per le derivate seconde:

$$\frac{d^2 f}{dx^2} = \frac{dy}{dx} \quad \frac{d^2 \phi}{dy^2} = -\frac{dx}{dy}$$

che (con un grosso abuso di notazione, o un calcolo più raffinato che non riportiamo) implica:

$$\frac{d^2 f[y]}{dy^2} = -\left(\frac{d^2 f(x)}{dx^2}\right)$$

da cui è evidente che la concavità di $f[x]$ è opposta a quella di $f(x)$.

La trasformata di Legendre si può trovare per funzioni in più variabili con un ragionamento simile (considerando [iper]piani tangenti al posto della retta). La trasformata di Legendre permette di sostituire la dipendenza da una variabile, con la dipendenza dalla sua coniugata ed è possibile eseguirla rispetto a qualsiasi numero di variabili. Sia $f(x_1, \dots, x_n)$, la sua trasformata di Legendre rispetto a y_a, \dots, y_b è:

$$f[x_1, \dots, y_a, \dots, y_b, \dots, x_n] = f(x_1, \dots, x_n) - \sum_{j \in (a,b)} y_j x_j$$

con differenziale:

$$d\phi = \sum_{i \notin (a,b)} y_i dx_i - \sum_{j \in (a,b)} x_j dy_j$$

(Molto più o meno. La costruzione data non è una definizione e questi risultati non sono totalmente corretti, ma sono quelli che usa il libro dell'Olivares. Nella trasformata andrebbe preso un sup rispetto alle x_i e nel differenziale andrebbero fatte le sostituzioni $y_i \rightarrow \frac{\partial \phi}{\partial x_i}$ e $x_j \rightarrow \frac{\partial \phi}{\partial y_j}$, ma per quello che ci dobbiamo fare dovrebbero andare bene così)

7.4.2 L'entalpia

L'entalpia è la trasformata di Legendre di $U(S, V, \{n_i\})$ rispetto a P , variabile coniugata a V . Vale quindi:

$$U[P] = U + PV = H(S, P, \{n_i\})$$

e

$$dH = dU + PdV + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

dove μ_i sono i potenziali chimici della specie i -esima ($\mu_i = \frac{\partial U}{\partial n_i}$).

Dal differenziale che abbiamo calcolato, risulta evidente l'utilità dell'entalpia nello studio di sistemi chiusi a pressione e entropia costante (ad es: processi reversibili nell'ambiente ad 1 atm).

7.4.3 L'energia libera di Helmholtz

L'energia libera di Helmholtz è la trasformata di Legendre di U rispetto alla temperatura, coniugata dell'entropia:

$$U[T] = U - TS = F(T, V, \{n_i\})$$

$$dF = dU - TdS - SdT = -pdV - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Questo potenziale termodinamico è quindi utile nello studio di sistemi chiusi a temperatura costante.

7.4.4 L'energia libera di Gibbs

L'energia libera di Gibbs è la trasformata di Legendre di U rispetto a T , coniugata a S , e a P , coniugata a V :

$$U[T, P] = U - TS + PV = G(T, P, \{n_i\})$$

$$dG = dU - TdS - SdT + dV + VdP = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

e risulta quindi utile nello studio di sistemi chiusi in equilibrio termico e meccanico.

7.4.5 Il potenziale gran-canonical

Il potenziale gran-canonical è la trasformata di Legendre di U rispetto a T , coniugata a S , e μ_i , coniugati a n_i :

$$U[T, \{\mu_i\}] = U - TS - \sum_i \mu_i n_i = \Omega(T, V, \{\mu_i\})$$

$$d\Omega = dU - TdS - SdT - \sum_i \mu_i dn_i - \sum_i n_i d\mu_i = -SdT - pdV - \sum_i n_i d\mu_i$$

e risulta utile per sistemi aperti in equilibrio termico e chimico.

7.5 Criteri di stabilità

Il secondo postulato richiede che per avere uno stato di equilibrio l'entropia debba assumere il suo valore massimo. Questa condizione si traduce nella concavità di $S(U, V, n)$, quindi:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0 \quad \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \leq 0$$

a cui dobbiamo aggiungere:

$$|Hess(S)| \geq 0$$

Nella rappresentazione dell'energia, invece, la condizione diventa:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \geq 0 \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \geq 0$$

e:

$$|Hess(U)| \geq 0$$

Possiamo estendere queste condizioni ai potenziali termodinamici attraverso alle proprietà della trasformata di Legendre. La derivata di $U(x)$ ha infatti segno opposto rispetto a quella di $U[y]$.

Indice

1	Introduzione	1
2	La temperatura	1
2.1	Definizione e proprietà	1
2.2	Esempi di scale termometriche	1
2.2.1	Termometri analogici e Celsius ($^{\circ}C$)	1
2.2.2	Termometri a gas e Kelvin (K)	2
2.2.3	Macchine termiche e scala termodinamica	2
3	I gas	3
3.1	I gas perfetti	3
3.1.1	Osservazioni sperimentali ed equazione di stato	3
3.1.2	Teoria cinetica	4
3.1.3	Distribuzione delle velocità	4
3.2	Equilibrio	5
3.3	Trasformazioni	6
3.4	Lavoro e calore	6
3.4.1	Trasformazioni di un gas	6
3.4.2	Primo principio e relazione lavoro-calore	6
3.4.3	Calori specifici	7
3.5	I gas reali	8
3.5.1	Isoterme di Andrews	8
3.5.2	Calore latente	8
3.5.3	L'equazione di van der Waals	8
4	Macchine termiche	10
4.1	Introduzione e definizioni	10
4.2	Primo teorema di Carnot	11
4.3	Secondo teorema di Carnot	11
5	I principi della termodinamica	13
5.1	Principio zero	13
5.2	Primo principio	13
5.3	Secondo principio	13
5.4	Terzo principio	14
6	L'entropia	15
6.1	Definizione e prime proprietà	15
6.2	Processi spontanei	16
6.3	Lavoro	17
6.4	Microstati e disordine	18
7	L'approccio assiomatico	19
7.1	Introduzione	19
7.2	Postulati e conseguenze	19
7.3	Processi virtuali ed equilibrio	20
7.3.1	L'equilibrio termico	20
7.3.2	L'equilibrio meccanico	21
7.4	Trasformate di Legendre e potenziali	21
7.4.1	La trasformata di Legendre	21
7.4.2	L'entalpia	21
7.4.3	L'energia libera di Helmholtz	22
7.4.4	L'energia libera di Gibbs	22
7.4.5	Il potenziale gran-canonic	22
7.5	Criteri di stabilità	22