

Termodinamica

Lezioni per il corso di Fisica, CdS Informatica (L-31)

Prof. Marco Ruggieri

Dipartimento di Fisica e Astronomia, Università di Catania *and* INFN-Sezione di Catania

marco.ruggieri@dfa.unict.it

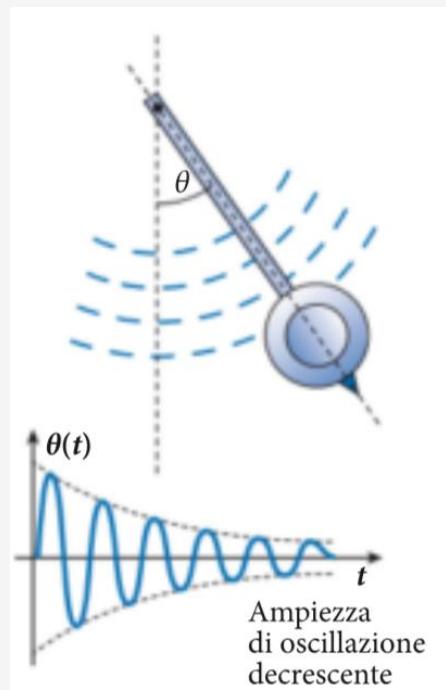


DIPARTIMENTO di
FISICA e ASTRONOMIA
“Ettore Majorana”

- ❖ Temperatura, calore e Principio Zero della Termodinamica
- ❖ *Primo Principio* della Termodinamica ed Energia Interna
- ❖ *Secondo Principio* della Termodinamica ed Entropia
- ❖ *Irraggiungibilità dello zero assoluto*



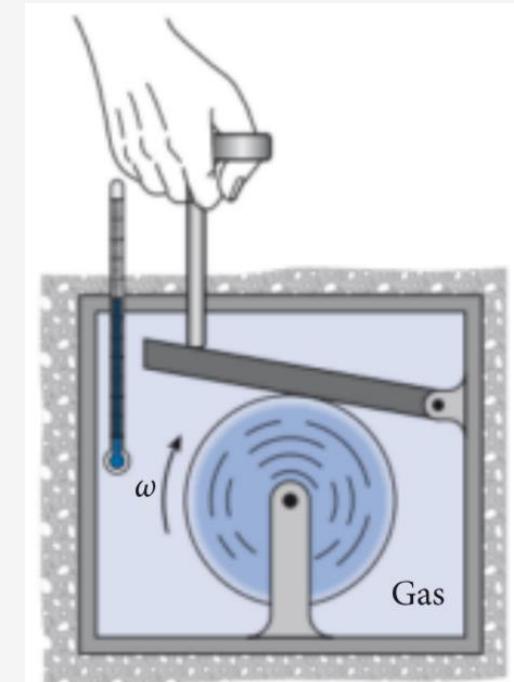
Temperatura, calore e Principio Zero della Termodinamica



Oscillazioni smorzate dall'attrito

Allo smorzamento delle oscillazioni corrisponde un riscaldamento del sistema

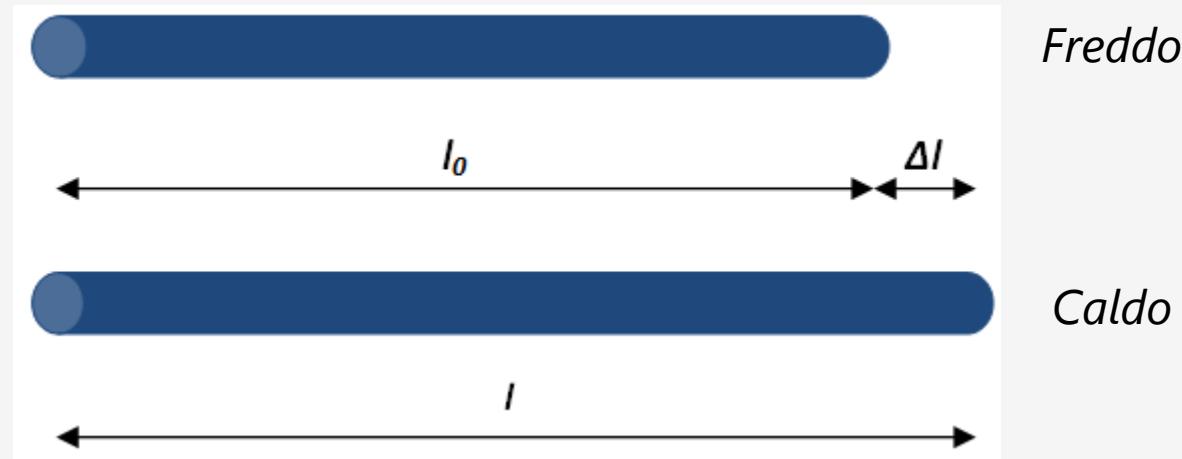
Rotazione smorzata dall'attrito
Allo smorzamento della rotazione corrisponde un riscaldamento del sistema



Temperatura: grandezza fisica che quantifichi lo stato termico in cui si trova un corpo.

Definizione operativa

- Creazione di una *scala grossolana*, che includa gli stati termici *freddo*, *tiepido*, *caldo* e così via.
- *Dilatazione termica*: per ogni corpo, a stati termici diversi corrispondono dimensioni diverse

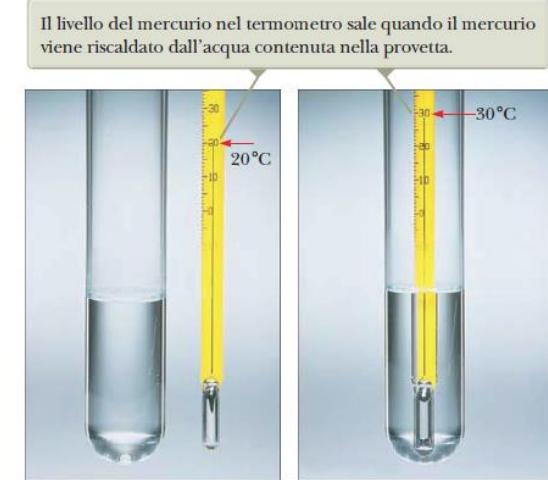


Temperatura: grandezza fisica che quantifichi lo stato termico in cui si trova un corpo.

Definizione operativa

- Principio Zero: due corpi (*sistema*) inizialmente in stati termici differenti, posti in contatto tra loro e isolati rispetto a tutto ciò che hanno intorno (*ambiente esterno*), dopo un certo tempo si trovano nello stesso stato termico.

- Costruzione di un termometro: ad esempio, *termometro a mercurio*.
- Il mercurio si espande o contrae a seconda dello stato termico del corpo con cui è messo a contatto: *indicatore di stato termico*.



▲ Figura 14.2 Un termometro a mercurio prima e dopo l'aumento di temperatura.

Temperatura

Temperatura: grandezza fisica che quantifichi lo stato termico in cui si trova un corpo.

Definizione operativa

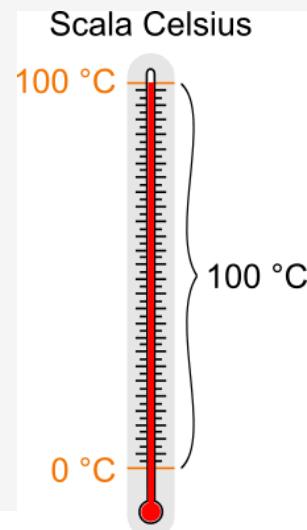
- Cambiamenti di fase di una sostanza pura (solido-liquido, liquido-gas) avvengono sempre allo stesso stato termico (quantificato tramite il termometro).



Temperatura: grandezza fisica che quantifichi lo stato termico in cui si trova un corpo.

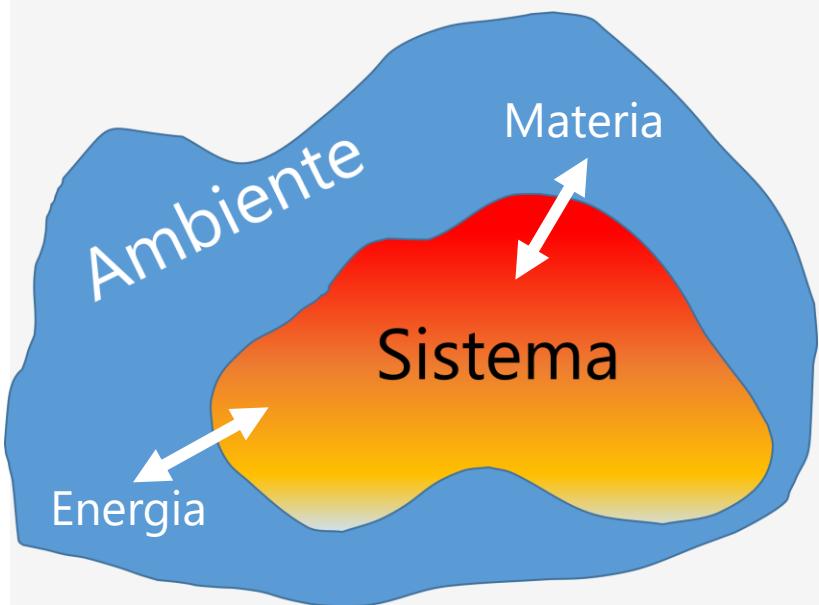
Definizione operativa

- Scala termometrica, zero: livello del mercurio in contatto termico con un mix di acqua e ghiaccio a $p=1$ atm
- Scala termometrica, 100: livello del mercurio in contatto termico con acqua in ebollizione a $p=1$ atm
- Scala termometrica, grado centigrado: dividiamo l'intervallo 0-100 in cento parti uguali, ognuna delle quali definisce un *grado centigrado*.

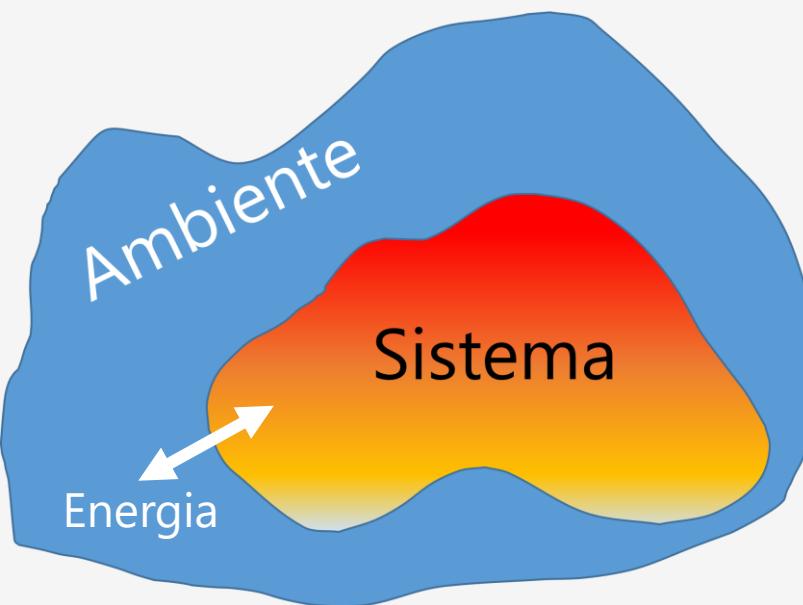


Sistema termodinamico

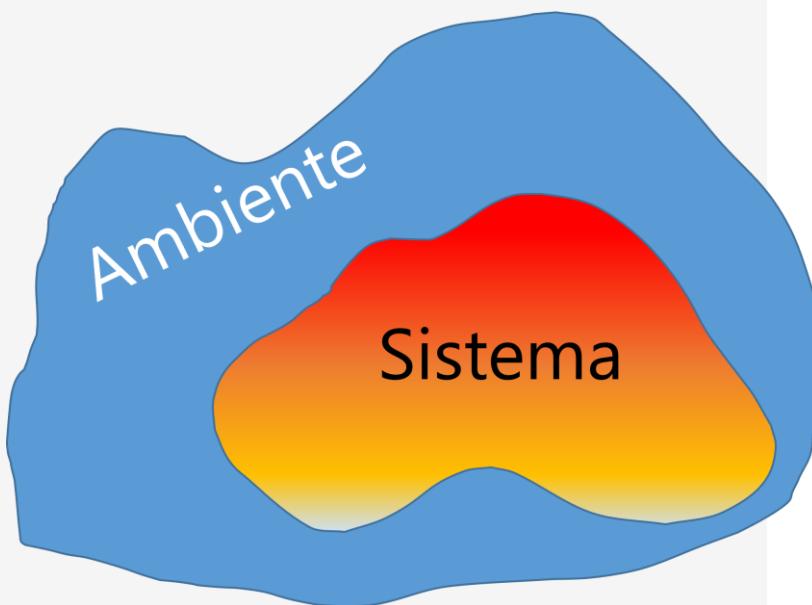
Sistema macroscopico, descritto in termini dei parametri di stato (pressione, volume, temperatura, densità...)



Sistema aperto

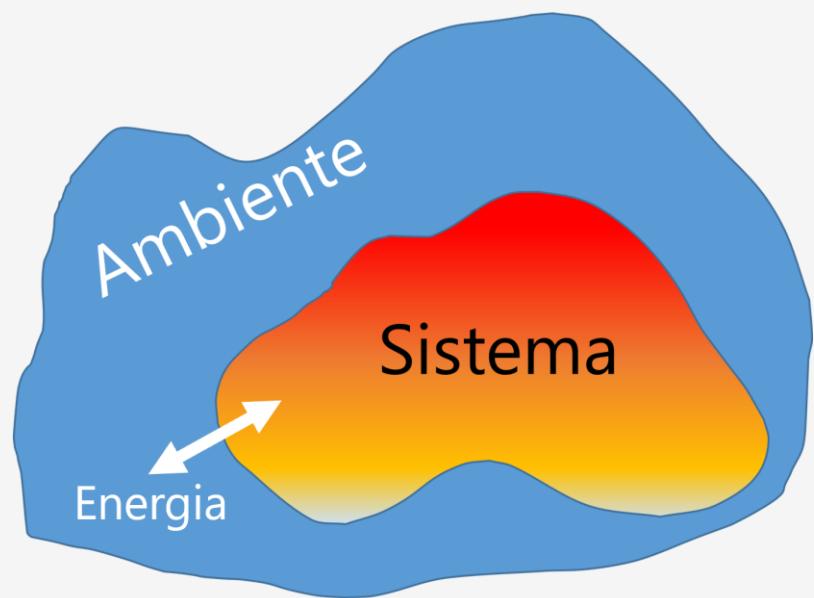


Sistema chiuso



Sistema isolato

Equilibrio termodinamico



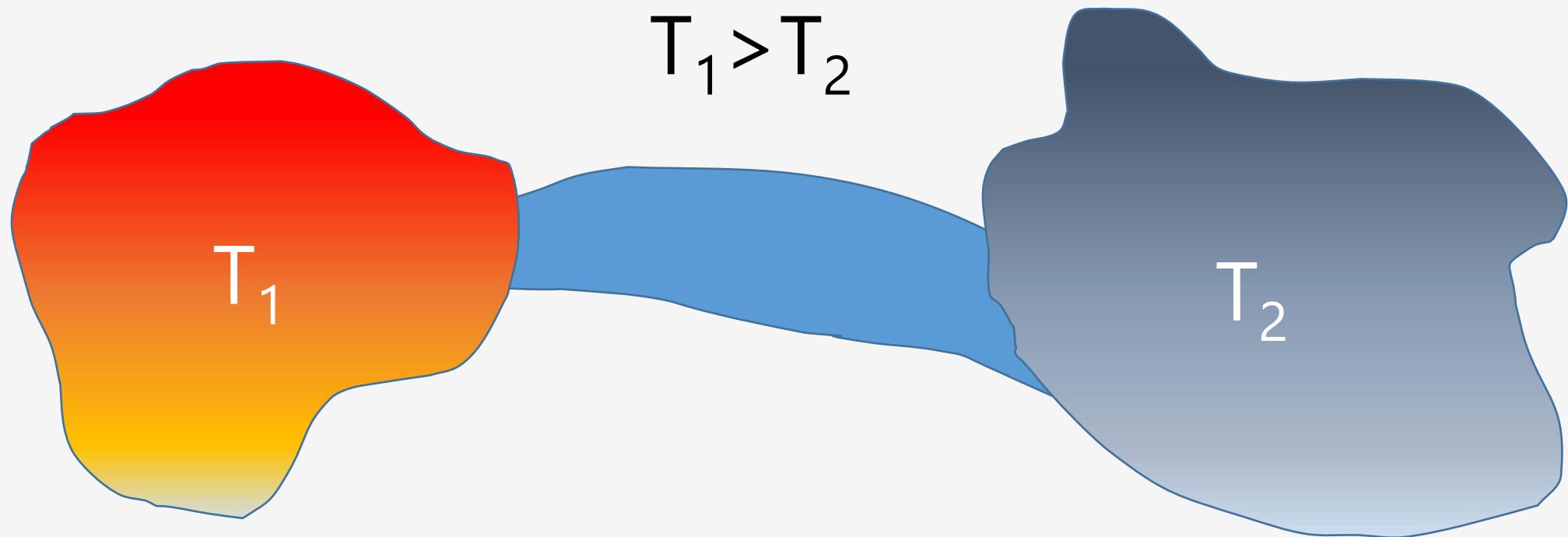
Sistema chiuso

Equilibrio termodinamico

- Equilibrio meccanico
- Equilibrio termico
- Equilibrio chimico

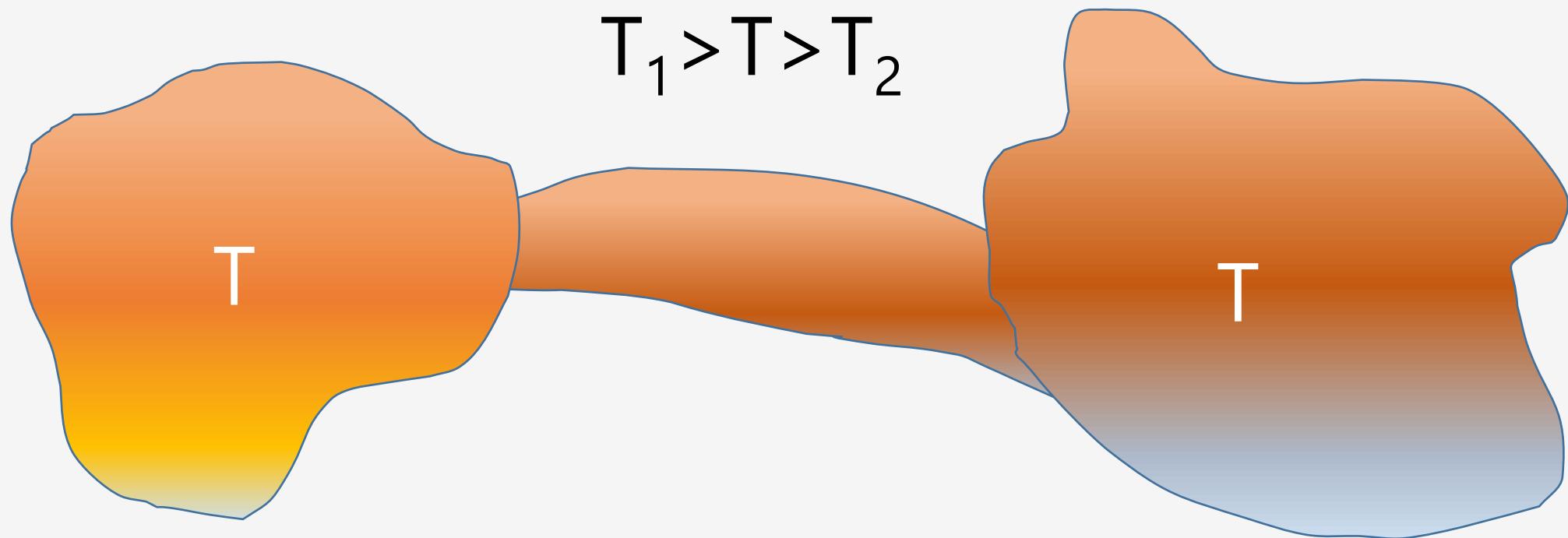
Per un sistema all'equilibrio termodinamico, i parametri di stato assumono lo stesso valore in ogni punto del sistema.

Variazione di stato del sistema tramite interazione tra corpi a temperatura diversa:



Scambio di calore

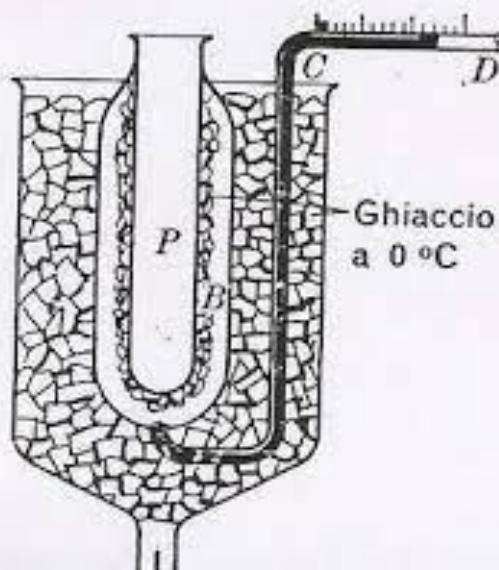
Dopo un certo intervallo di tempo, il sistema raggiunge la stessa temperatura T :



Scambio di calore

Calore, calorimetri e caloria

Il calore scambiato può essere misurato con un calorimetro a ghiaccio:



Calorimetro di Bunsen

Acqua e ghiaccio in equilibrio ($T=0$, $p=1$ atm).
Un corpo caldo a contatto con lo strumento causa lo scioglimento di una quantità di ghiaccio.

Calore scambiato



Quantità di ghiaccio sciolto



Calorimetro (Lavoisier, 1789)

Definizione operativa del calore

Caloria

Calore che va fornito ad un grammo di acqua per aumentare la sua temperatura da 14.5 Celsius a 15.5 Celsius.

Segno del calore scambiato

Consideriamo il calore scambiato, Q , positivo se questo è assorbito da un sistema, ovvero, se questo, per il solo effetto del calore assorbito, aumenterebbe la sua temperatura.

A breve discuteremo come sia possibile misurare il calore nelle stesse unità dell'energia meccanica (Joule).

Trasformazione termodinamica

Cambio dei parametri di stato di un sistema.

Trasformazione tra stati di equilibrio

Stato iniziale e finale sono stati di equilibrio termodinamico.

Trasformazione ciclica

Stato iniziale e finale coincidono.

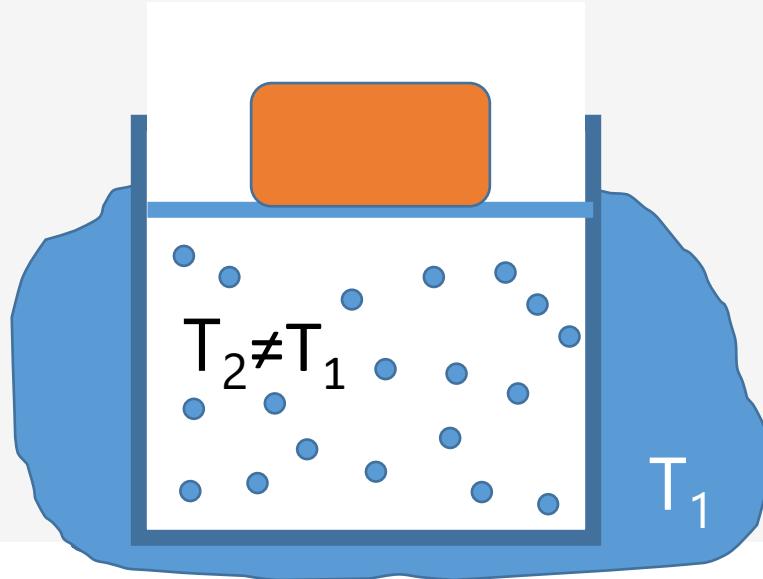
Trasformazioni quasi-statiche

Trasformazione quasi-statica

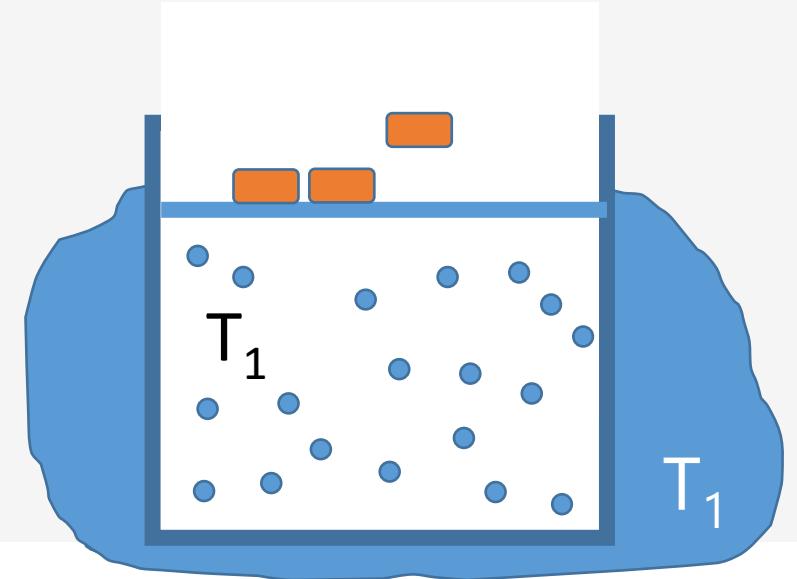
Trasformazione durante la quale il sistema passa solo attraverso stati di equilibrio termodinamico.

Caso limite per le trasformazioni reali

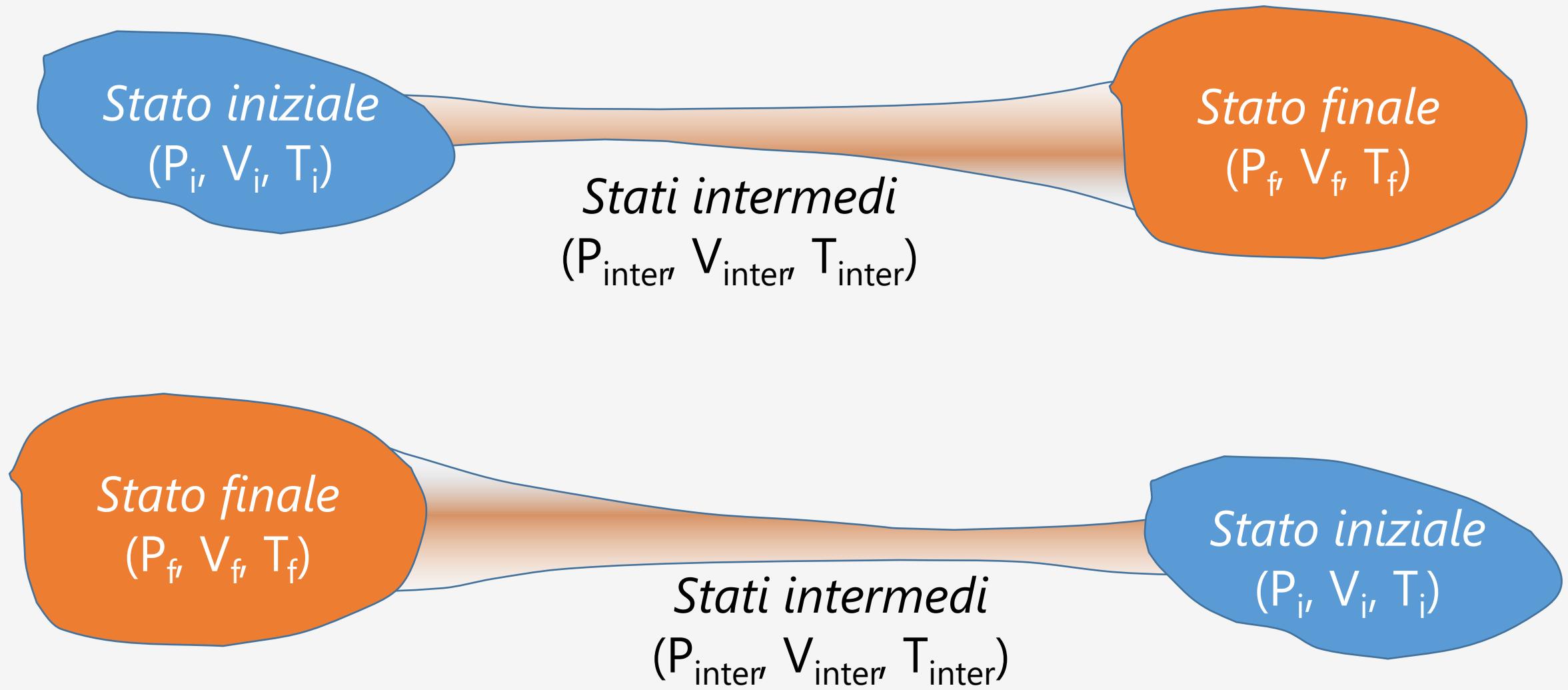
Trasformazione non quasi-statica



Trasformazione quasi-statica



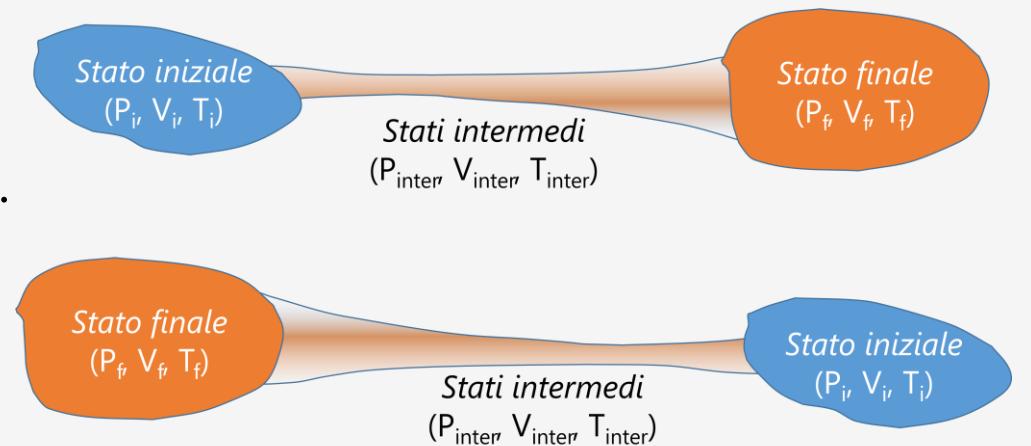
Trasformazioni reversibili



Trasformazione reversibile

Trasformazione quasi-statica da uno stato iniziale (SI) ad uno finale (SF), per la quale è possibile andare da SF a SI ripercorrendo gli stessi stati intermedi che da SI hanno portato a SF.

- Le sorgenti di calore recuperano le quantità di calore scambiate con il sistema durante la trasformazione.
- I dispositivi esterni recuperano l'energia che avevano speso nella trasformazione diretta.



Una trasformazione che non sia reversibile è detta irreversibile.

In generale

Una trasformazione irreversibile è una trasformazione nella quale:

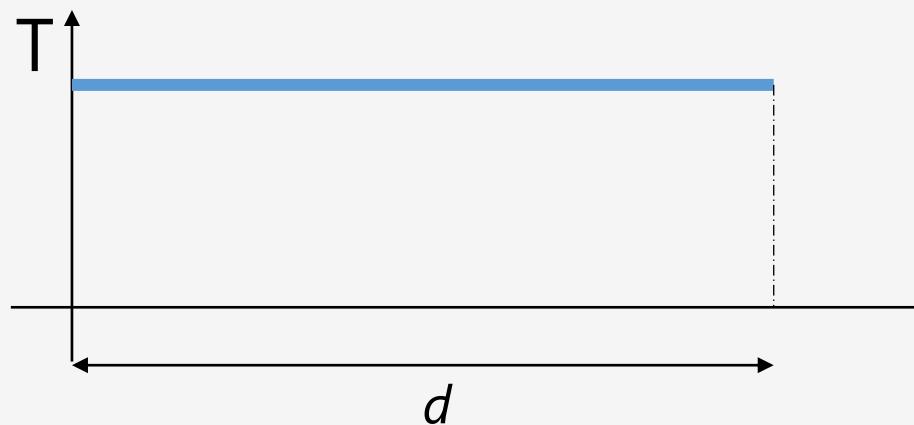
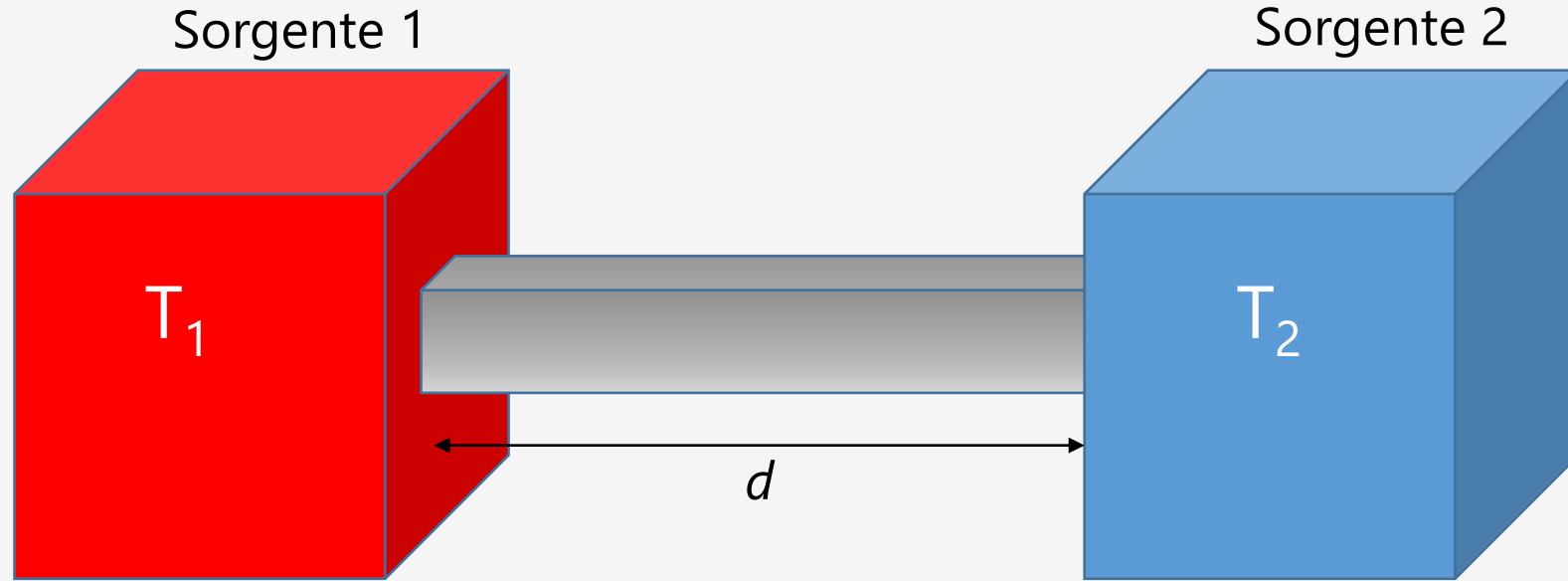
- *o avvengono fenomeni dissipativi, oppure*
- *la trasformazione non è quasi-statica.*

Trasformazioni spontanee

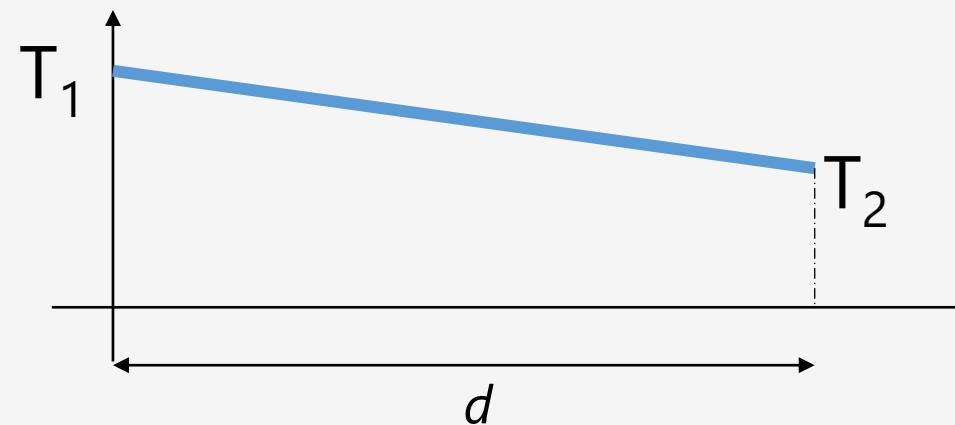
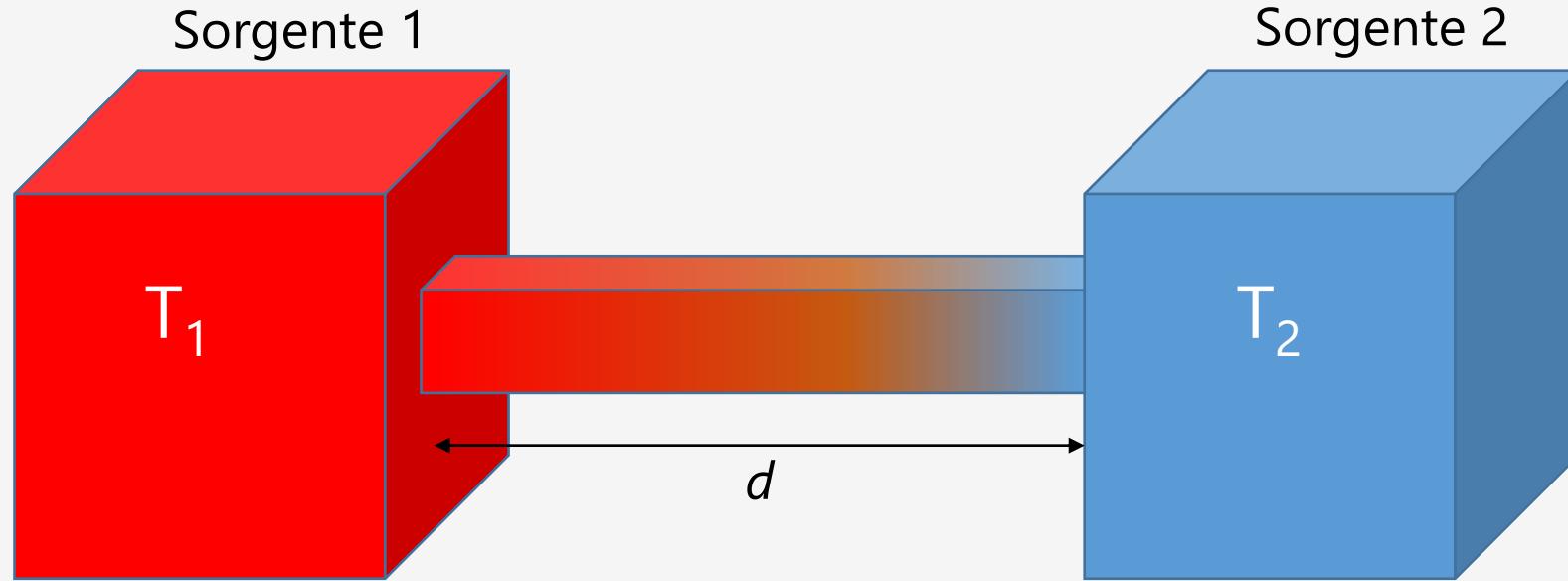
Trasformazione spontanea

Trasformazione di un sistema isolato da uno stato di non-equilibrio ad uno stato di equilibrio termodinamico.

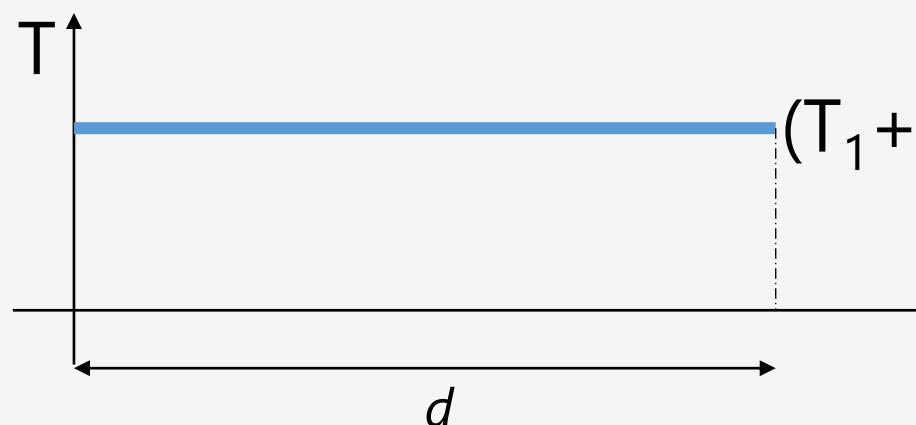
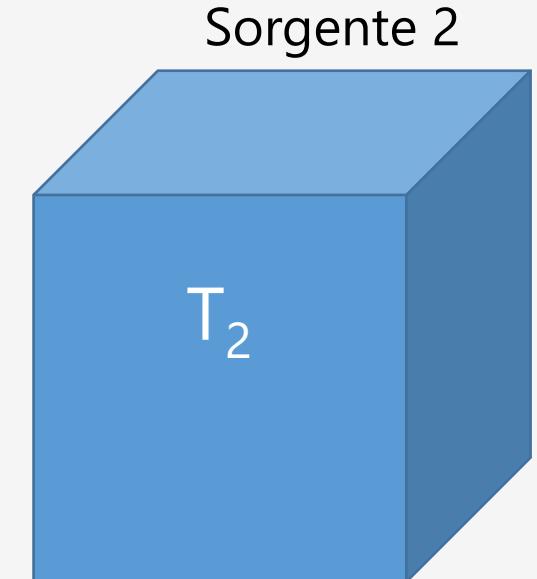
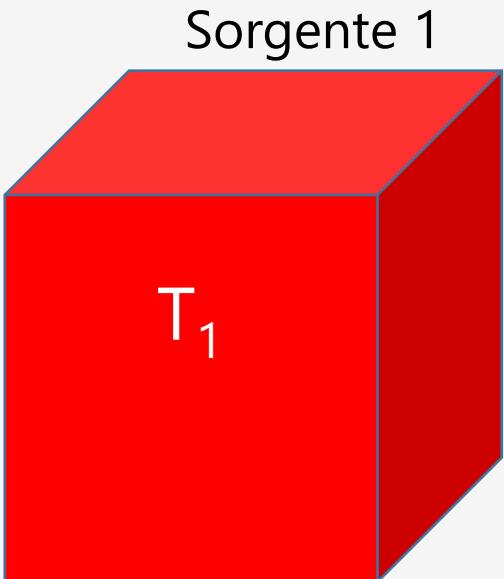
Trasformazioni spontanee: esempio



Trasformazioni spontanee: esempio



Trasformazioni spontanee: esempio



(*) Trascurando la perdita di energia per irraggiamento.

Variabili intensive

Non dipendono dall'estensione del sistema. Ad esempio:

- *Pressione*
- *Temperatura*
- *Densità*

Variabili estensive

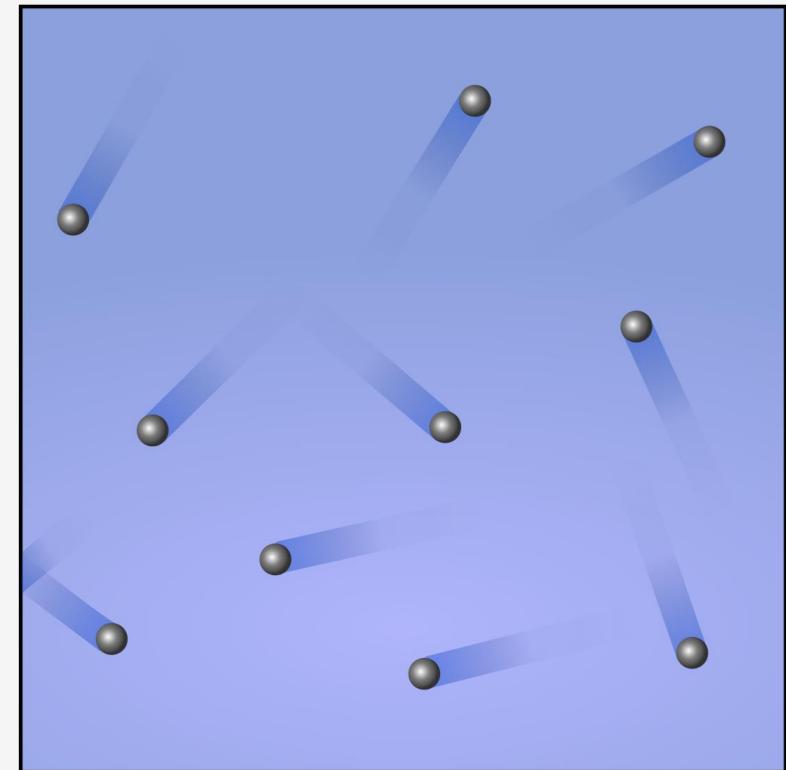
Dipendono dall'estensione del sistema. Ad esempio:

- *Massa*
- *Volume*
- *Numero di moli*

Gas perfetto

Gas perfetto

- *Gas formato da un gran numero di molecole*
- *Volume molecole trascurabile*
- *Forze tra le molecole trascurabili*
- *Urti elastici con le pareti del recipiente*



<https://it.wikipedia.org/wiki/Gas>

I gas reali rarefatti si comportano con buona approssimazione come i gas perfetti.

Trasformazioni di un gas perfetto

$$P = P_0(1 + \alpha T(^{\circ}\text{C}))$$

$$V = V_0(1 + \alpha T(^{\circ}\text{C}))$$

$$\alpha = \frac{1}{273.15 \text{ } ^{\circ}\text{C}}$$

$$PV = P_0V_0$$

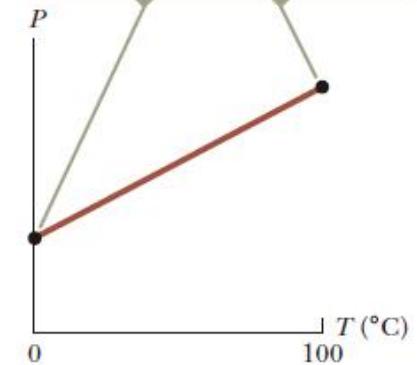
*Volume costante
(Amontons-Volta-Gay-Lussac)*

*Pressione costante
(Charles-Volta-Gay-Lussac)*

*Costante, indipendente dalla
natura del gas*

*Temperatura costante
(Boyle-Mariotte)*

I due punti rappresentano le temperature di riferimento note (punti di congelamento e di evaporazione dell'acqua).



▲ Figura 14.4 Un tipico grafico di pressione in funzione della temperatura preso con un termometro a gas a volume costante.



R. A. Serway, J. W. Jewett Jr.
Fondamenti di Fisica, VI Ed.
EdiSES Edizioni

Temperatura assoluta (Kelvin)

$$P = P_0(1 + \alpha T(^{\circ}\text{C}))$$

P_0 : pressione del gas a 0°C

$$V = V_0(1 + \alpha T(^{\circ}\text{C}))$$

V_0 : volume del gas a 0°C

$$T(K) \equiv T(^{\circ}\text{C}) + 273.15$$

Temperatura assoluta
Scala Kelvin (K)

La scala Kelvin corrisponde ad uno shift di quella Celsius, per cui un grado Kelvin corrisponde ad un grado Celsius.

Temperatura assoluta (Kelvin)

$$P = P_0 \frac{T}{T_0}$$

P_0 : pressione del gas a $T=T_0=0^\circ\text{C}=273.15\text{ K}$

$$T(\text{K}) \equiv T(\text{ }^\circ\text{C}) + 273.15$$

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

V_0 : volume del gas a $T=T_0=0^\circ\text{C}=273.15\text{ K}$

La scala Kelvin è definita dal comportamento universale dei gas rarefatti (perfetti), e non è legata ad una sola sostanza come altre scale (Celsius).

La scala Kelvin è universale

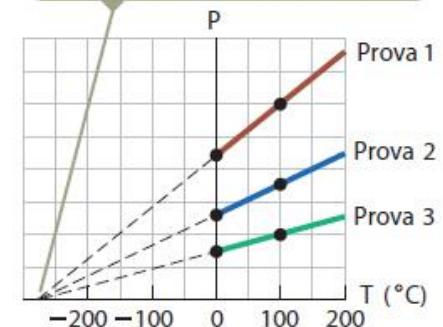
Zero assoluto

$$P = P_0 \frac{T}{T_0} \quad P_0: \text{pressione del gas a } T=T_0=0^\circ\text{C}=273.15 \text{ K}$$

$$T(K) \equiv T(\text{ }^\circ\text{C}) + 273.15$$

L'estrapolazione dei dati sperimentali mostra che, indipendentemente dal tipo di gas e da P_0 , a $T=0 \text{ K}$ la pressione del gas va a zero.

Per tutte e tre le prove, le pressioni sono state estrapolate ponendo lo zero alla temperatura di -273.15°C .



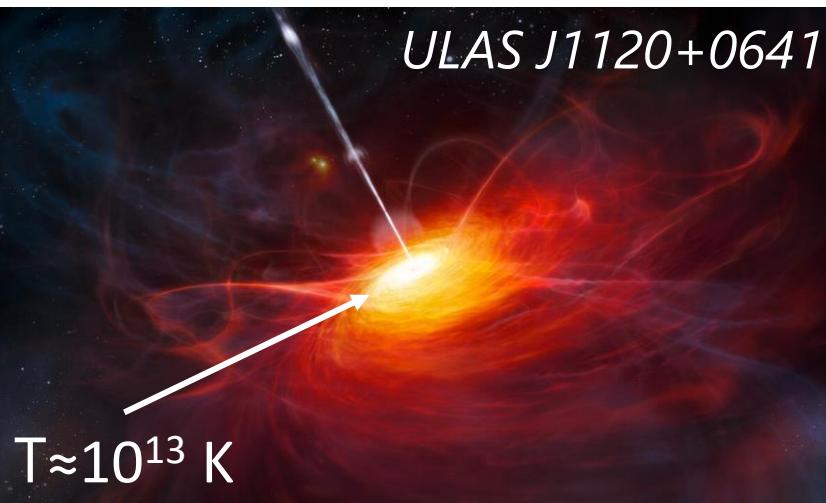
▲ Figura 14.5 Pressione in funzione della temperatura per prove sperimentali in cui i gas hanno pressioni differenti in un termometro a gas a volume costante.



R. A. Serway, J. W. Jewett Jr.
Fondamenti di Fisica, VI Ed.
EdiSES Edizioni

$T=0 \text{ Kelvin}$ è la temperatura più bassa in natura
(Zero Assoluto).

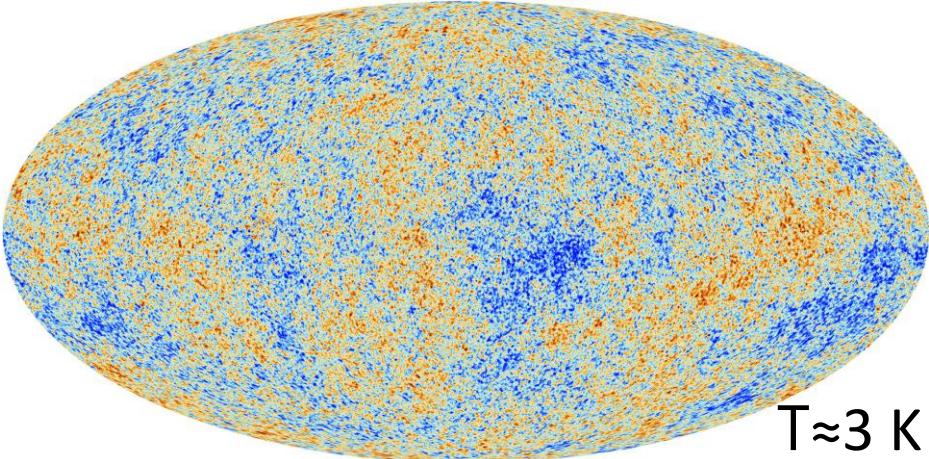
ULAS J1120+0641



$T \approx 10^{13} \text{ K}$

<https://en.wikipedia.org/wiki/Quasar>

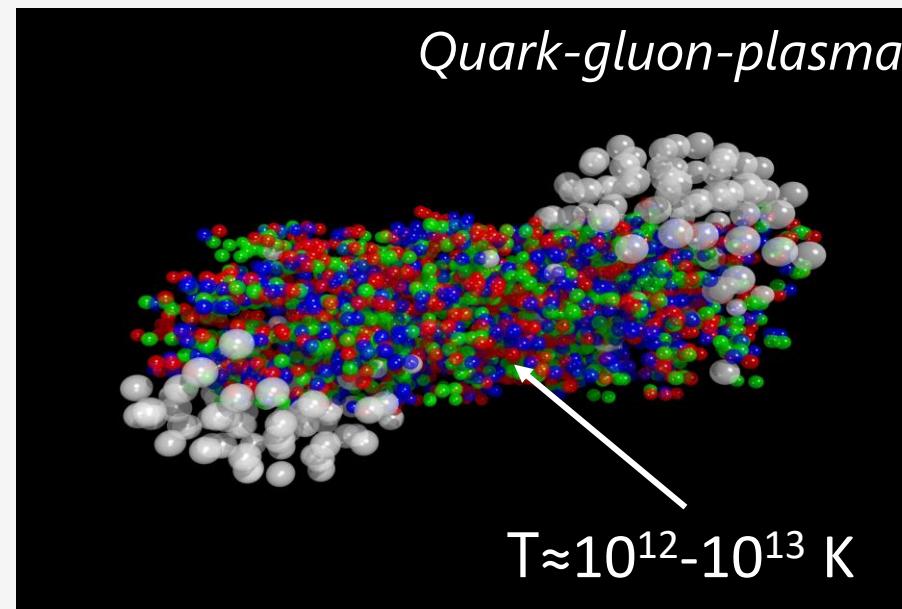
Cosmic Microwave Background



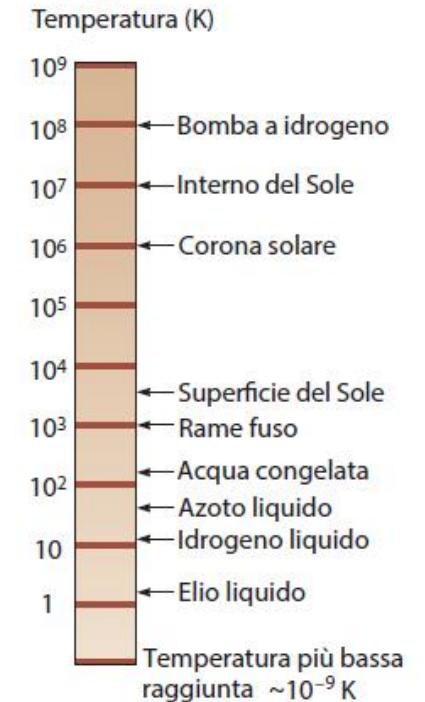
$T \approx 3 \text{ K}$

https://www.esa.int/Space_in_Member_States/Italy/Planck_rivela_un_Universo_quasi_perfetto

Temperature (Kelvin) nell'universo



Si noti che la scala è logaritmica.



▲ Figura 14.6 Temperature assolute alle quali si verificano diversi fenomeni fisici.

Equazione di stato dei gas perfetti

$$P_1 = P_0 \frac{T}{T_0} \quad \text{Trasformazione isocora da } T_0 \text{ a } T$$

$$P_1 V_0 = PV \quad \text{Espansione isoterna da } V_0 \text{ a } V$$



$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T}$$

I dati sperimentali permettono di determinare il valore del rapporto costante PV/T :

$$\frac{PV}{T} = nR \rightarrow R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

Costante universale
dei gas perfetti

n: numero di moli

Equazione di stato dei gas perfetti

Equazione di stato dei gas perfetti:

$$PV = nRT$$

$$R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

*Costante universale
dei gas perfetti*

Nonostante sia stata ricavata per i gas perfetti, l'equazione di stato rappresenta con buona approssimazione anche il comportamento dei gas reali se questi sono sufficientemente rarefatti.

Equazione di stato dei gas perfetti

$$N_{\text{tot}} = nN_A$$

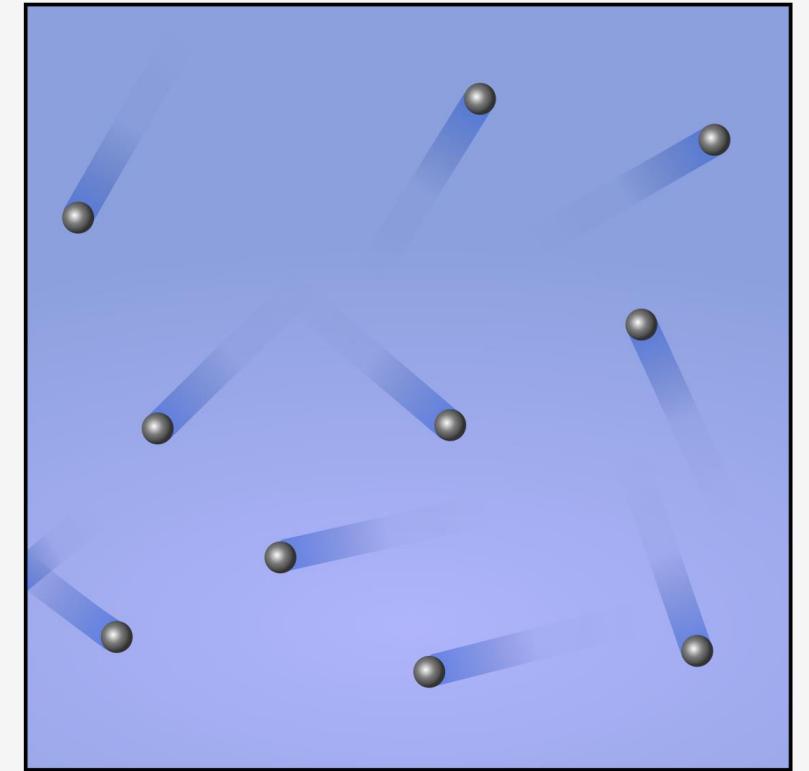
Numero di moli

Numero totale di atomi nel recipiente

Numero di
Avogadro = 6.022×10^{23}

Energia cinetica totale

$$K_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^{nN_A} \frac{mv_i^2}{2}$$



<https://it.wikipedia.org/wiki/Gas>

Equazione di stato dei gas perfetti

Si può dimostrare che vale la relazione^()*

$$PV = \frac{2}{3}K_{\text{tot}}$$

Osservando che l'energia cinetica media è data da

$$\langle K \rangle = \frac{1}{N_{\text{tot}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{tot}}} \frac{mv_i^2}{2} = \frac{1}{nN_A} \sum_{i=1}^{nN_A} \frac{mv_i^2}{2} = \frac{K_{\text{tot}}}{nN_A}$$

Energia cinetica media

otteniamo

$$PV = \frac{2}{3}nN_A\langle K \rangle$$

Equazione di stato dei gas perfetti

$$PV = \frac{2}{3}nN_A\langle K \rangle$$

$$PV = nRT$$

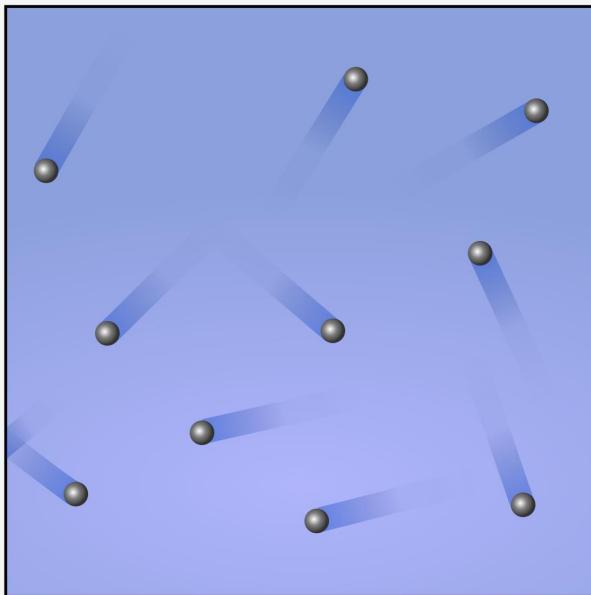
$$T = \frac{2}{3} \frac{N_A}{R} \langle K \rangle$$

Relazione tra temperatura ed energia cinetica media

Costante di Boltzmann

$$k_B = \frac{R}{N_A} \approx 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

Equazione di stato dei gas perfetti



$$T = \frac{2}{3k_B} \langle K \rangle$$

Relazione tra temperatura ed energia cinetica media

La temperatura è una misura dell'energia cinetica media delle particelle.

Calore scambiato in una trasformazione termodinamica

$$\delta Q = mc(T)dT$$

$$\delta Q = nC(T)dT$$

Calore scambiato in una trasformazione termodinamica

$$\delta Q = mc(T)dT$$

$$\delta Q = nC(T)dT$$

La quantità di calore scambiato dipende dalla trasformazione, e non solo dalle temperature iniziale e finale ()*

() Il calore scambiato non è un differenziale esatto.*

Calore scambiato in una trasformazione termodinamica

$$\delta Q = mc(T)dT$$

$$\delta Q = nC(T)dT$$

$c(T)$: calore specifico (cal $kg^{-1}K^{-1}$)

Calore necessario per innalzare la temperatura di 1 kg di 1 grado Kelvin

$C(T)$: calore molare (cal $mol^{-1}K^{-1}$)

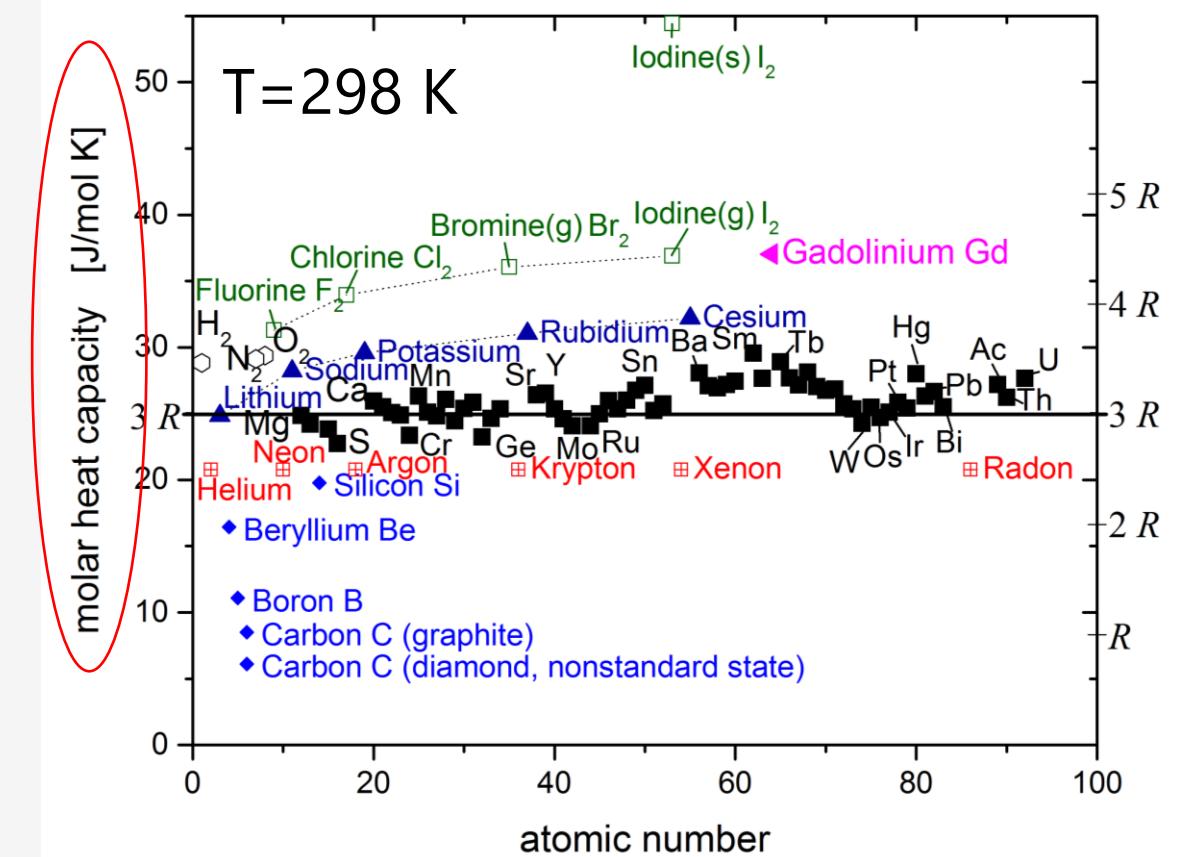
Calore necessario per innalzare la temperatura di 1 mole di 1 grado Kelvin

Calore specifico e calore molare per i solidi

$$\delta Q = mc(T)dT$$

$$\delta Q = nC(T)dT$$

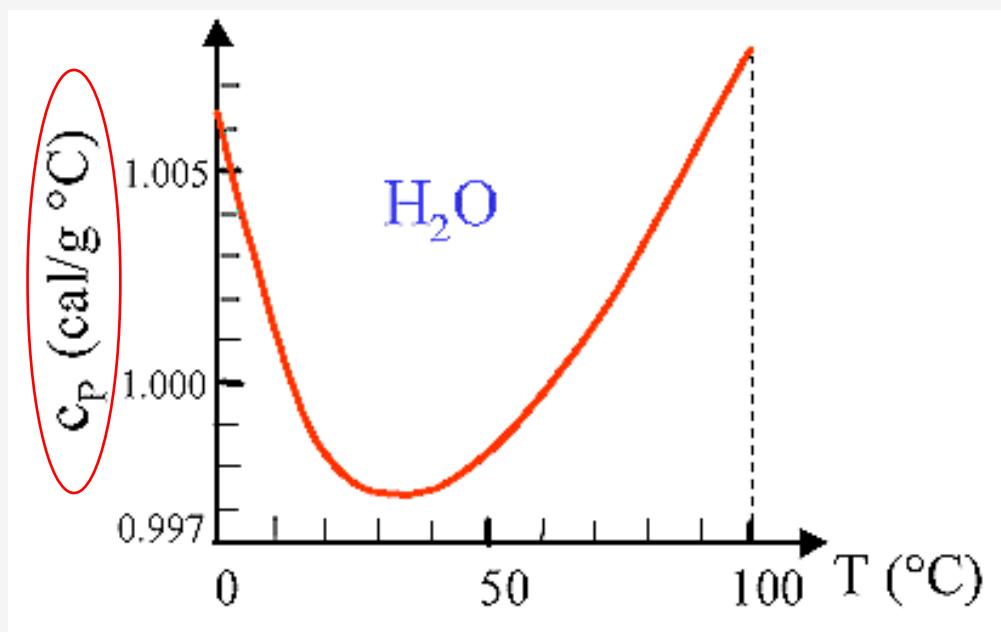
Con buona approssimazione,
 C indipendente dal solido.



By Nick B. - Own work, CC BY-SA 4.0,
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=54031936>

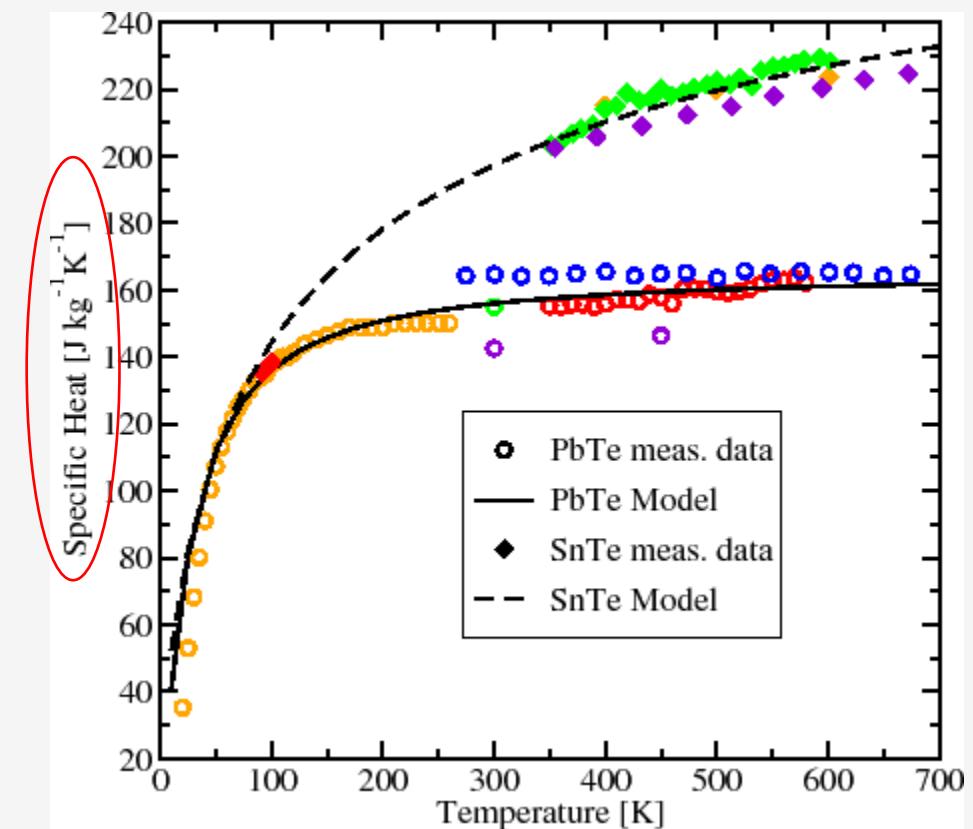
Calore specifico e calore molare per i solidi

$$\delta Q = mc(T)dT$$



https://www.science.unitn.it/~fisica1/fisica1/appunti/termo/cap_3/cap_3_2_1.htm

*Con buona approssimazione,
c indipendente dalla temperatura.*



<https://www.iue.tuwien.ac.at/phd/mwagner/node60.html>

Calore specifico e calore molare per i solidi

$$\delta Q = mc(T)dT$$

$$\delta Q = nC(T)dT$$

Con buona approssimazione ()*

$$C=3R$$

Legge di Dulong-Petit

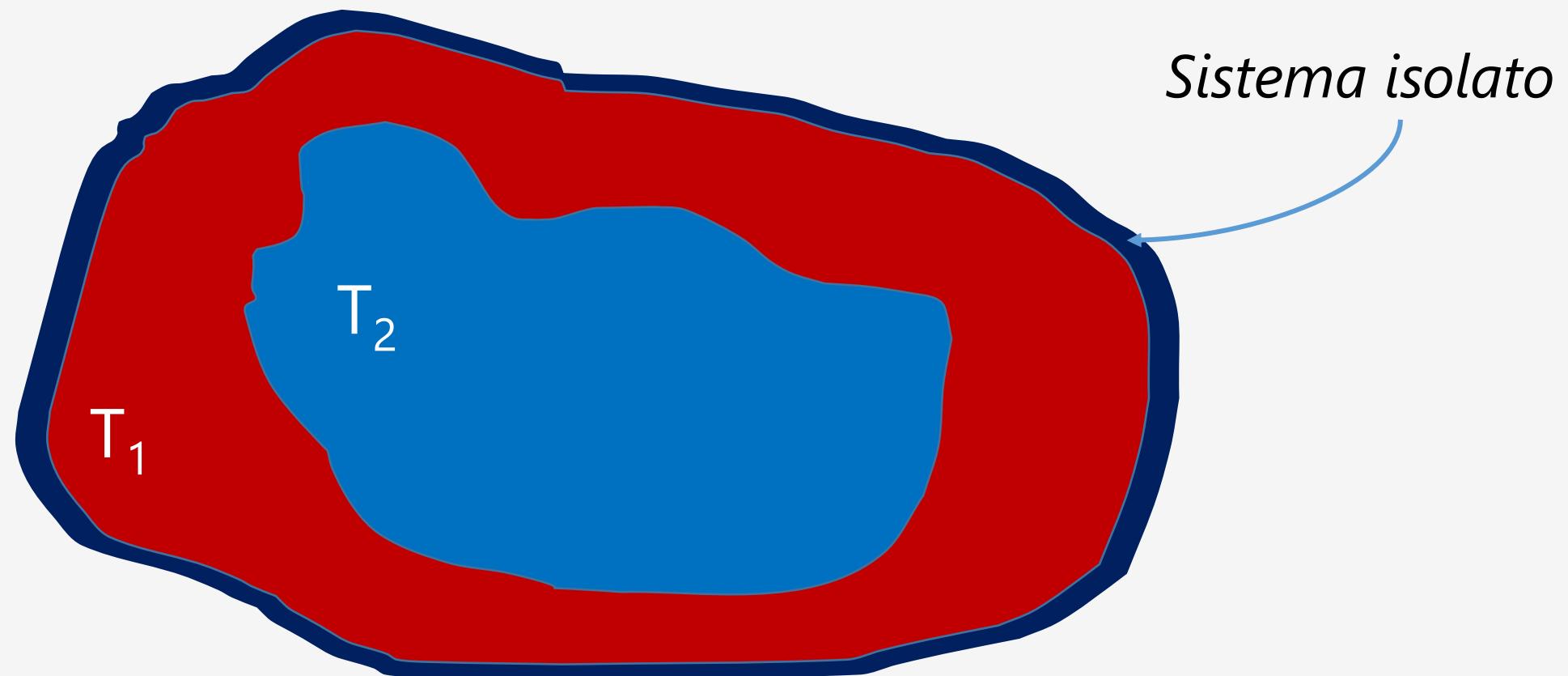
$$R=8.314 \text{ Joule mol}^{-1} \text{ kg}^{-1}$$

$$Q = mc(T_2 - T_1) = nC(T_2 - T_1)$$

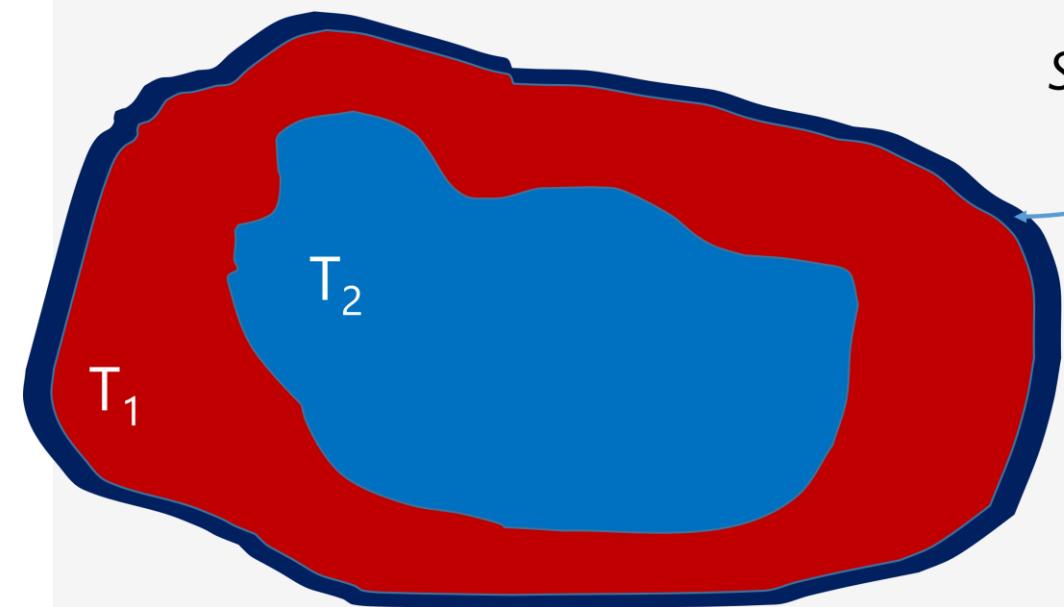
(*) e comunque in tutti i casi che affronteremo nel corso

Applicazione: equilibrio termico tra due solidi

$t=0: T_1 > T_2$



Applicazione: equilibrio termico tra due solidi



Sistema isolato

$$Q_1 = -Q_2$$

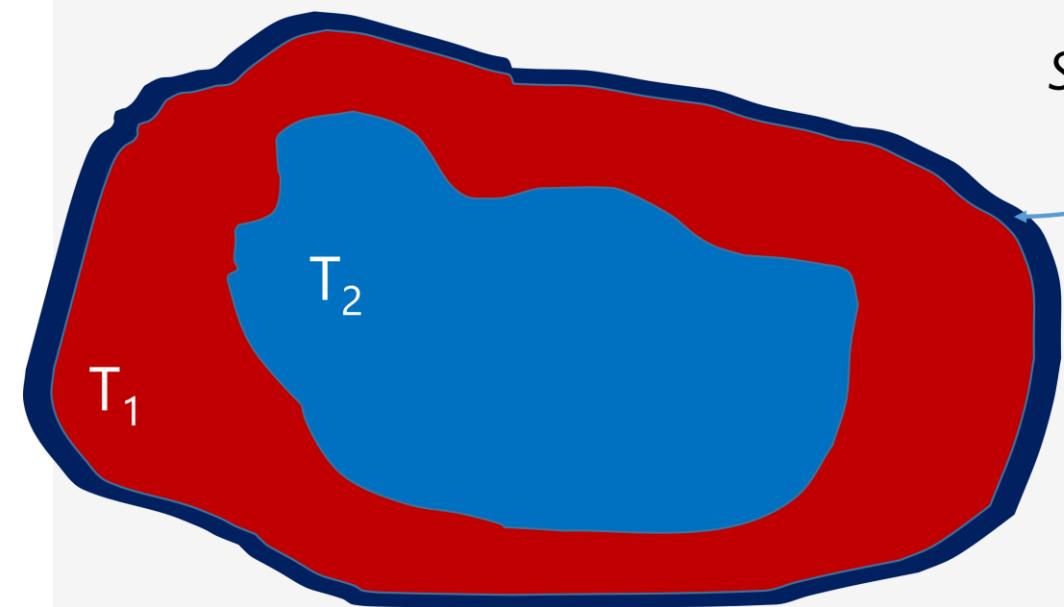
$$Q_1 = m_1 c_1 (T_{\text{eq}} - T_1)$$

$$Q_2 = m_2 c_2 (T_{\text{eq}} - T_2)$$

$$T_{\text{eq}} = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

*Temperatura di
equilibrio*

Applicazione: equilibrio termico tra due solidi



$$T_{\text{eq}} = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

Temperatura di equilibrio

Caso limite

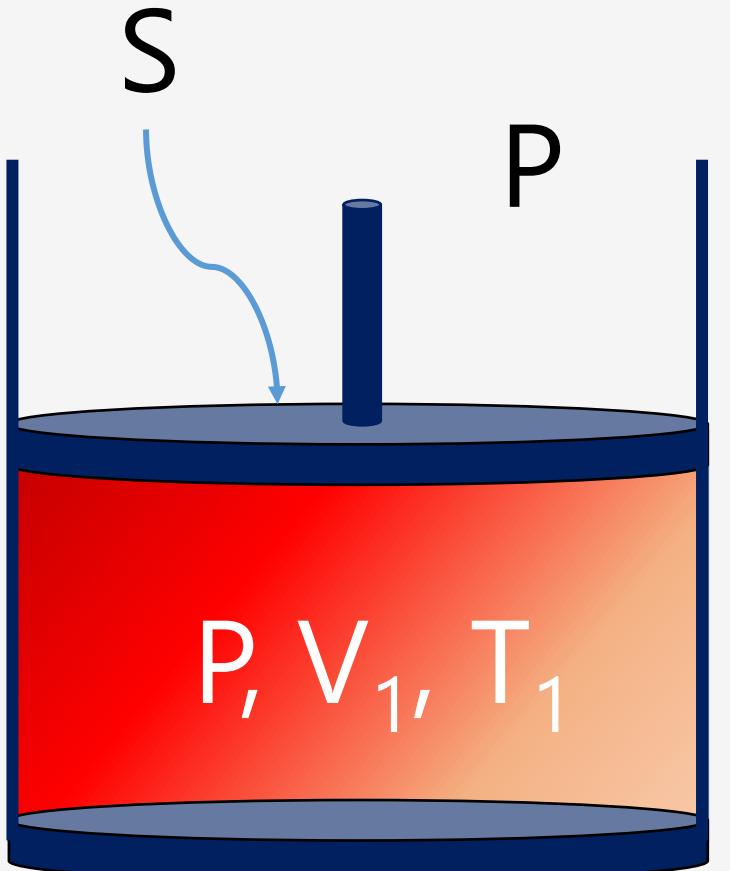
$$m_1 c_1 \gg m_2 c_2$$

$$T_{\text{eq}} \approx T_1$$

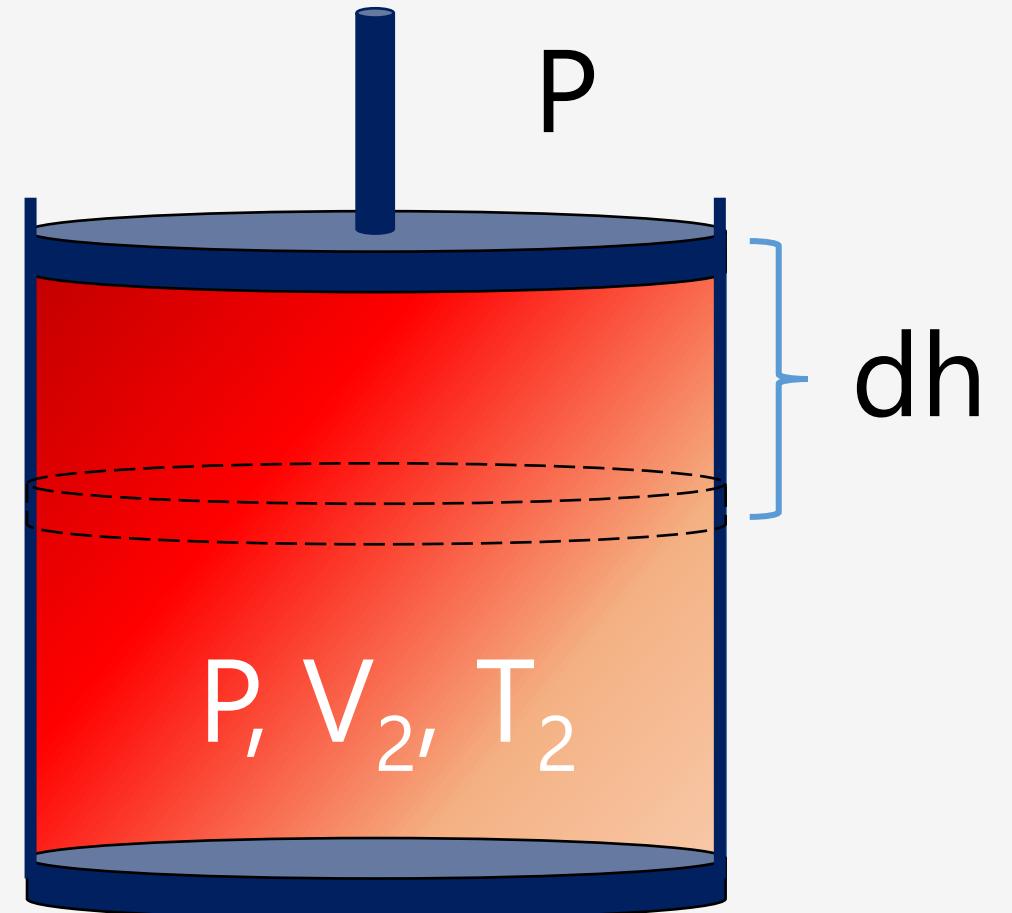
$$Q_2 \approx m_2 c_2 (T_1 - T_2)$$

Il sistema a $T=T_1$ cede Q_2 all'altro sistema, senza cambiare sensibilmente la propria temperatura (sorgente isoterma di calore).

Lavoro in una trasformazione termodinamica



*Trasformazione
quasi-statica*



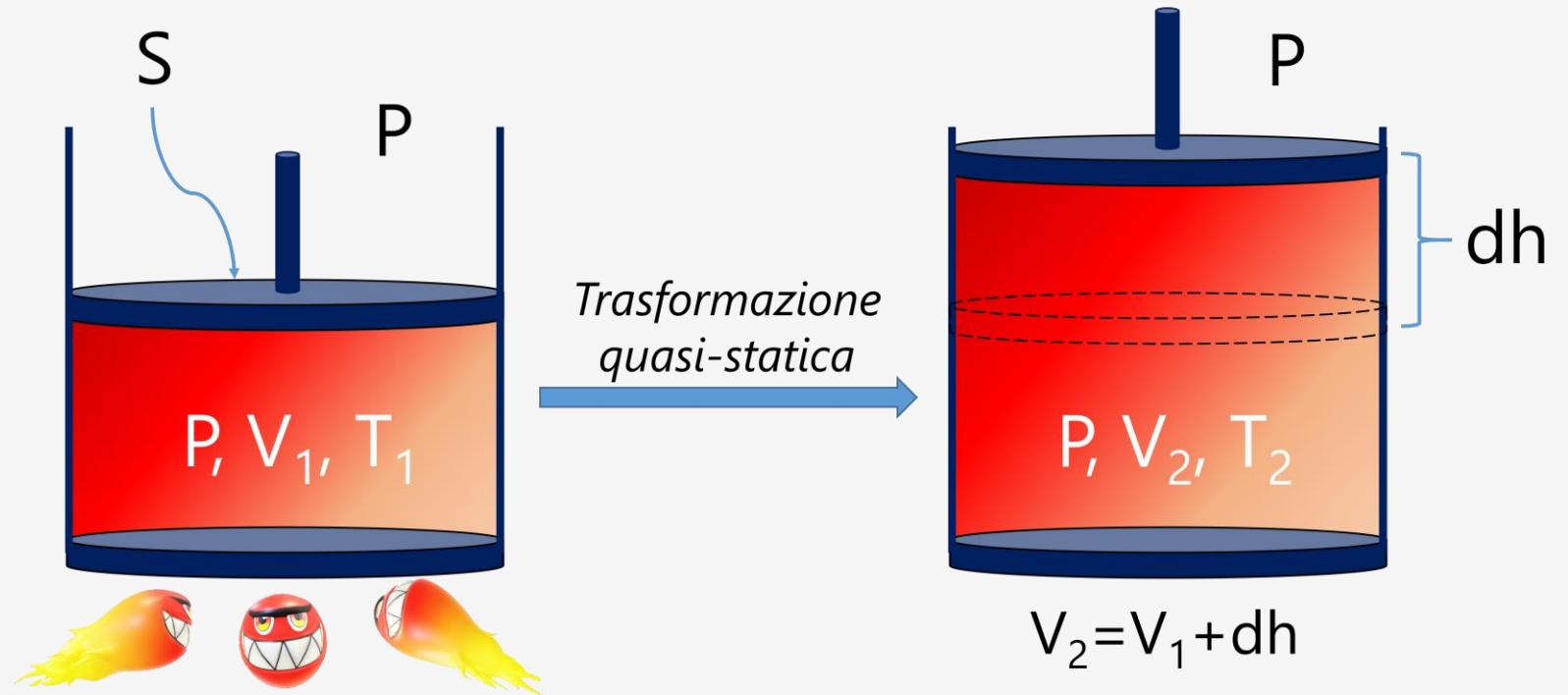
$$V_2 = V_1 + dh$$



Lavoro in una trasformazione termodinamica

$$\delta L = (PS)dh$$

Forza
Spostamento



$$Sdh = dV$$

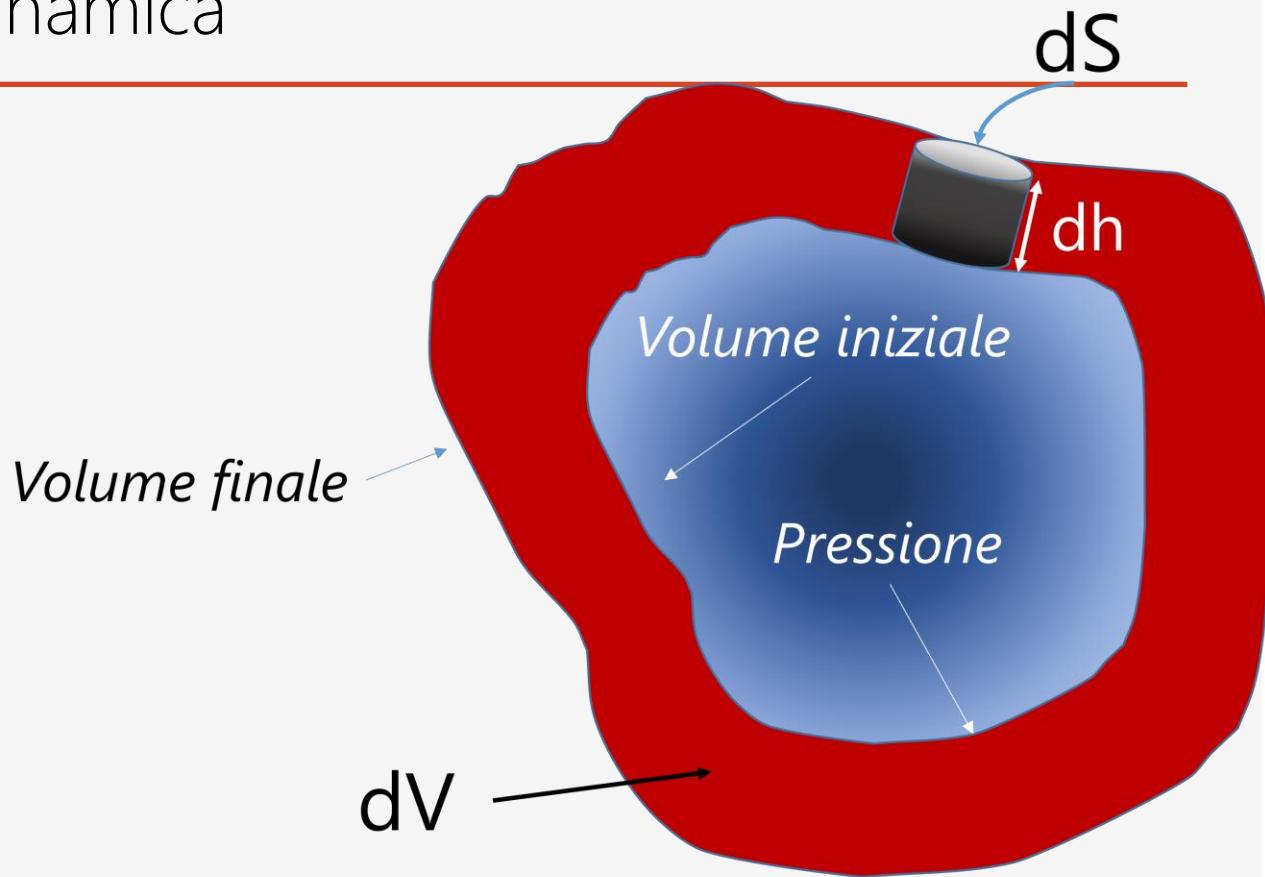
$$\delta L = PdV$$

Lavoro di espansione

Lavoro in una trasformazione termodinamica

Lavoro di espansione

$$\delta L = \int_S P dS dh = P \int_S dS dh = PdV$$



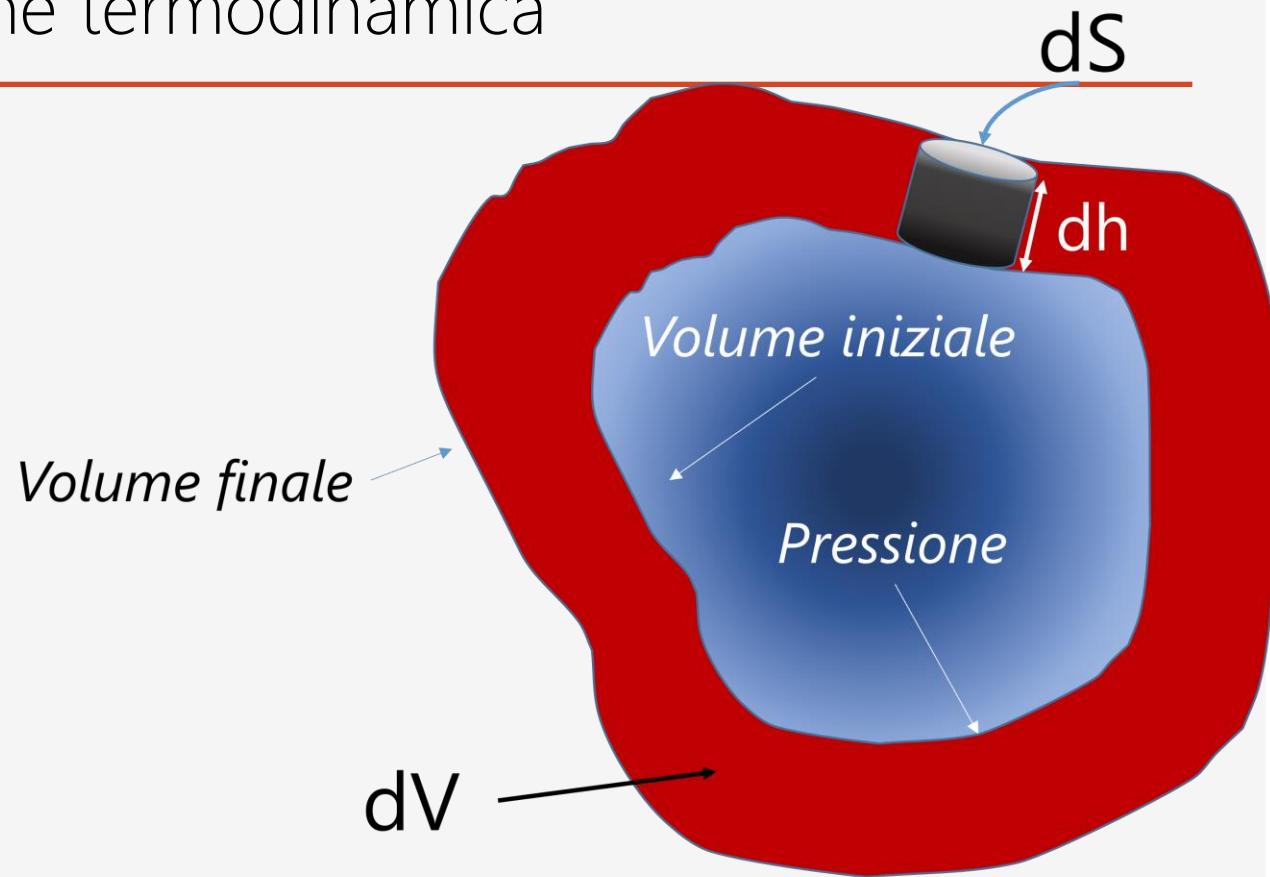
Per una trasformazione che coinvolge una variazione di volume di un sistema termodinamico abbiamo

$$\delta L = PdV$$

Segno del lavoro in una trasformazione termodinamica

Lavoro di espansione

$$\delta L = P dV$$



Segno del lavoro

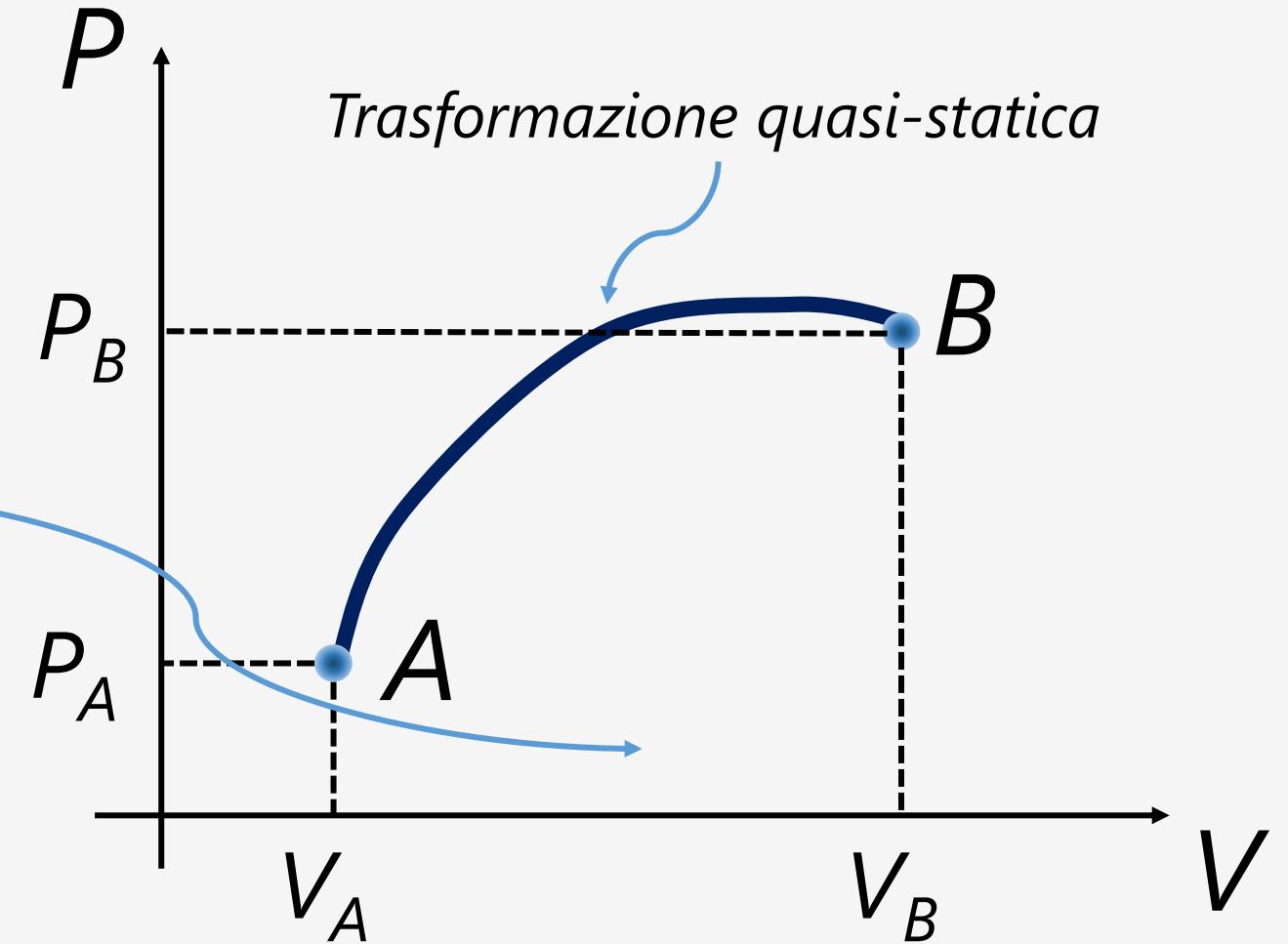
Come in Meccanica, il lavoro è positivo se la forza che il sistema esercita sull'ambiente esterno sposta il suo punto di applicazione concordemente al suo verso.

Lavoro di espansione: positivo se $dV > 0$.

Rappresentazione grafica delle trasformazioni e del lavoro

$$L_{AB} = \int_A^B P dV$$

Area sottesa alla curva

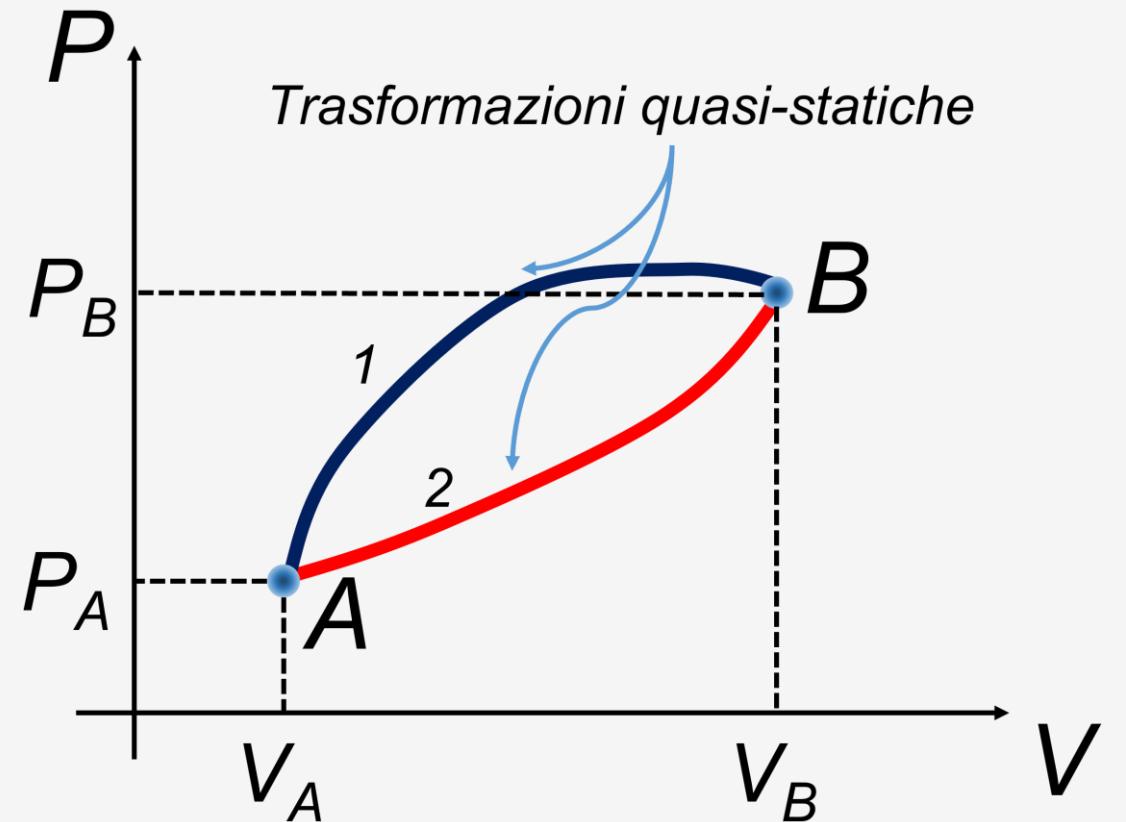


Rappresentazione grafica delle trasformazioni e del lavoro

$$L_{AB}^{(1)} = \int_{(1)} P dV$$

$$L_{AB}^{(2)} = \int_{(2)} P dV$$

$$L_{AB}^{(1)} \neq L_{AB}^{(2)}$$

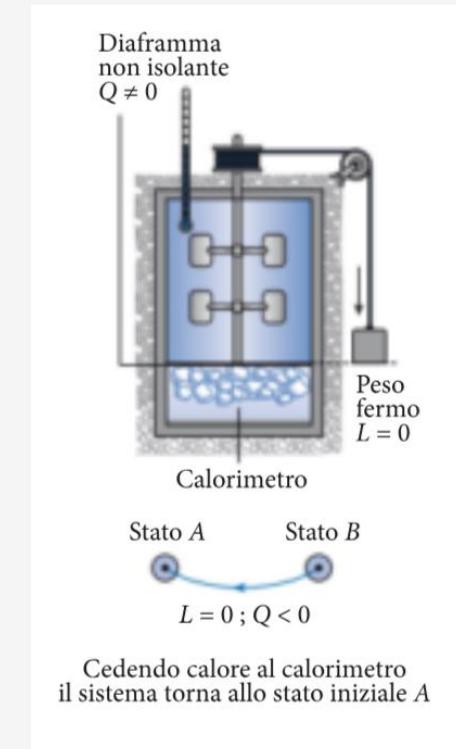
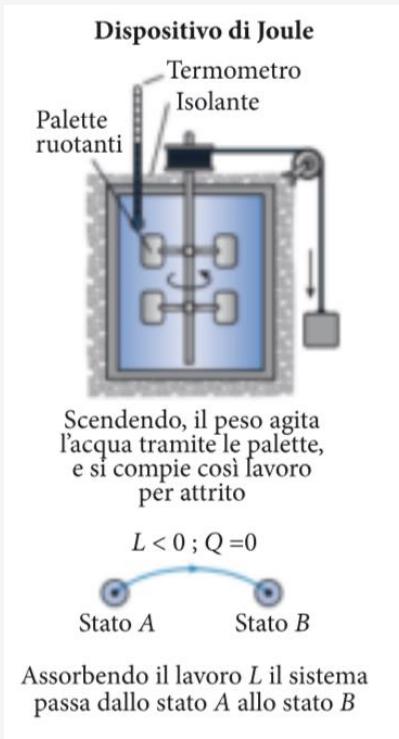


Il lavoro di un sistema termodinamico dipende dalla trasformazione seguita.

Primo Principio della Termodinamica ed Energia Interna

Equivalente meccanico della caloria

Trasformazione ciclica (esperienza di Joule, 1849):

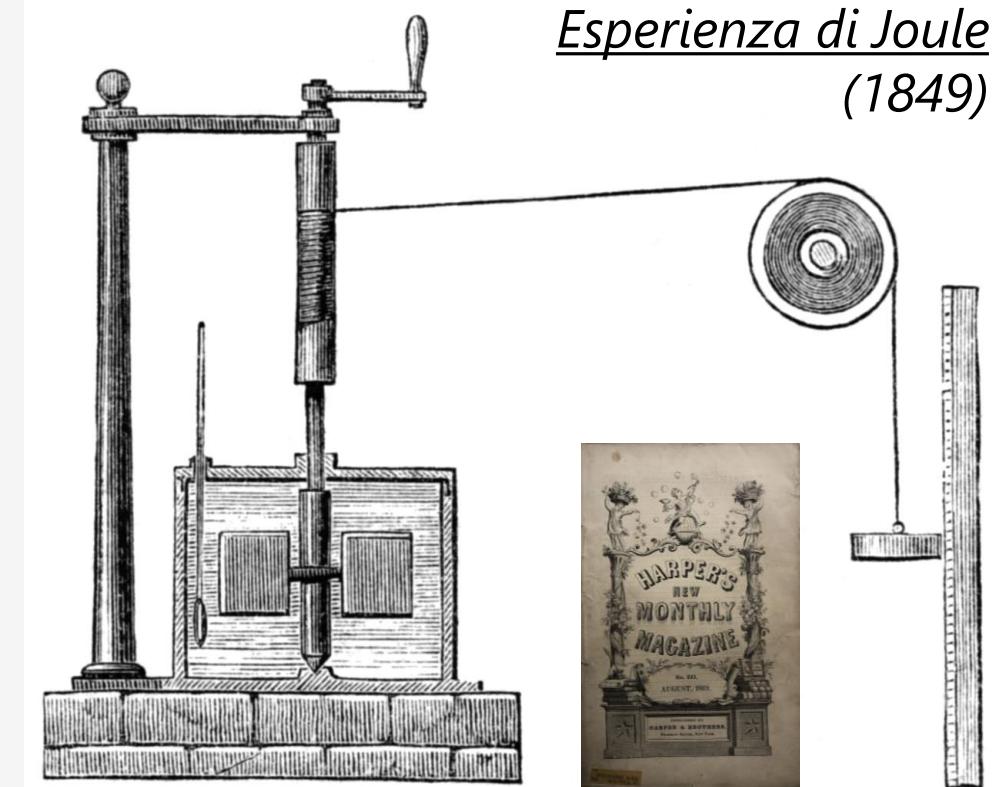


Equivalente meccanico della caloria

In ogni trasformazione ciclica:

$$\frac{L}{Q} = J = 4.186 \frac{\text{Joule}}{\text{cal}}$$

Equivalent meccanico
della caloria



Harper's New Monthly Magazine (1869)

$Q \text{ (cal)} \rightarrow JQ \text{ (Joule)}$

Equivalente meccanico della caloria

$Q \text{ (cal)} \rightarrow JQ \text{ (Joule)}$

lavoro

Calore e lavoro possono essere espressi nelle stesse unità di misura.



Lavoro: modo di trasmettere energia

Il calore è una delle forme in cui l'energia si trasmette.

Equivalente meccanico della caloria

Esprimendo Q in Joule, per ogni trasformazione ciclica:

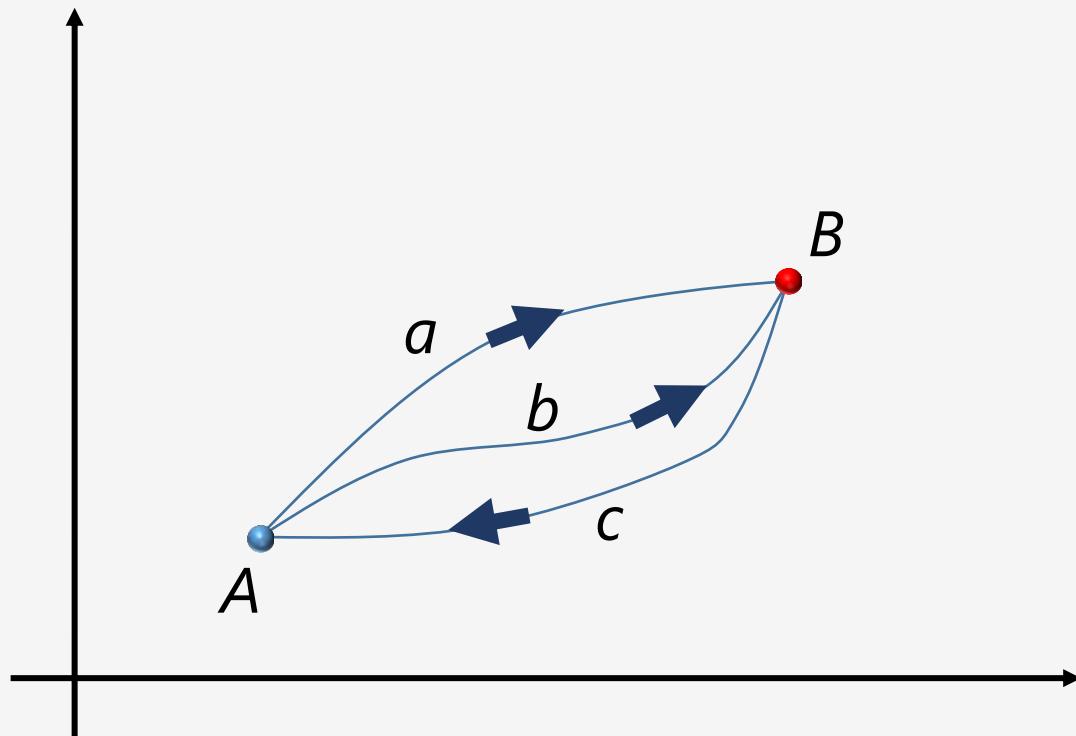
$$\frac{L}{Q} = 1$$



$$Q - L = 0$$

In ogni trasformazione ciclica, il calore ed il lavoro scambiato sono uguali.

Primo Principio della Termodinamica



$$(Q-L)_a = (Q-L)_b$$

$$(Q-L)_a + (Q-L)_c = 0$$

Trasformazione ciclica $a+c$

$$(Q-L)_b + (Q-L)_c = 0$$

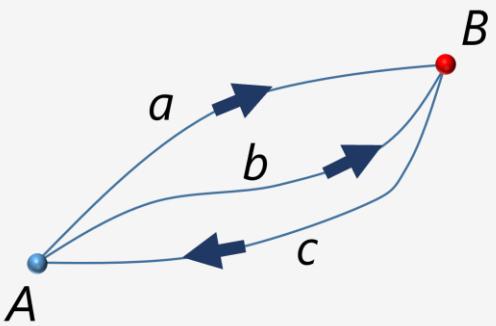
Trasformazione ciclica $b+c$

$$(Q-L)_a - (Q-L)_b = 0$$

$Q-L$ non dipende dalla trasformazione, ma solo dagli stati A e B .

Primo Principio della Termodinamica

$$(Q-L)_a = (Q-L)_b$$



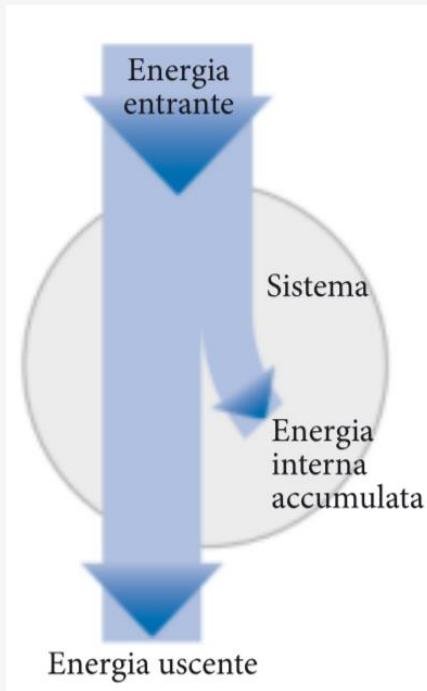
$$Q-L = F(A,B)$$

$$Q-L = U(B) - U(A)$$

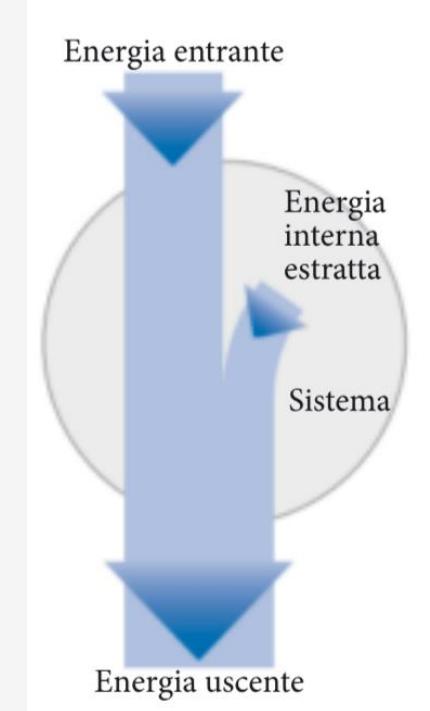
$U=U(P,V,T)$: energia interna del sistema

Primo Principio della Termodinamica

Conservazione dell'energia



$$Q-L = U(B)-U(A)$$

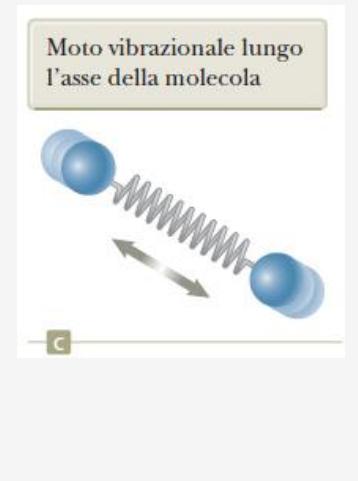
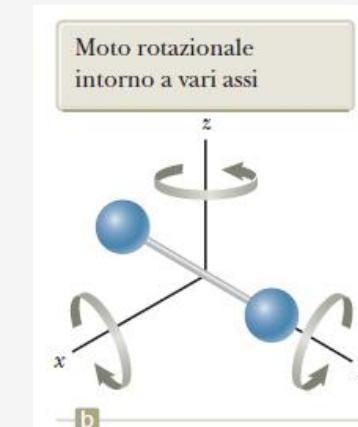
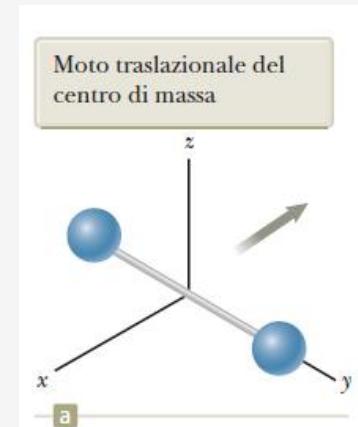


Primo Principio della Termodinamica

$$Q-L = U(B) - U(A)$$

$U=U(P,V,T)$: misura l'energia totale (cinetica e potenziale) del sistema termodinamico.

- Energia cinetica di traslazione
- Energia cinetica di rotazione
- Energia di vibrazione molecolare
- Energia di legame molecolare



Primo Principio della Termodinamica

$$Q-L = U(B) - U(A)$$

Il Primo Principio della Termodinamica estende il principio di conservazione dell'energia, da un sistema meccanico (sottoposto a forze conservative) ad uno termodinamico, che è descritto in termini di P , V , T ,..., e può scambiare anche calore con l'ambiente esterno.

Primo Principio della Termodinamica

$$Q-L = U(B)-U(A)$$

Dipende solo dagli stati iniziale e finale, non dalla trasformazione che porta A a B.

*Vale anche se la trasformazione non è quasi-statica,
o irreversibile.*

*Nel caso di una trasformazione non quasi-statica, o irreversibile, per calcolare ΔU in
una trasformazione da A a B è sufficiente considerare una qualunque trasformazione
reversibile da A a B (*).*

() In Meccanica abbiamo incontrato una situazione simile, in cui la variazione di energia potenziale dipende solo
dalle posizioni iniziale e finale e non dalla traiettoria.*

Primo Principio della Termodinamica

$Q=0$: trasformazione adiabatica

$$-L = U(B) - U(A)$$

Lavoro di espansione a pressione costante: $L = P\Delta V$

$$P\Delta V = U_{in} - U_{fin}$$

$\Delta V > 0$: $U_{in} > U_{fin}$.

Il sistema compie lavoro a spese della sua energia interna.

Primo Principio della Termodinamica

$L=0$: trasformazione isocora

$$Q = U(B) - U(A)$$

Q : calore scambiato con l'esterno

$$Q = U_{fin} - U_{in}$$

$Q > 0$: $U_{fin} > U_{in}$.

Il sistema assorbe calore dall'esterno e aumenta la propria energia interna.

Energia interna di un corpo solido

$$U=U(P, V, T)$$

Corpo rigido: volume e forma immutabili (con buona approssimazione), per cui possiamo assumere

$$U=U(T)$$

Essendo $\Delta V=0$

$$Q=\Delta U$$

Energia interna di un corpo solido

$$\delta Q = dU \quad \text{Trasformazioni quasi-statiche}$$

$$\delta Q = mc(T)dT$$

con buona approssimazione costante

$$U(T_B) - U(T_A) = m \int_{T_A}^{T_B} c(T) dT \approx mc(T_B - T_A)$$

$$U(T) = mcT + \text{costante}$$

*Energia interna di
un corpo solido*

Energia interna di un gas perfetto

Espansione libera e adiabatica di un gas rarefatto:

- Il sistema non scambia calore con l'esterno: $Q=0$
- Le pareti del sistema non si spostano, per cui il lavoro scambiato con l'esterno $L=0$

Dal Primo Principio otteniamo quindi $\Delta U=0$.

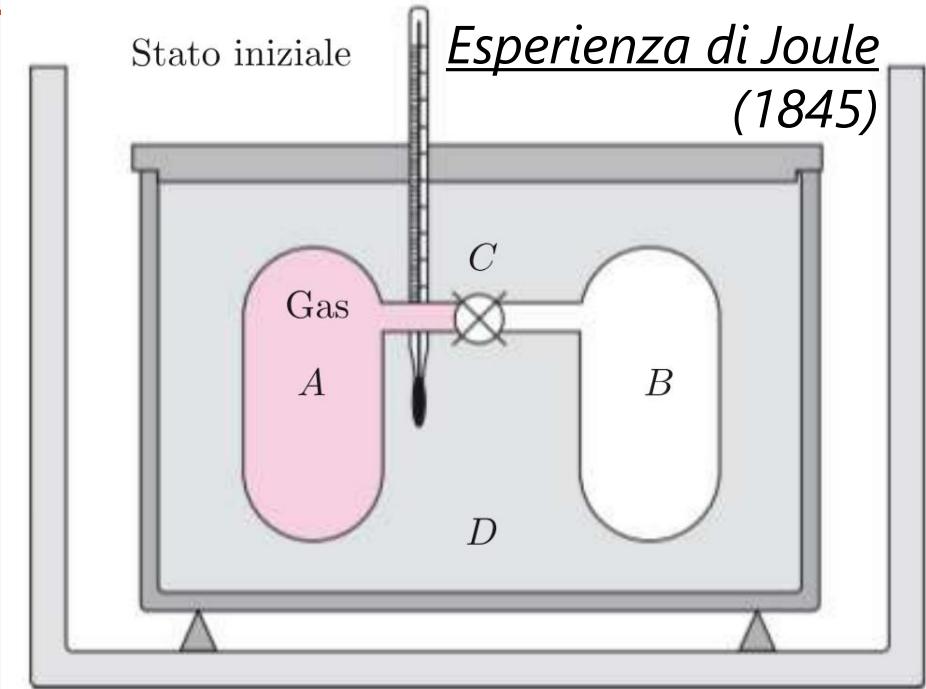
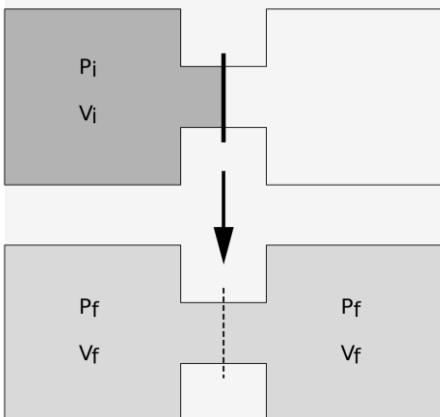


Figura 12.3

Sette, Alippi, Bettucci, Lezioni di Fisica 1
(Zanichelli)

Sperimentalmente si trova $\Delta T=0$.

$$T = \frac{2}{3k_B} \langle K \rangle$$

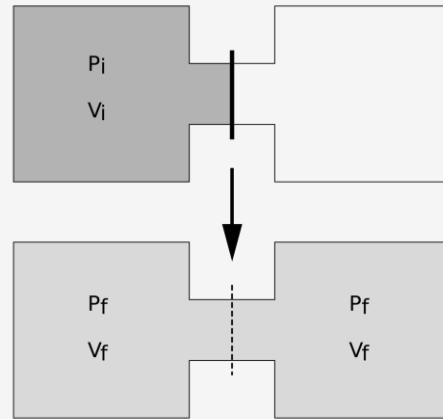
Energia interna di un gas perfetto

Esperienza di Joule
(1845)



Espansione libera e adiabatica di un gas rarefatto:

- $P_i \neq P_f$
- $V_i \neq V_f$
- $\Delta U = 0$



$$U_{in}$$

$$U_{fin} = U_{in}$$

L'energia interna del gas perfetto non cambia nella trasformazione.

L'energia interna di un gas perfetto non dipende da V e P .

$$U = U(T)$$

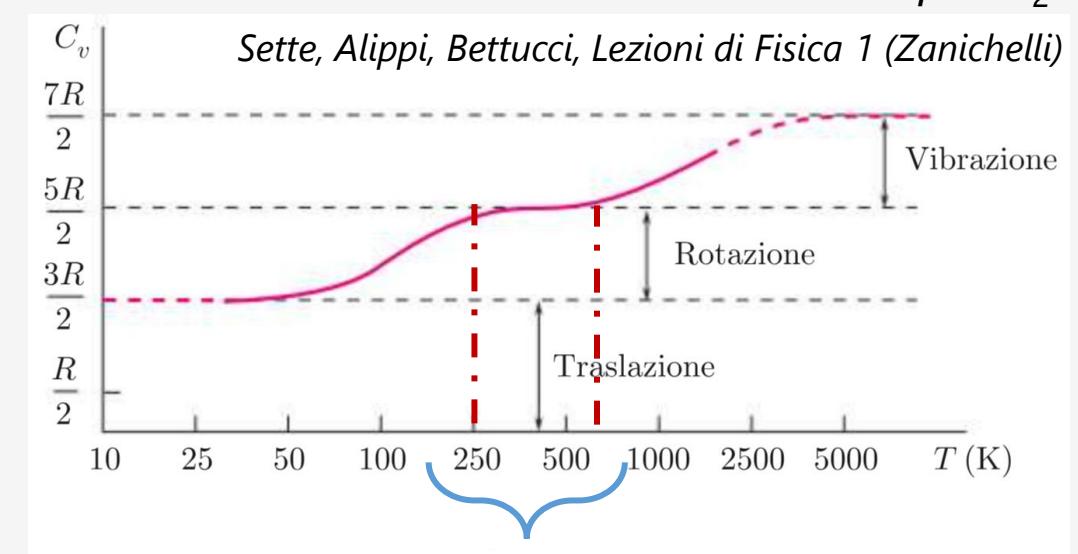
Gas perfetti: calore molare a volume costante

$$\delta Q = PdV + dU$$

Trasformazione a volume costante ($dV=0$):

$$\delta Q = dU = nC_V dT$$

Calore molare a volume costante



Per un ampio intervallo di temperature possiamo considerare C_V costante.

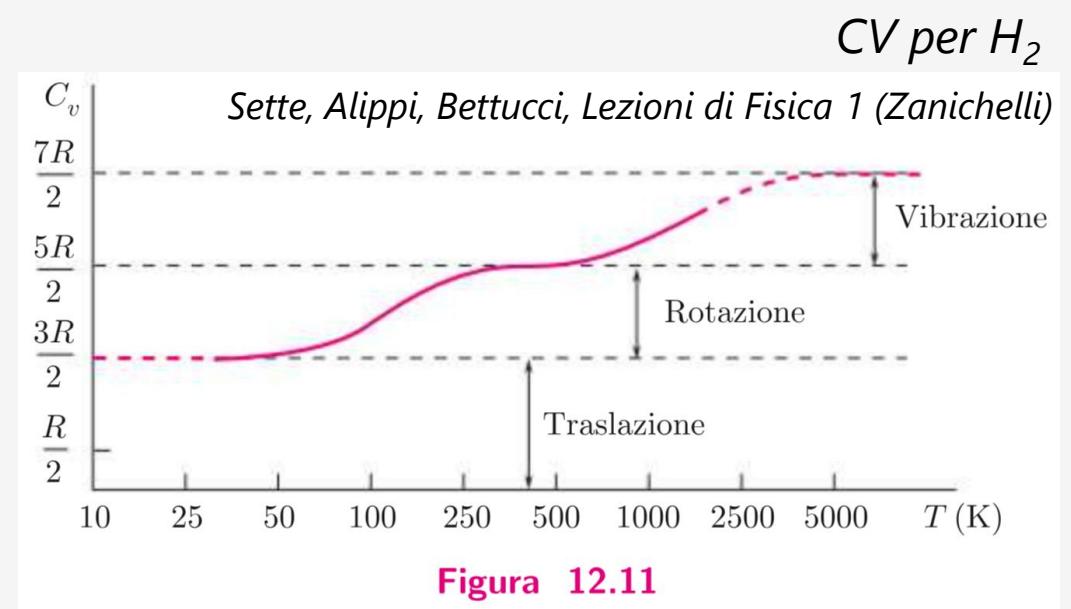
Gas perfetti: calore molare a volume costante

$$\delta Q = PdV + dU$$

Trasformazione a volume costante ($dV=0$):

$$\delta Q = dU = nC_v dT$$

Calore molare a volume costante



$$U(T) = nC_v T + \text{costante}$$

Energia interna di un
gas perfetto

Gas perfetti: calore molare a pressione costante

$$\delta Q = PdV + dU$$

Trasformazione a pressione costante:

$$\delta Q = nC_PdT = PdV + dU = PdV + nC_VdT$$

Calore molare
a pressione costante

$$\underbrace{PdV}_{PV=nRT} + \underbrace{nC_VdT}_{PdV=nRdT}$$

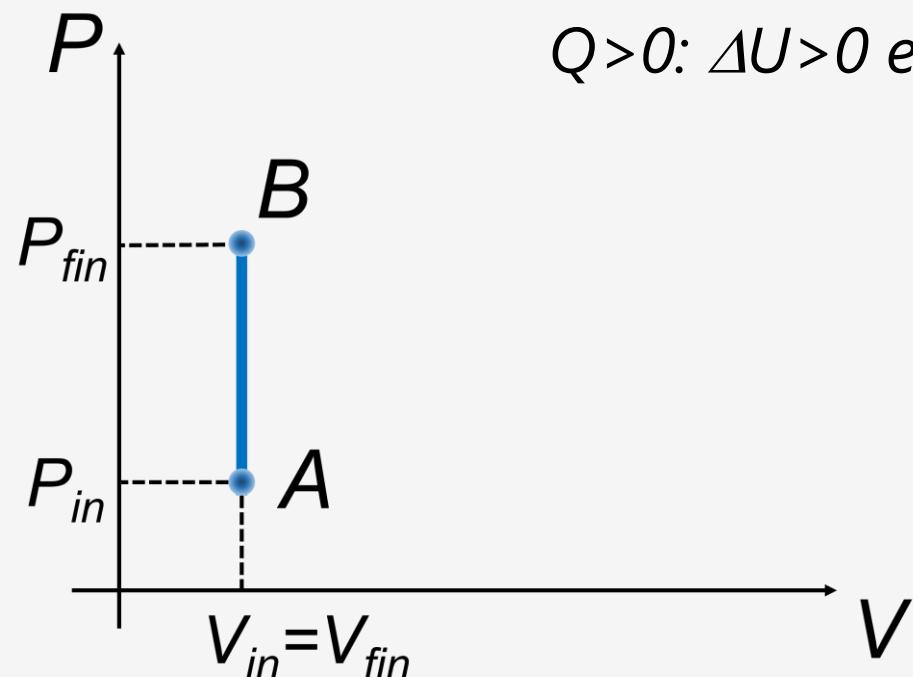
$$C_P = C_V + R$$

Gas perfetti: trasformazione isocora

Trasformazione a volume costante:

- $L=0$
- $Q=nC_V(T_{fin}-T_{in})$
- $\Delta U= nC_V(T_{fin}-T_{in})$
- $P/T=\text{costante}$

*Il calore scambiato comporta una variazione di energia interna del gas.
 $Q>0$: $\Delta U>0$ e la T del gas aumenta.*

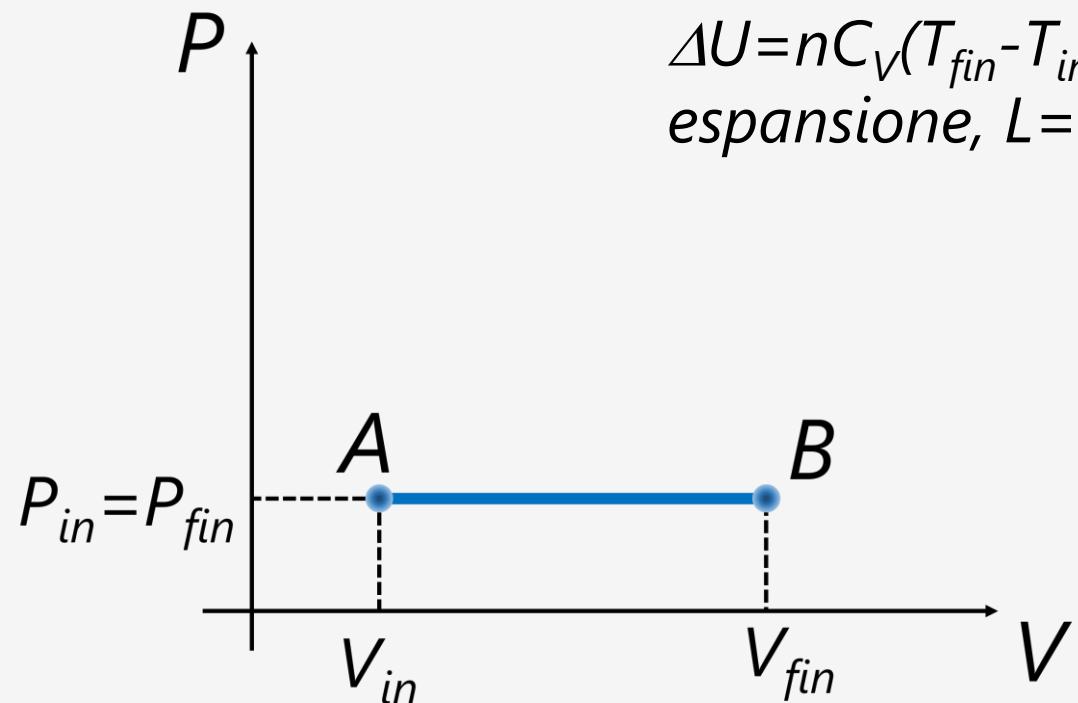


Gas perfetti: trasformazione isobara

Trasformazione a pressione costante:

- $L = P \Delta V$
- $Q = nC_P(T_{fin} - T_{in}) = n(C_V + R)(T_{fin} - T_{in})$
- $\Delta U = nC_V(T_{fin} - T_{in})$
- $V/T = \text{costante}$

Il calore scambiato comporta sia la variazione di energia interna del gas, $\Delta U = nC_V(T_{fin} - T_{in})$, che un lavoro di espansione, $L = nR(T_{fin} - T_{in})$.

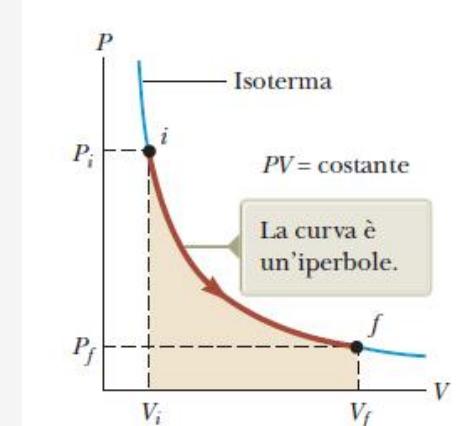


Gas perfetti: trasformazione isoterma

Trasformazione a temperatura costante:

- $L = nRT \log(V_{fin}/V_{in})$ (*)
- $Q = nRT \log(V_{fin}/V_{in})$
- $\Delta U = 0$
- $PV = \text{costante}$

Il calore scambiato comporta solo un lavoro di espansione del gas.



▲ Figura 15.9 Il diagramma PV per una espansione isoterma di un gas ideale da uno stato iniziale ad uno finale.

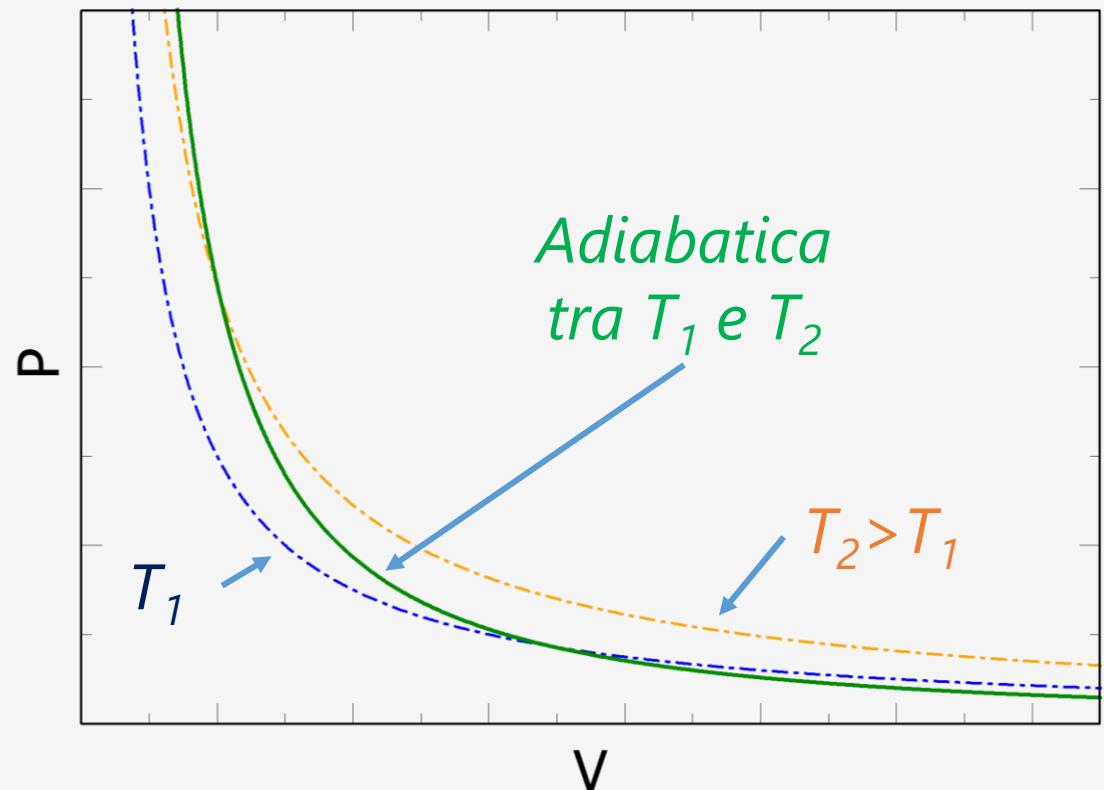
(*) Basta osservare che $P=nRT/V$ e che $\delta L=PdV$.

Gas perfetti: trasformazione adiabatica

Trasformazione con $Q=0$:

- $L=-nC_V(T_{fin}-T_{in})$
- $Q = 0$
- $\Delta U=nC_V(T_{fin}-T_{in})$
- $TV^{\gamma-1}=\text{costante}, PV^{\gamma}=\text{costante}$
 $\gamma=C_P/C_V$

Il lavoro scambiato comporta una variazione di energia interna del gas. P, V e T cambiano nella trasformazione.



(*) Basta osservare che $P=nRT/V$.

Secondo Principio della Termodinamica ed Entropia

Secondo Principio della Termodinamica

$$Q-L = U(B)-U(A)$$

Primo Principio della Termodinamica

Se $\Delta U=0$ allora $Q=L$.

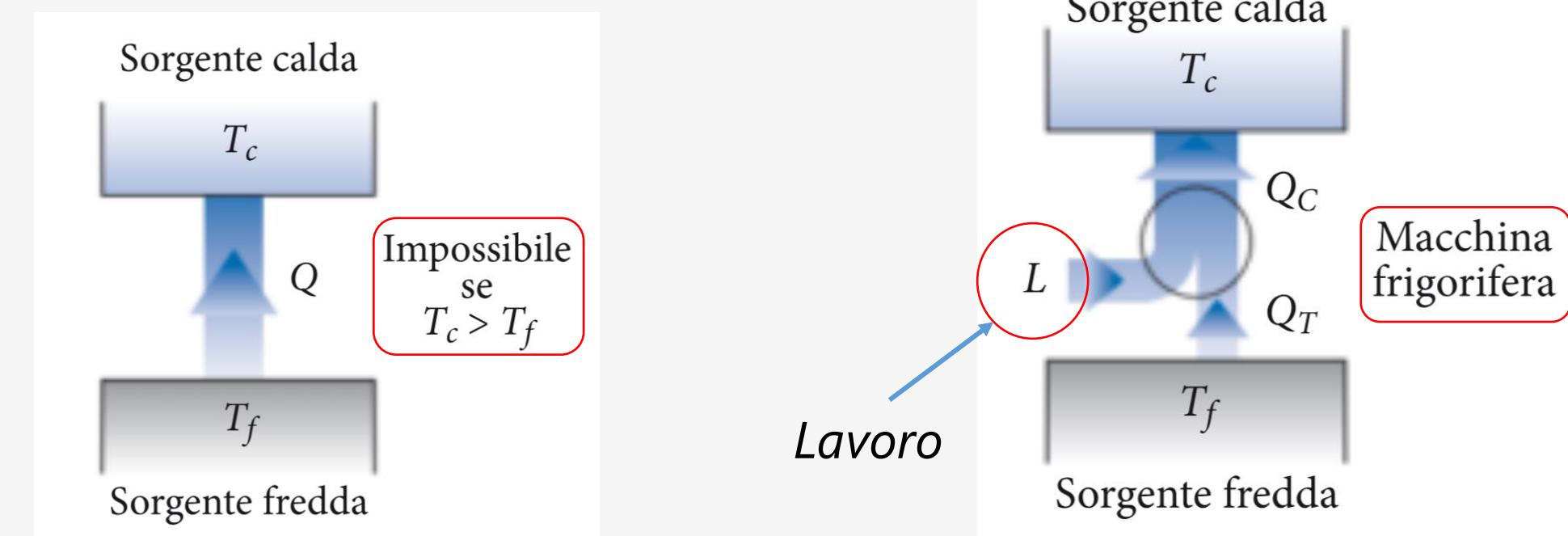
Il Primo Principio della Termodinamica non pone limiti alla conversione di calore in lavoro e viceversa.

In natura questa simmetria non si verifica.

Secondo Principio della Termodinamica

Enunciato di Clausius (Clausius, 1850)

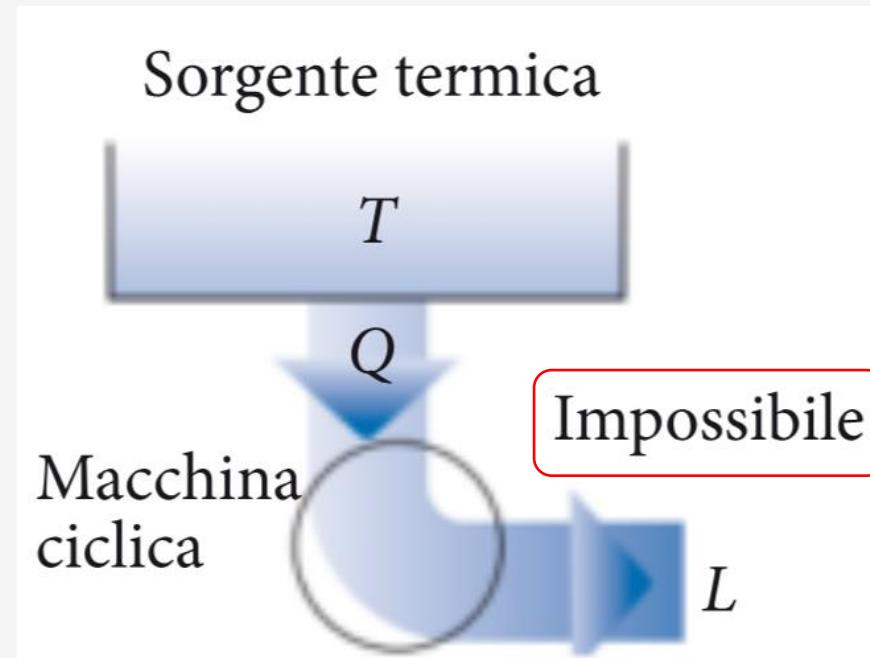
La realizzazione di una trasformazione termodinamica il cui unico risultato sia quello di trasferire calore da un sistema a temperatura inferiore a uno con temperatura superiore è impossibile.



Secondo Principio della Termodinamica

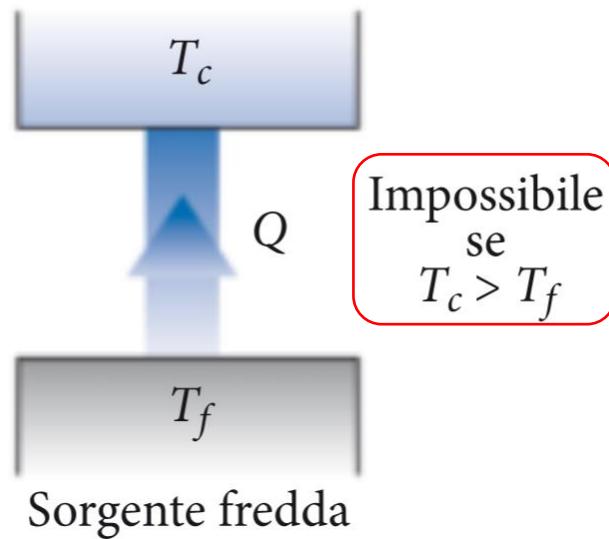
Enunciato di Kelvin (Lord Kelvin, 1851)

La realizzazione di una trasformazione termodinamica il cui unico risultato sia quello di assorbire calore da una sola sorgente e di trasformarlo integralmente in lavoro è impossibile.

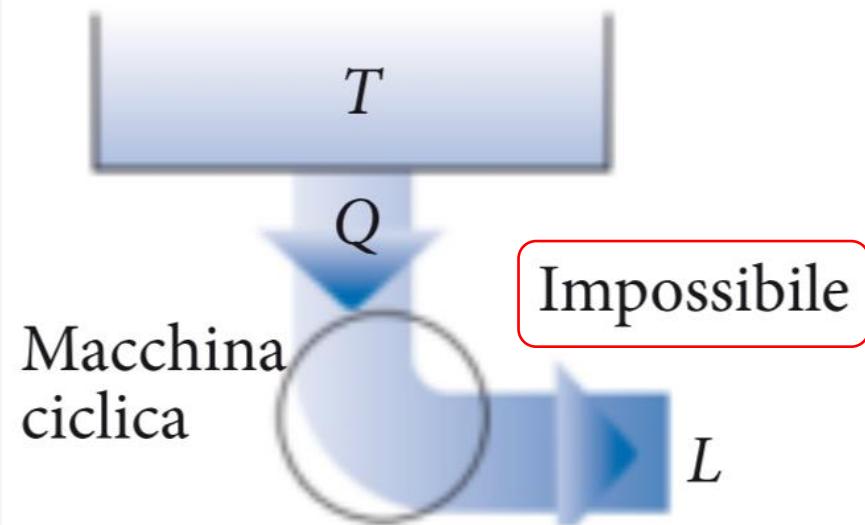


Secondo Principio della Termodinamica

Sorgente calda Clausius



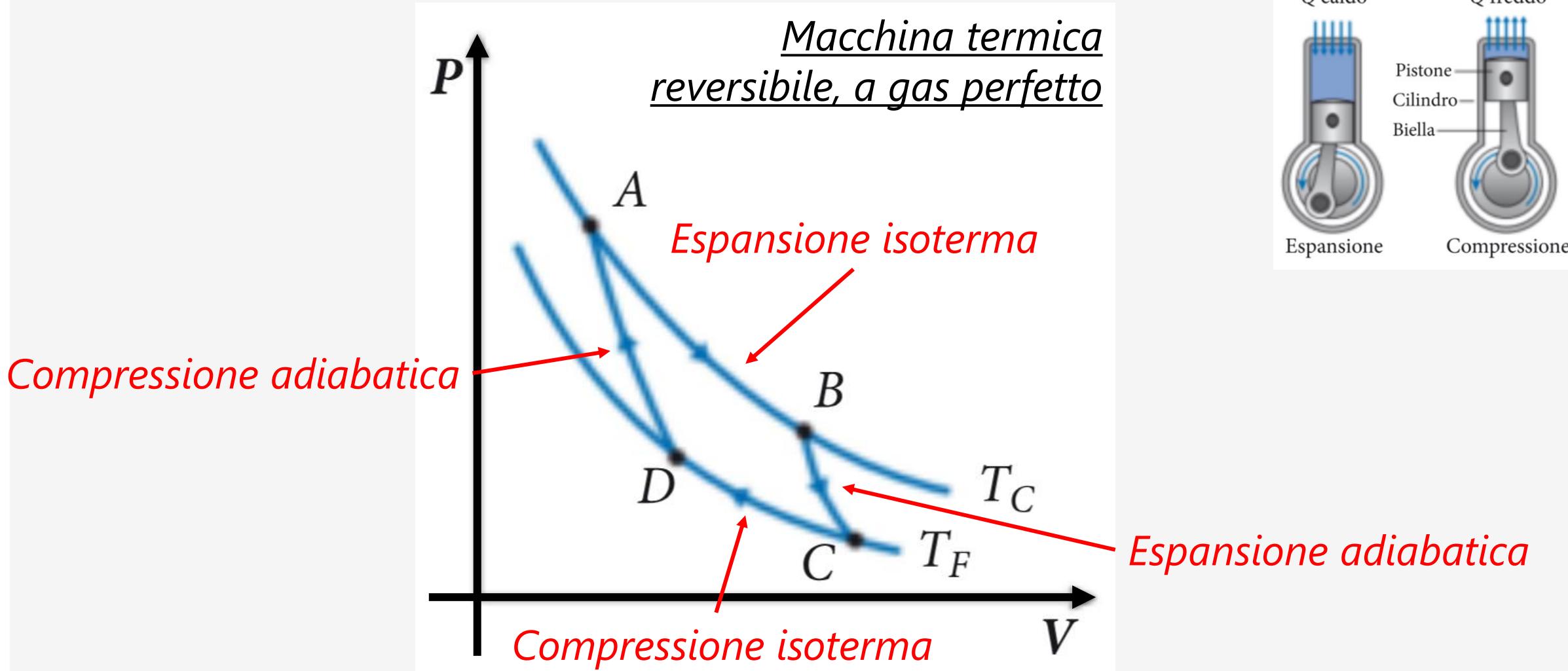
Sorgente termica Kelvin



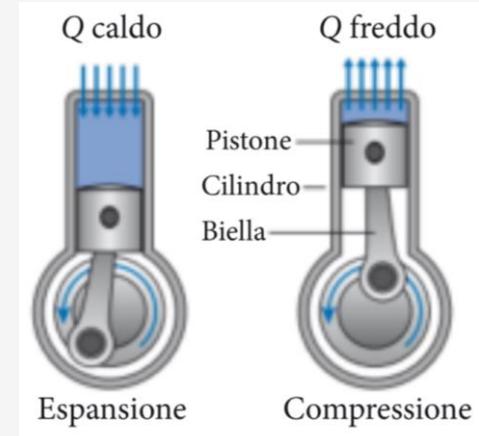
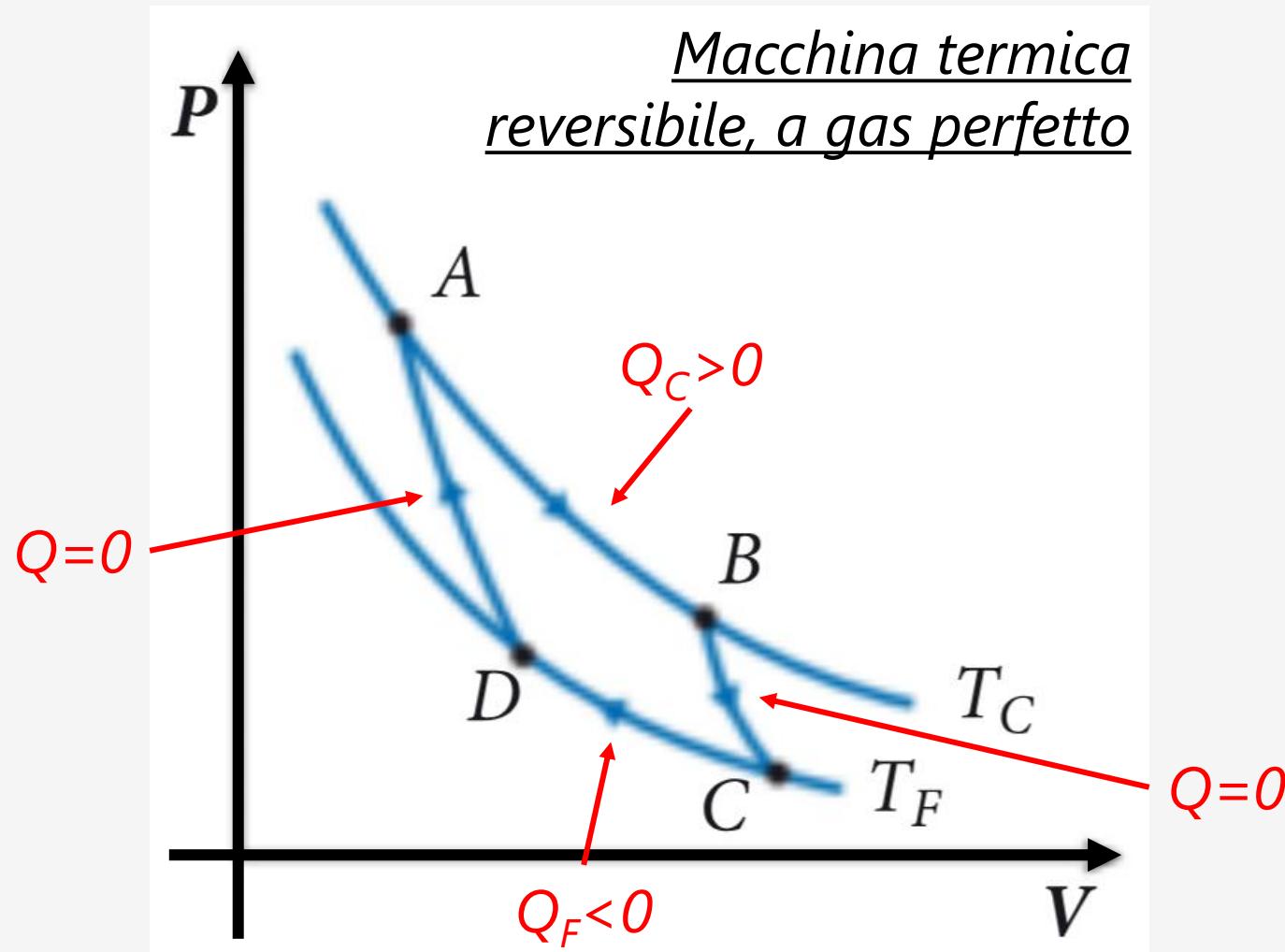
I due enunciati sono equivalenti(*).

(*)Vedi Mencuccini e Silvestrini, *Fisica Meccanica e Termodinamica* (Zanichelli); Serway e Jewett, *Fondamenti di Fisica* (Edises)

Ciclo di Carnot



Ciclo di Carnot



Rendimento di una macchina termica

Per una qualunque macchina ciclica con due sorgenti termiche:

$$\Delta U = 0 \longrightarrow L = Q = |Q_C| - |Q_F|$$

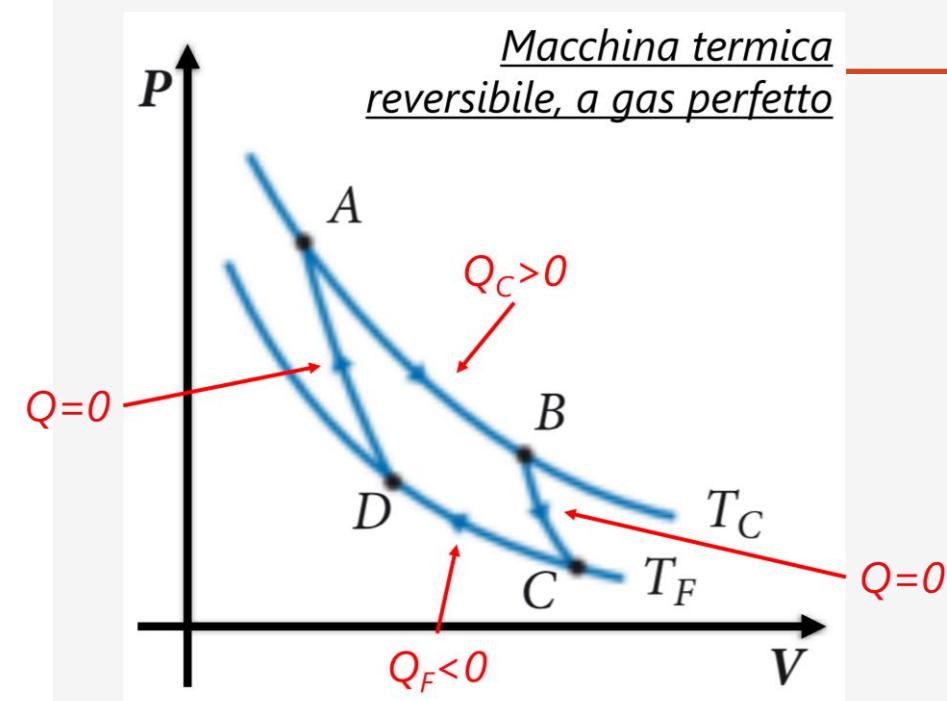
Lavoro compiuto
dalla macchina

Calore assorbito
dalla macchina

$$\eta = \frac{L}{|Q_C|} = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|}$$

Rendimento

Rendimento del ciclo di Carnot



$$\eta = \frac{L}{|Q_C|} = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|}$$

Rendimento

Si può dimostrare che per il ciclo di Carnot il rendimento dipende solo da T_F e T_C : (*)

$$\eta = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

Una conseguenza del Secondo Principio: Teorema di Carnot

Per una qualsiasi macchina termica che lavori con due sorgenti, rispettivamente a temperature T_C e T_F , con $T_C > T_F$, il rendimento è minore (o al più uguale) al rendimento di una macchina di Carnot che lavori fra T_C e T_F .

$$\eta = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|} \leq 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

Rendimento della macchina termica

Rendimento della macchina di Carnot

Una conseguenza del Secondo Principio: Teorema di Carnot

Il segno di uguaglianza vale solo se la macchina è reversibile.

$$\eta = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

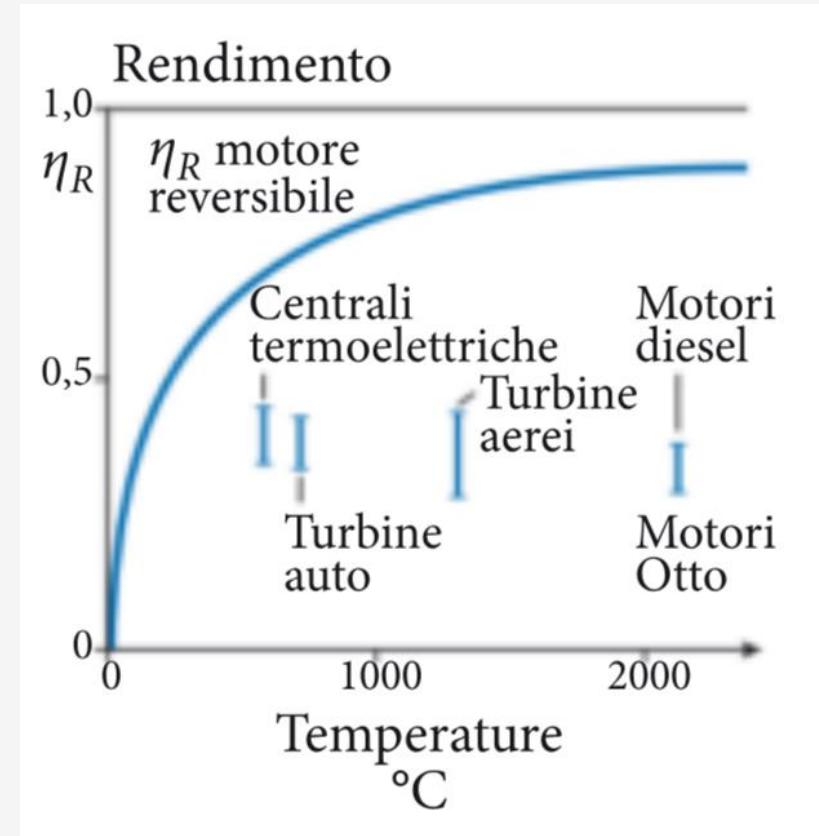
*Rendimento della
macchina termica*

*Rendimento della
macchina di Carnot*

Una conseguenza del Secondo Principio: Teorema di Carnot

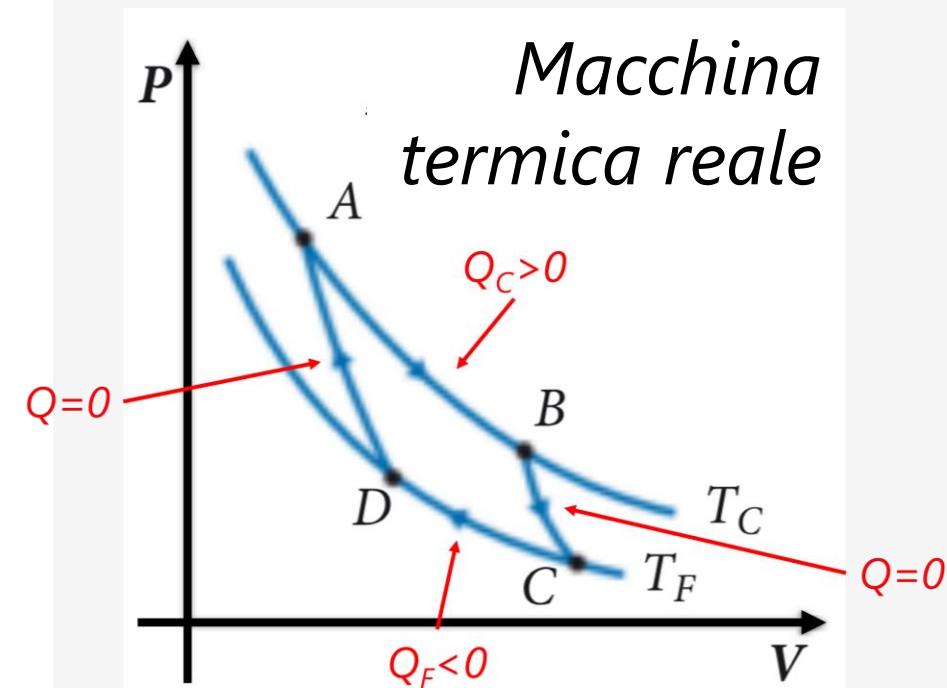
Il teorema di Carnot pone un limite superiore al rendimento di una macchina termica reale:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|} \leq 1 - \frac{T_F}{T_C}$$



Una conseguenza del Secondo Principio: Teorema di Carnot

Il teorema di Carnot implica una diseguaglianza fondamentale:



ovvero

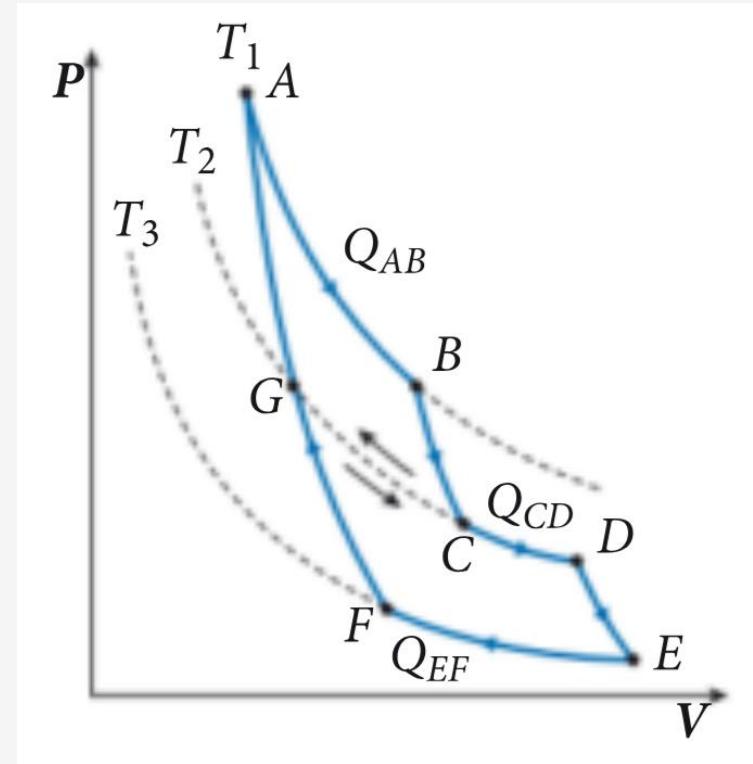
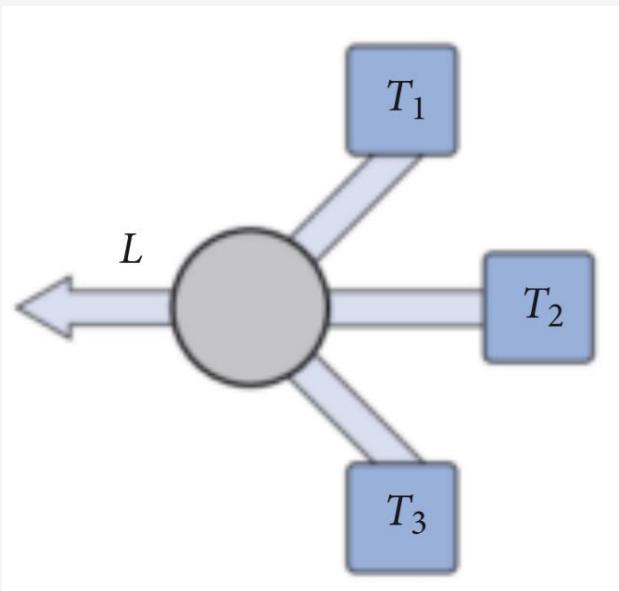
$$\frac{|Q_C|}{T_C} - \frac{|Q_F|}{T_F} \leq 0$$

$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0$$

$$\sum_{i=C,F} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

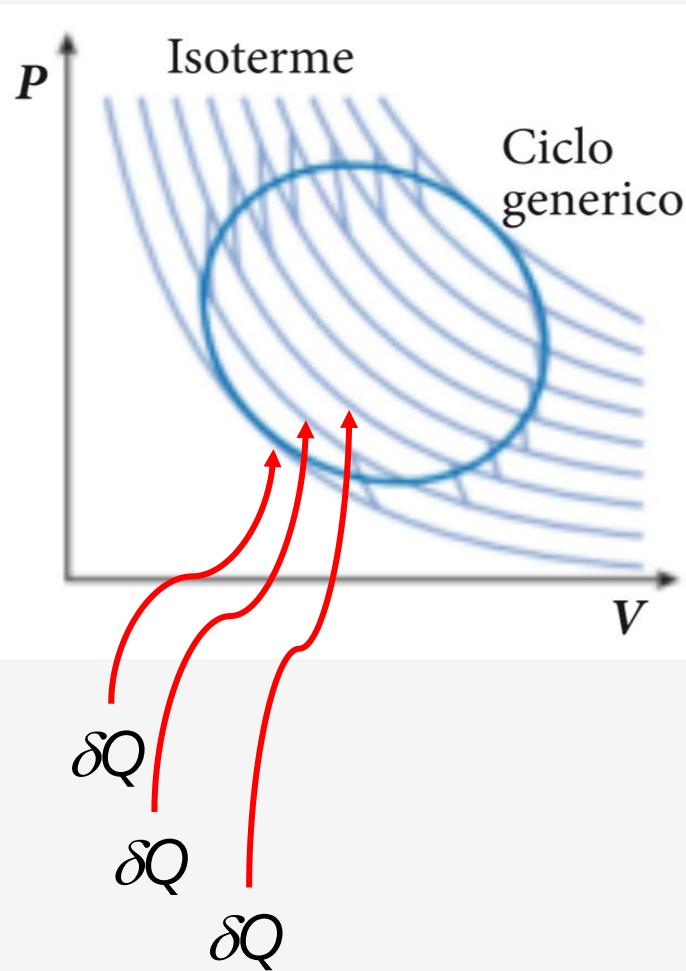
*Enunciato alternativo del teorema di Carnot:
Diseguaglianza di Clausius*

La diseguaglianza di Clausius vale per ogni ciclo.



$$\frac{Q_{AB}}{T_1} + \frac{Q_{CD}}{T_2} + \frac{Q_{EF}}{T_3} \leq 0$$

La diseguaglianza di Clausius vale per ogni ciclo.



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

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

Diseguaglianza di Clausius

La diseguaglianza di Clausius vale per ogni ciclo.

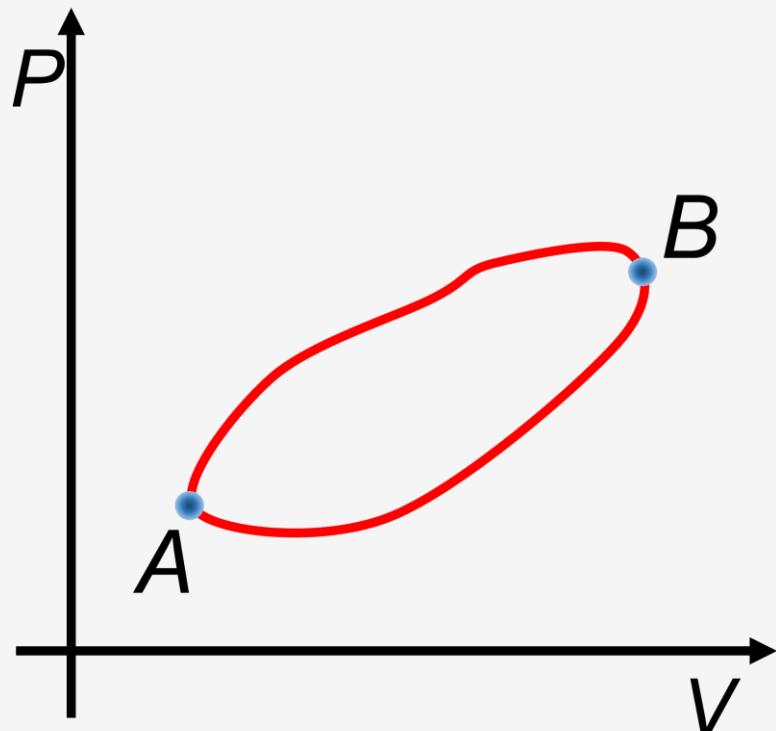
$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Diseguaglianza di Clausius

Nel caso di cicli reversibili:

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0$$



Uguaglianza valida nel caso di cicli reversibili

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

Indipendente dalla trasformazione

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = S(B) - S(A)$$

Entropia

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

Uguaglianza valida nel caso di cicli reversibili

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = S(B) - S(A)$$

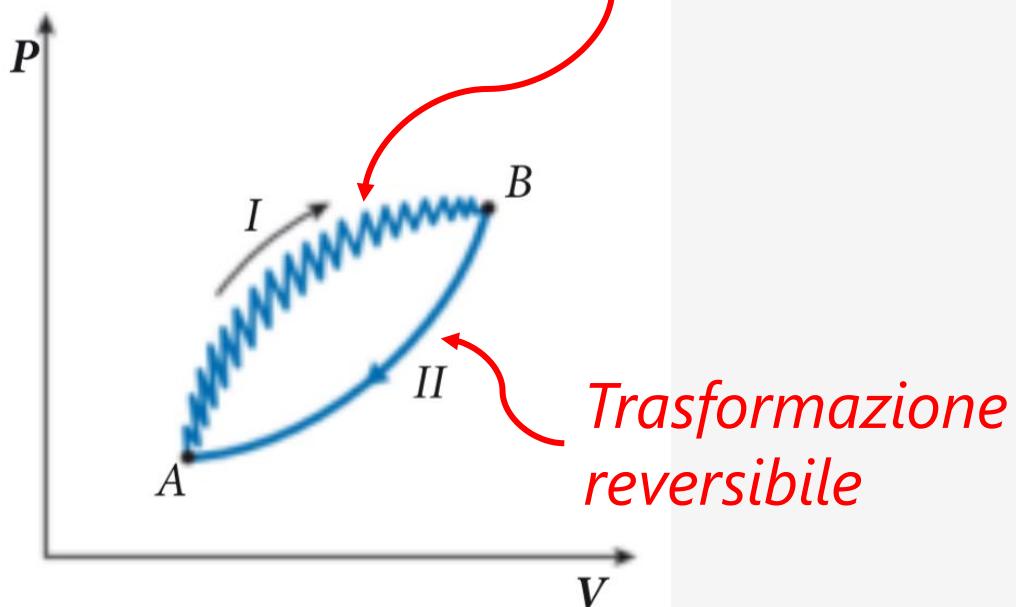
Entropia

Entropia

- Funzione di stato, dipende solo dallo stato del sistema termodinamico.
- Definita a meno di una costante additiva, come l'energia potenziale e l'energia interna.

*Trasformazione
irreversibile*

Entropia e Secondo Principio della Termodinamica



*Trasformazione
reversibile*

Disuguaglianza di Clausius applicata al ciclo

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_I \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} + \int_{II} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \leq 0$$

$$\int_{II} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = - \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = -(S(B) - S(A))$$

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} \leq S(B) - S(A) = \Delta S$$

Entropia e Secondo Principio della Termodinamica

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} \leq S(B) - S(A) = \Delta S$$

Per una trasformazione adiabatica $\delta Q=0$:

$$\Delta S_{\text{adiabatica}} \geq 0$$

L'uguaglianza vale se la trasformazione è reversibile.

Se un sistema è isolato allora $\delta Q=0$:

$$\Delta S_{\text{sist. isolato}} \geq 0$$

L'uguaglianza vale se la trasformazione è reversibile.

*Secondo Principio della Termodinamica
espresso in termini dell'entropia*

Entropia e Secondo Principio della Termodinamica

$$\Delta S_{\text{sist. isolato}} \geq 0$$

L'uguaglianza vale se la trasformazione è reversibile.

*Secondo Principio della Termodinamica
espresso in termini dell'entropia*

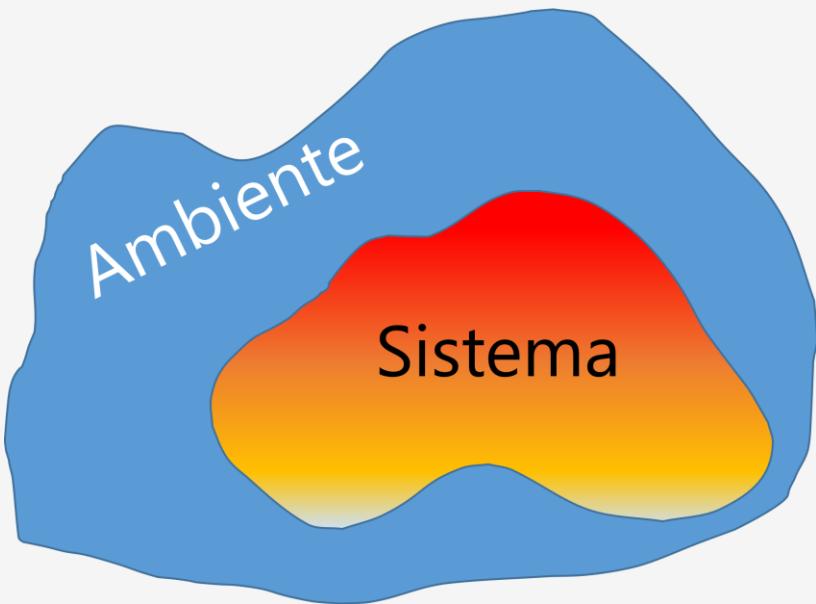
Secondo Principio della Termodinamica

L'entropia di un sistema isolato non può diminuire.

- *Ogni trasformazione irreversibile comporta un aumento dell'entropia dell'intero sistema.*
- *Ogni trasformazione reversibile non comporta una variazione di entropia dell'intero sistema.*

Entropia e Secondo Principio della Termodinamica

Un sistema termodinamico + ambiente: sistema isolato.



$$S = S_{\text{ambiente}} + S_{\text{sistema}}$$

$$\Delta S_{\text{sist+ambiente}} \geq 0$$

Le trasformazioni irreversibili comportano un aumento dell'entropia totale di sistema e ambiente, mentre quelle reversibili non cambiano l'entropia totale.

Entropia e Secondo Principio della Termodinamica

Possiamo riassumere il Secondo Principio della Termodinamica dicendo che:

Una trasformazione irreversibile in un sistema isolato può avvenire solo se l'entropia totale del sistema aumenta:

$$\Delta S_{\text{sist. isolato}} \geq 0$$

$$\Delta S_{\text{sist+ambiente}} \geq 0$$

Una trasformazione in un sistema isolato non può avvenire se a questa corrisponderebbe una diminuzione dell'entropia totale.

Processi irreversibili ed entropia dell'universo

L'universo è (as far as we know) il sistema isolato per eccellenza:

$$\Delta S_{\text{universo}} \geq 0$$

$$\frac{dS_{\text{universo}}}{dt} \geq 0$$

L'entropia dell'universo è in costante aumento, a causa delle trasformazioni irreversibili.

Primo e Secondo Principio applicati all'universo

Primo Principio della Termodinamica
L'energia totale dell'universo è costante.

Secondo Principio della Termodinamica
L'entropia totale dell'universo cresce a causa delle trasformazioni irreversibili.

Calcolo dell'entropia in casi notevoli

$$\delta Q_{\text{rev}} = dU + \delta L_{\text{rev}}$$

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{dU + \delta L_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Delta S = S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dU + \delta L_{\text{rev}}}{T}$$

$$\Delta S = S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dU + \delta L_{\text{rev}}}{T}$$

Entropia di un corpo solido

Per un corpo solido,

- *trascurando la dilatazione termica ($dV=0$), e*
- *trascurando la lieve dipendenza del calore specifico dalla temperatura, abbiamo*

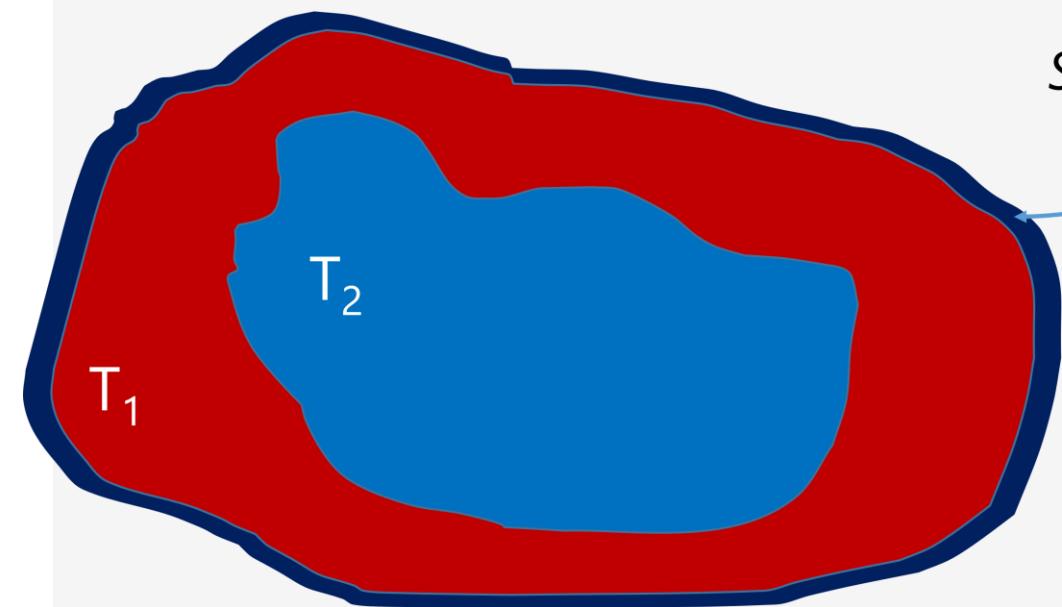
$$dU = mc dT, \quad \delta L_{\text{rev}} = 0$$

$$S(B) - S(A) = \int_A^B dT \frac{mc}{T} = mc \log \frac{T_B}{T_A}$$

$$S(T) = mc \log T + \text{costante}$$

Entropia di un
corpo solido

Esempio: entropia in uno scambio termico



Sistema isolato

$$Q_1 = -Q_2$$

$$Q_1 = m_1 c_1 (T_{\text{eq}} - T_1)$$

$$Q_2 = m_2 c_2 (T_{\text{eq}} - T_2)$$

$$T_{\text{eq}} = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

*Temperatura di
equilibrio*

$$S(T) = mc \log T + \text{costante}$$

Esempio: ΔS in uno scambio termico

Per semplicità assumiamo

$$m_1 = m_2 \equiv m$$

$$c_1 = c_2 \equiv c$$

$$T_{\text{eq}} = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad \text{Temperatura di equilibrio}$$

$$\Delta S_1 = mc \log \frac{T_{\text{eq}}}{T_1}, \quad \Delta S_2 = mc \log \frac{T_{\text{eq}}}{T_2}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = mc \log \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}$$

$$\frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \geq 1 \rightarrow \Delta S_{\text{tot}} \geq 0$$

La trasformazione è permessa (spontanea).

Entropia di un gas perfetto

Per un gas perfetto abbiamo:

$$dU = nC_V dT, \quad \delta L_{\text{rev}} = PdV = \frac{nRT}{V} dV$$

La variazione di entropia del gas nella trasformazione da A a B è dunque:

$$\begin{aligned} S(B) - S(A) &= \int_A^B dT \frac{nC_V}{T} + \int_A^B dV \frac{nR}{V} \\ &= nC_V \log \frac{T_B}{T_A} + nR \log \frac{V_B}{V_A} \end{aligned}$$

L'entropia del gas perfetto è quindi:

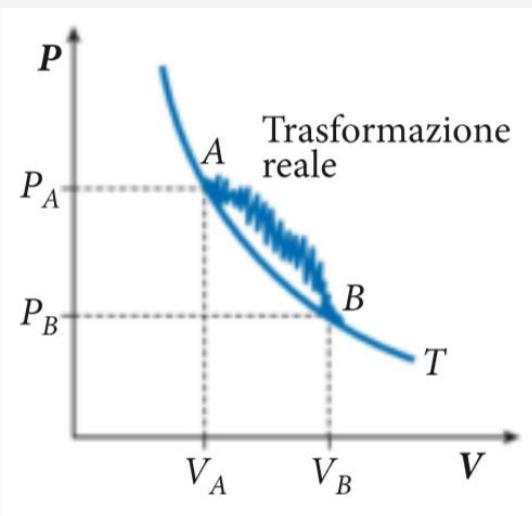
$$S(T) = nC_V \log T + nR \log V + \text{costante}$$

Esempio: ΔS per l'espansione di un gas perfetto

$$S(T) = nC_V \log T + nR \log V + \text{costante}$$

Entropia del gas perfetto

Calcoliamo la variazione di entropia per l'espansione di un gas perfetto.



Assumiamo:

- Stato iniziale (P_A, V_A, T)
- Stato finale (P_B, V_B, T)
- La trasformazione non è quasi-statica(*)

$$\Delta S = nR \log \frac{V_B}{V_A}$$

(*)Ma l'entropia è una funzione di stato, per cui per calcolare ΔS possiamo scegliere una qualunque trasformazione reversibile da A a B.

Buco nero

- *Corpo celeste con campo gravitazionale molto intenso, così intenso che la sua velocità di fuga è superiore alla velocità della luce.*
- *Si forma per collasso gravitazionale di stelle molto massicce.*

Classe	Massa	Raggio
Buco nero supermassiccio	$\sim 10^6\text{--}10^9 M_{\text{Sole}}$	$\sim 0.001\text{--}400 \text{ AU}$
Buco nero di massa intermedia	$\sim 10^3 M_{\text{Sole}}$	$\sim 10^3 \text{ km} \approx R_{\text{Plutone}}^{[31]}$
Buco nerostellare	$\sim 3\text{--}30 M_{\text{Sole}}$	$\sim 30 \text{ km}$
Micro buco nero	fino a $\sim M_{\text{Luna}}$	fino a $\sim 0,1 \text{ mm}$

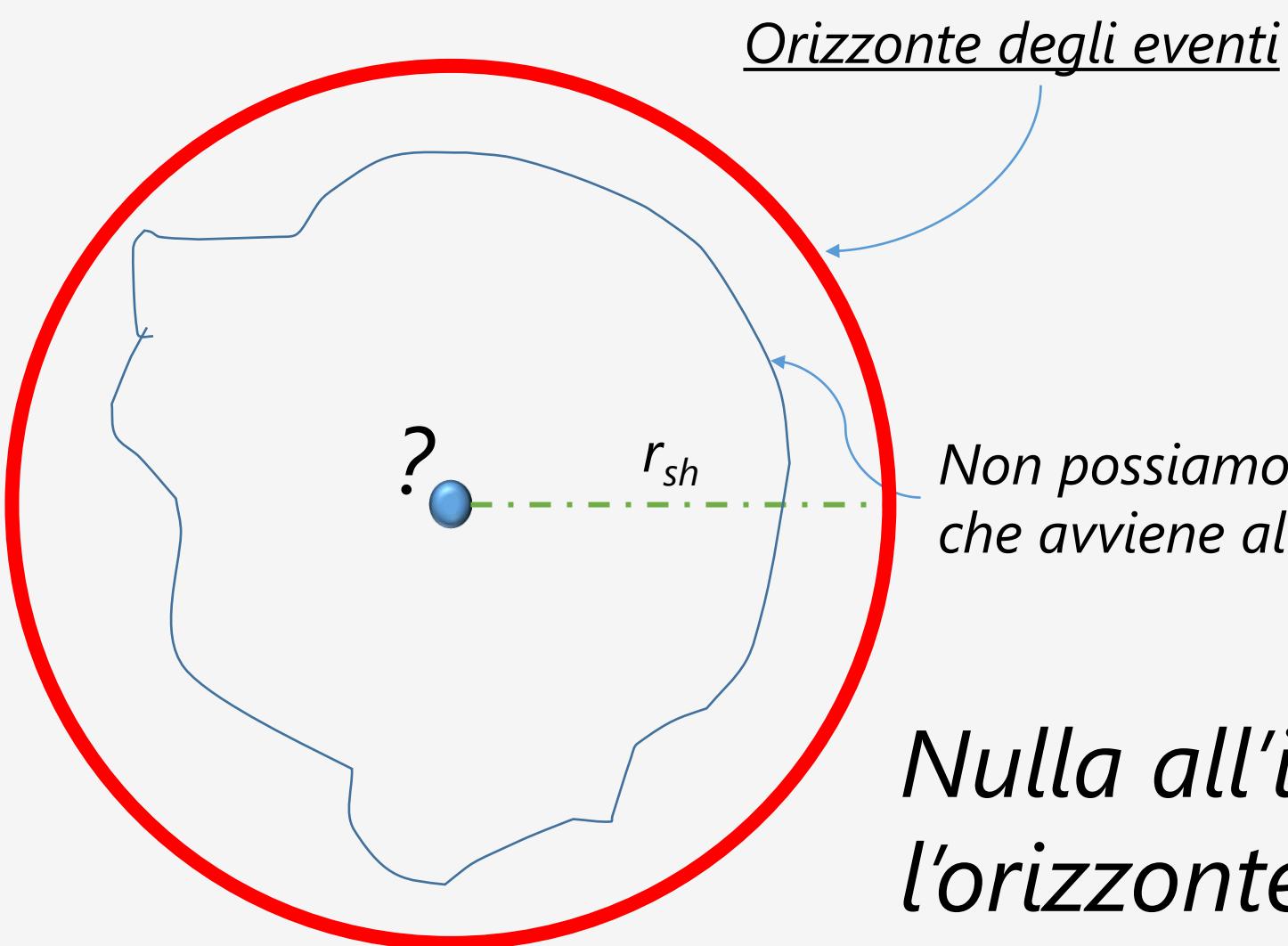
Buco nero

- Caratterizzato da una superficie critica, detta orizzonte degli eventi, il cui raggio è il Raggio di Schwarzschild.

$$r_{sh} = \left(\frac{2GM}{c^2} \right) \approx 2,95 \frac{M}{M_{Sole}} \text{ km}$$

- La regione all'interno dell'orizzonte degli eventi non può comunicare con l'esterno.

Classe	Massa	Raggio
Buco nero supermassiccio	$\sim 10^6\text{--}10^9 M_{Sole}$	$\sim 0.001\text{--}400 \text{ AU}$
Buco nero di massa intermedia	$\sim 10^3 M_{Sole}$	$\sim 10^3 \text{ km} \approx R_{\text{Plutone}}^{[31]}$
Buco nerostellare	$\sim 3\text{--}30 M_{Sole}$	$\sim 30 \text{ km}$
Micro buco nero	fino a $\sim M_{Luna}$	fino a $\sim 0,1 \text{ mm}$

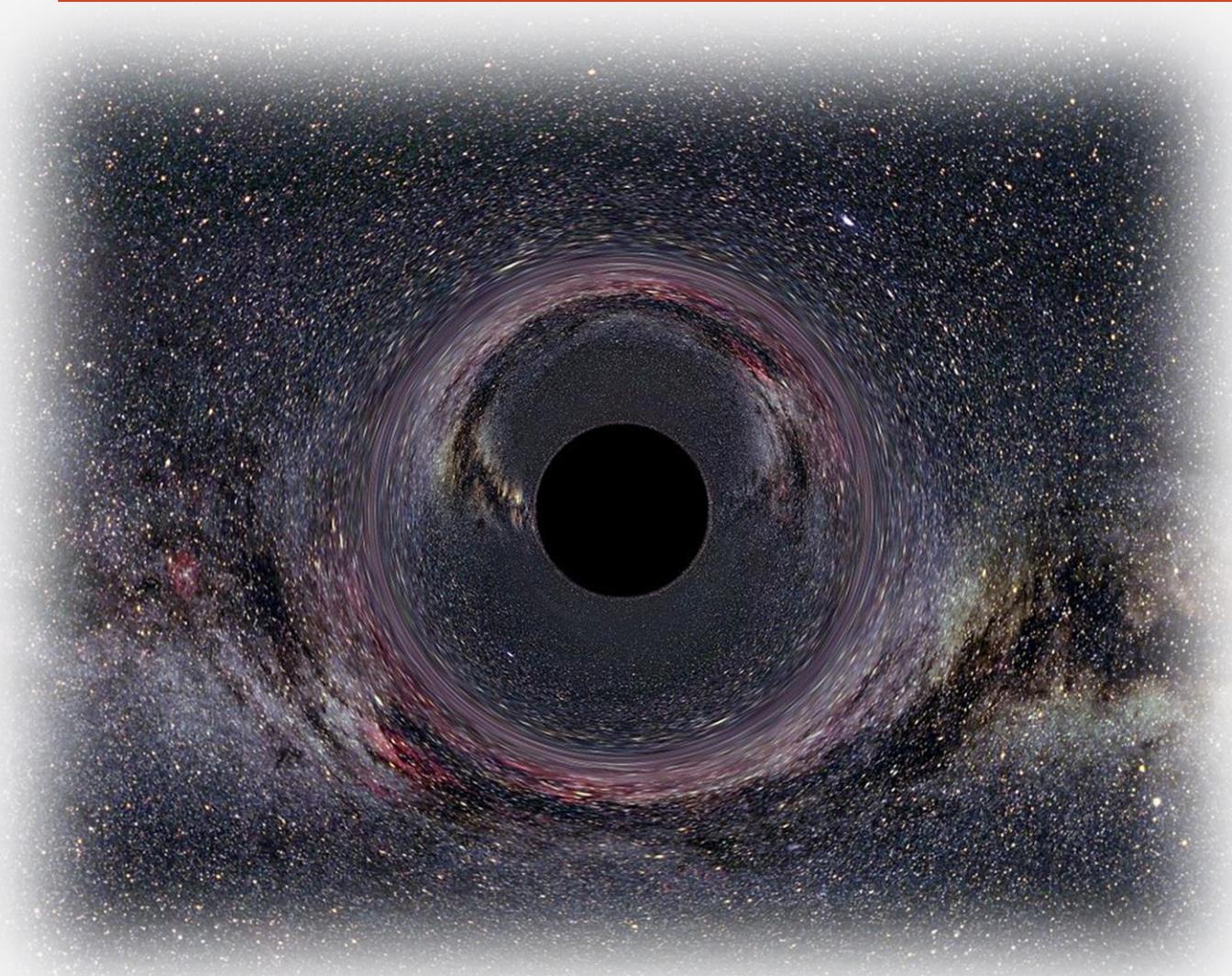


$$r_{sh} = \left(\frac{2GM}{c^2} \right) \approx 2,95 \frac{M}{M_{Sole}} \text{ km}$$

Non possiamo avere alcuna informazione su ciò che avviene al di là dell'orizzonte degli eventi.

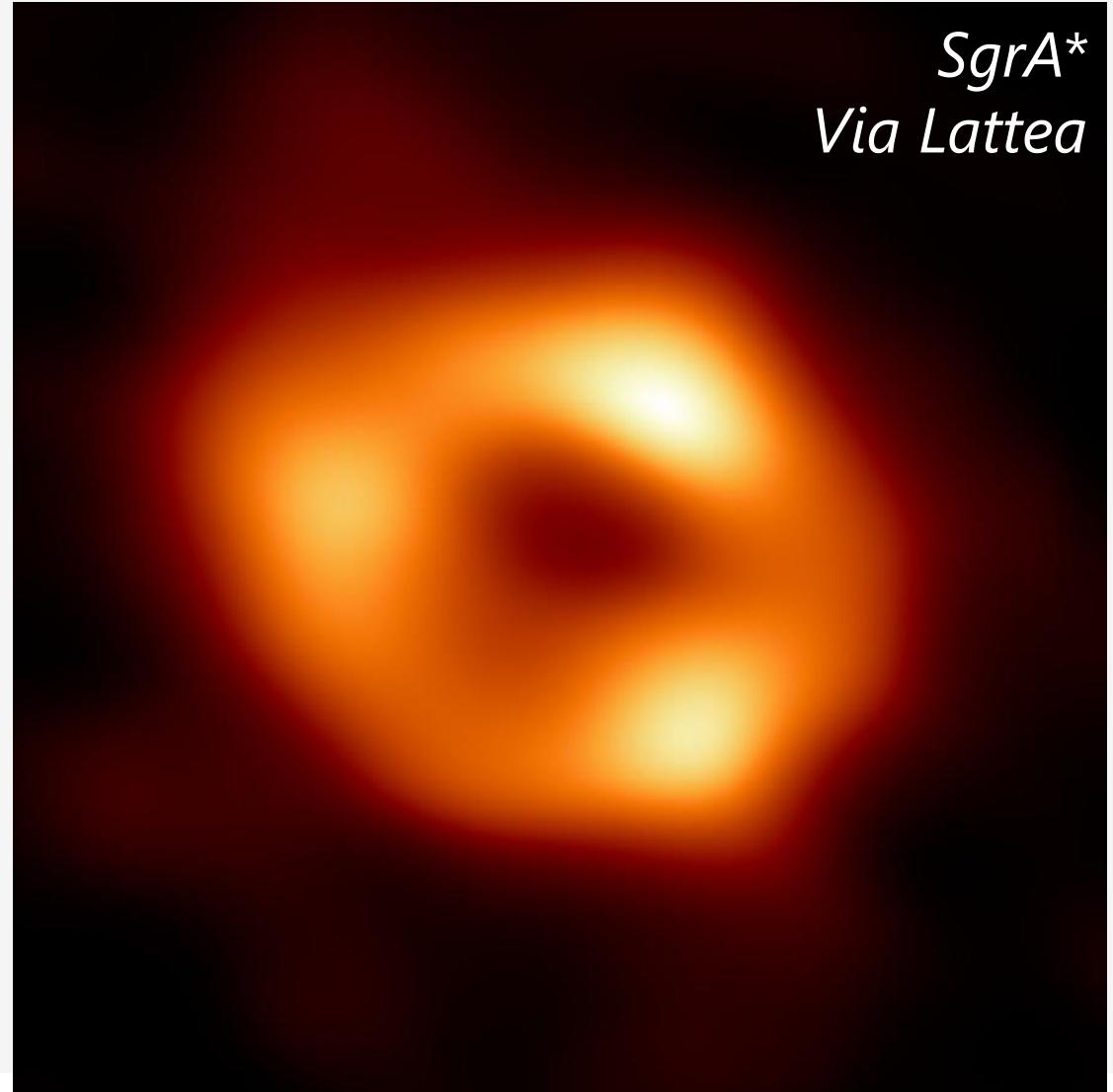
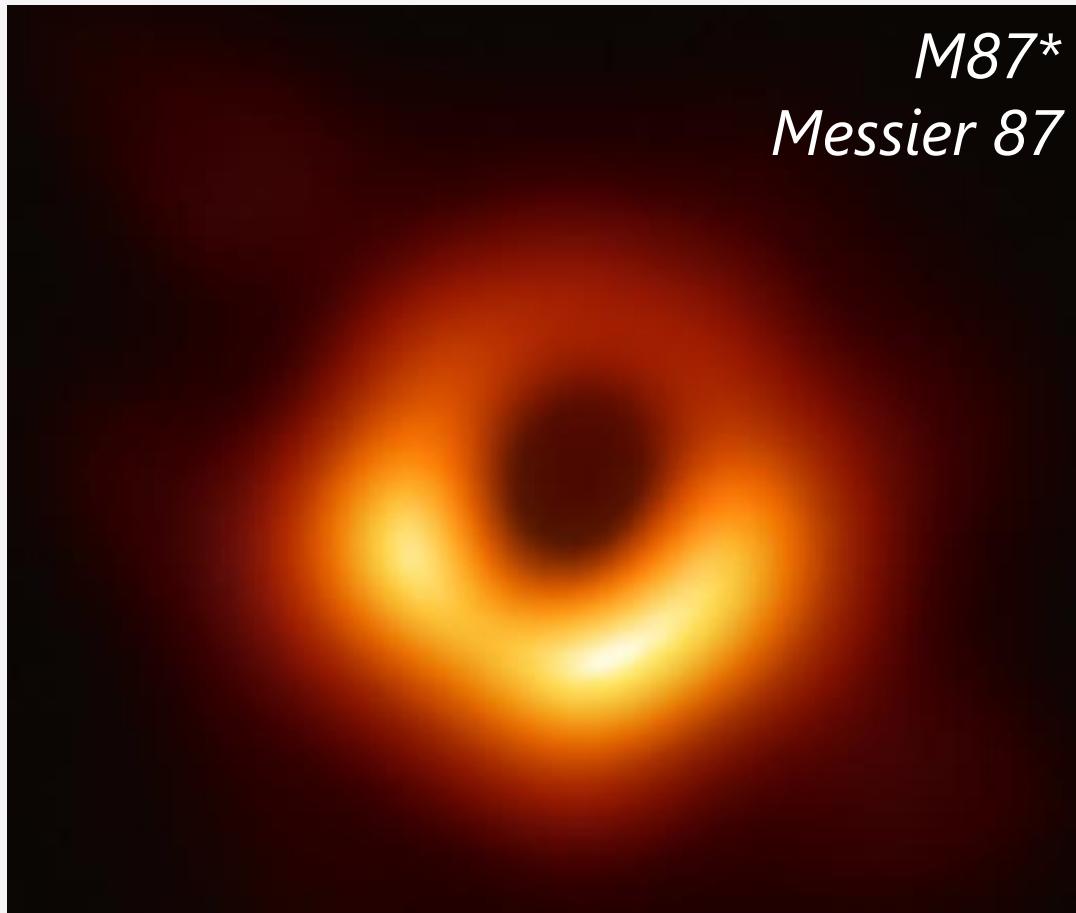
Nulla all'interno può superare l'orizzonte, nemmeno la luce.

Entropia dei buchi neri



Effetto che un ipotetico buco nero, di massa $M \approx 10M_{\text{Sole}}$ e distante 600 km da noi, avrebbe sulla nostra percezione della via Lattea.

Entropia dei buchi neri



Per una spiegazione semplice di queste immagini:
<https://www.youtube.com/watch?v=w-5UysMhes0>
link4universe

I buchi neri hanno un'entropia, dovuta al fatto che emettono una radiazione termica detta radiazione di Hawking, analogamente alla radiazione termica dei corpi che hanno una $T \neq 0$.

$$T_{\text{buco nero}} = \frac{\hbar c^3}{(8\pi G) M k_B}$$



<https://www.chimica-online.it/download/raggi-infrarossi.htm>

$$G = 6.67 \times 10^{-11} \text{ Nm}^2/\text{kg}^2$$

Costante di gravitazione universale

$$\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

Costante di Planck

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

Costante di Boltzmann

$$c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$$

Velocità della luce nel vuoto

Entropia dei buchi neri

$$T_{\text{buco nero}} = \frac{\hbar c^3}{(8\pi G)Mk_B}$$

$$M=M_{\text{sole}}: T_{\text{buco nero}} \approx 6 \times 10^{-8} K$$

$$M=1000 \times M_{\text{sole}}: T_{\text{buco nero}} \approx 6 \times 10^{-11} K$$

$$M=M_{\text{SgrA}}: T_{\text{buco nero}} \approx 1.5 \times 10^{-14} K$$

$$M=M_{M87}: T_{\text{buco nero}} \approx 9.3 \times 10^{-18} K$$

In genere la temperatura dei buchi neri astronomici è molto piccola, ma a lungo andare la radiazione causa la loro evaporazione(*)).

(*) La potenza emessa è molto piccola ed il tempo di evaporazione molto grande, molto più grande dell'età dell'universo.

$$T_{\text{buco nero}} = \frac{\hbar c^3}{(8\pi G)Mk_B}$$

Analogamente al caso di un sistema a temperatura T , che scambia calore $\delta Q_{rev} = TdS$ con l'ambiente, è possibile associare un'entropia al buco nero, il cui orizzonte ha raggio r_{sh} , pari a (*)

$$S_{\text{buco nero}} = \frac{A}{4}$$

area del buco nero
 $A=4\pi r_{sh}^2$

Nella divulgazione scientifica spesso l'entropia è associata al disordine di un sistema, e il Secondo Principio della Termodinamica è riformulato come:

Le trasformazioni spontanee comportano un aumento del disordine dell'universo.

*Questa riscrittura del Secondo Principio, per quanto comune, è **fondamentalmente errata**. Infatti, è più corretto legare l'entropia alla probabilità termodinamica, W :*

$$S = k_B \log W$$

Equazione di Boltzmann

Entropia e «disordine»



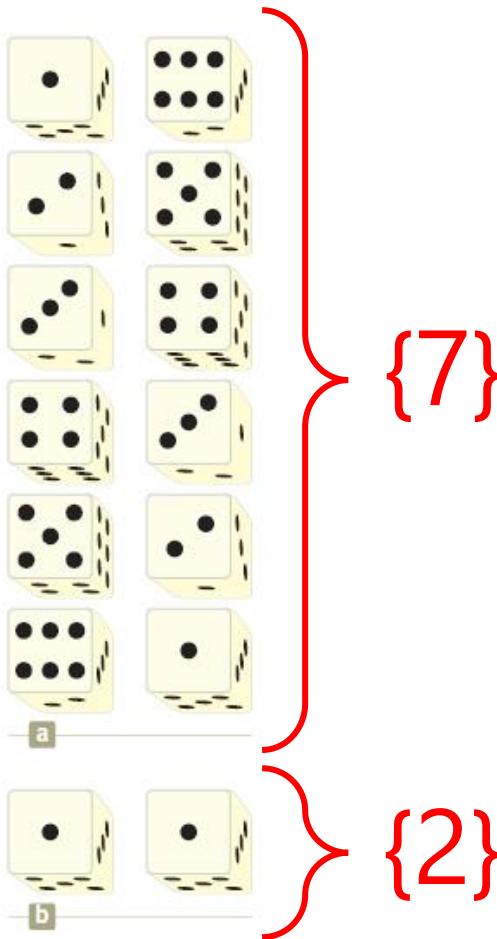
$$S = k_B \log W$$

Equazione di Boltzmann

*Probabilità
Termodinamica*

Probabilità Termodinamica

Misura il numero di modi, a livello microscopico, in cui uno stato macroscopico può essere realizzato.



▲ Figura 16.10 Possibili microstati a due dadi per un macrostato di (a) 7 e (b) 2. Il macrostato di 7 è più probabile perché ci sono più modi per ottenerlo; sono associati più microstati al 7 che al 2.

Entropia e «disordine»

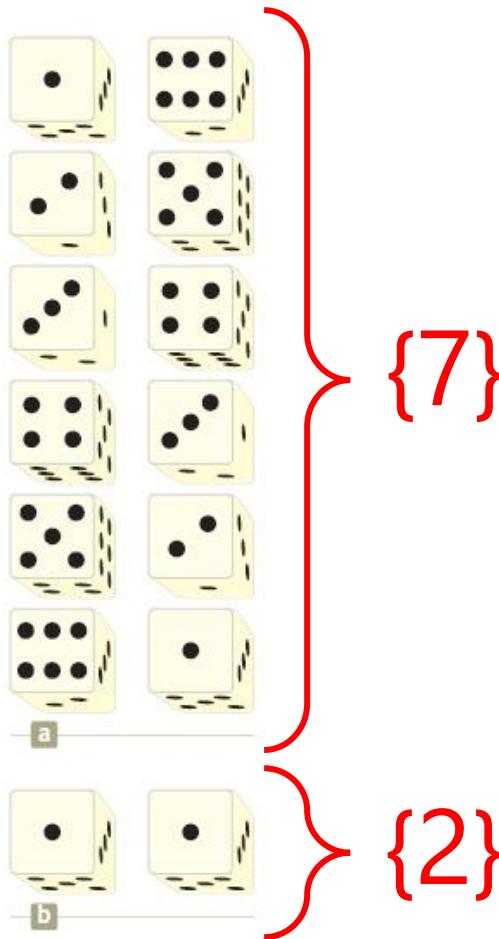
$$S = k_B \log W$$

Equazione di Boltzmann

*Probabilità
Termodinamica*

$$\{7\} = |1\rangle|6\rangle + |2\rangle|5\rangle + |3\rangle|4\rangle + |4\rangle|3\rangle + |5\rangle|2\rangle + |6\rangle|1\rangle$$

$$\{2\} = |1\rangle|1\rangle$$



▲ Figura 16.10 Possibili microstati a due dadi per un macrostato di (a) 7 e (b) 2. Il macrostato di 7 è più probabile perché ci sono più modi per ottenerlo; sono associati più microstati al 7 che al 2.



Entropia e «disordine»

$$S = k_B \log W$$

Equazione di Boltzmann

Probabilità Termodinamica

Macrostato {7}: 6 possibilità, per cui $W=6$.

Macrostato {2}: 1 possibilità, per cui $W=1$.

Il macrostato {7} ha una più alta probabilità termodinamica, e ha più entropia.

$$S = k_B \log W$$

Equazione di Boltzmann

Secondo Principio della Termodinamica

Le trasformazioni spontanee sono quelle che comportano un aumento della probabilità termodinamica.

Ovvero

La probabilità termodinamica dell'universo aumenta per effetto delle trasformazioni irreversibili.

Irraggiungibilità dello Zero Assoluto

Terzo Principio: entropia in processi isotermi a bassa temperatura

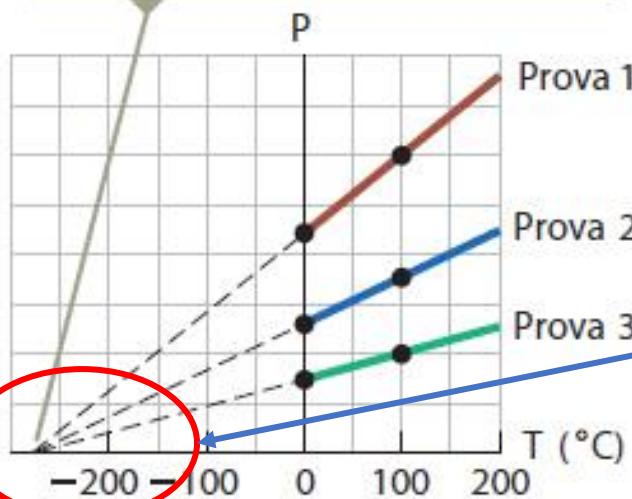
Sperimentalmente, si verifica che in processi isotermi, che coinvolgano solo stati di equilibrio interno()*

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

*Questa affermazione è stata promossa a principio,
ed è oggi nota come Terzo Principio della
Termodinamica.*

(*)Stati determinati completamente dai parametri termodinamici (P, T, \dots) e non dalla storia del materiale (vedi ad esempio sistemi vetrosi).

Per tutte e tre le prove, le pressioni sono state estrapolate ponendo lo zero alla temperatura di -273.15°C .



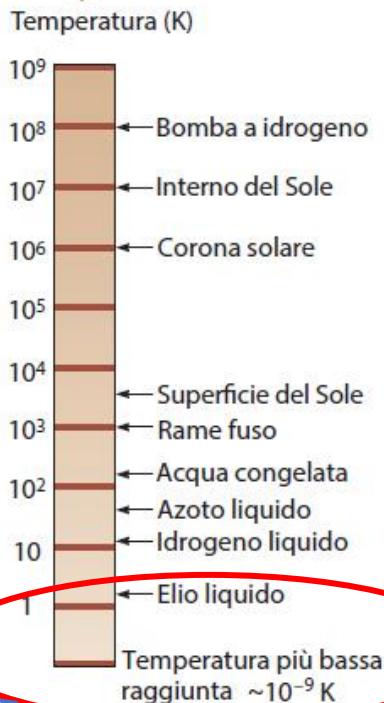
▲ Figura 14.5 Pressione in funzione della temperatura per prove sperimentali in cui i gas hanno pressioni differenti in un termometro a gas a volume costante.

Irraggiungibilità dello zero assoluto

$T=0\text{ K (zero assoluto)}$

T più bassa raggiunta in laboratorio $\approx 38 \times 10^{-12}\text{ K} (*)$

Si noti che la scala è logaritmica.



▲ Figura 14.6 Temperature assolute alle quali si verificano diversi fenomeni fisici.

Irraggiungibilità dello zero assoluto

Un modo equivalente di formulare il Terzo Principio è:

Non è possibile ridurre un sistema alla temperatura dello zero assoluto con un numero finito di operazioni.

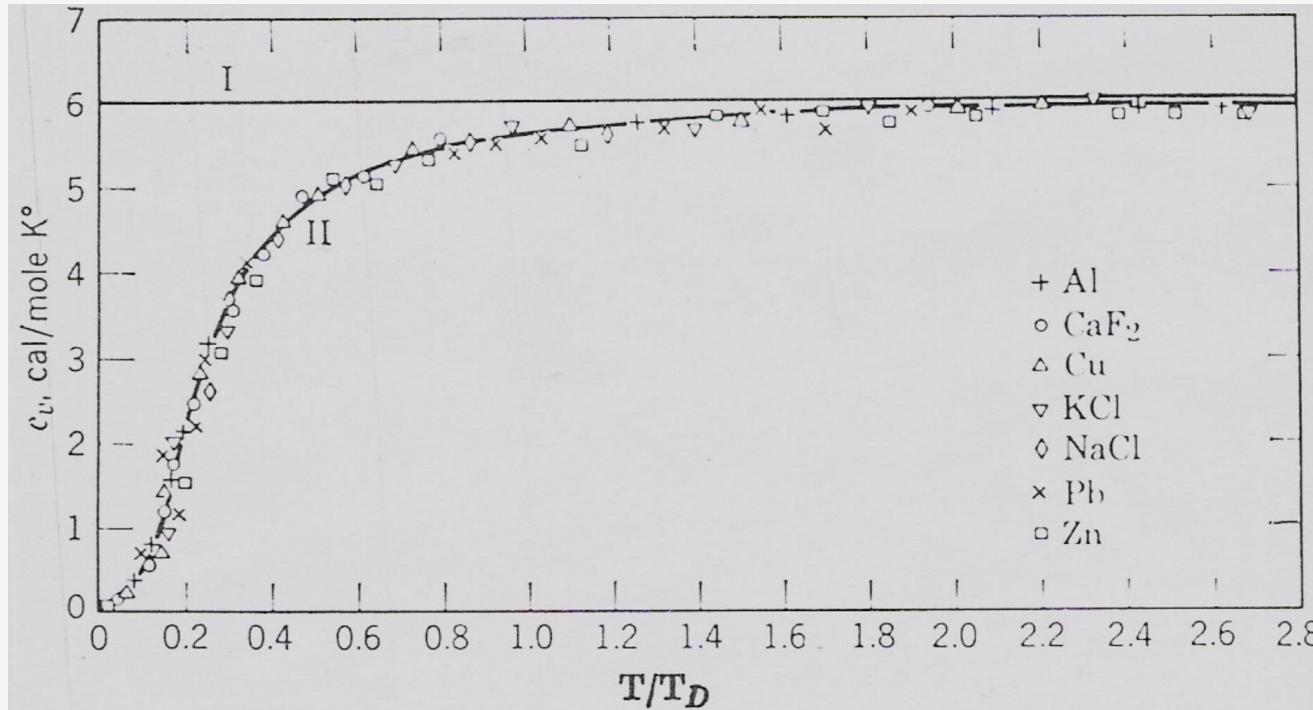
$$\Delta Q_{\text{rev}} = T \Delta S$$

ΔQ_{rev} tende a zero più rapidamente di T , per cui abbassando T risulta impossibile sottrarre ulteriormente calore.



▲ Figura 14.6 Temperature assolute alle quali si verificano diversi fenomeni fisici.

Calore specifico in prossimità dello zero assoluto



Alta temperatura: C_V costante

Bassa temperatura: $C_V \approx aT^3$

<http://www.francescozumbo.it/zumbo/lavori-studenti/2007/2007%20progetto%204G/cd-4g-2007/calore1html/CAPACITA%20TERMICA.html>

Il calore specifico $\rightarrow 0$ per $T \rightarrow 0$, in accordo con il Terzo Principio.