

# 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*

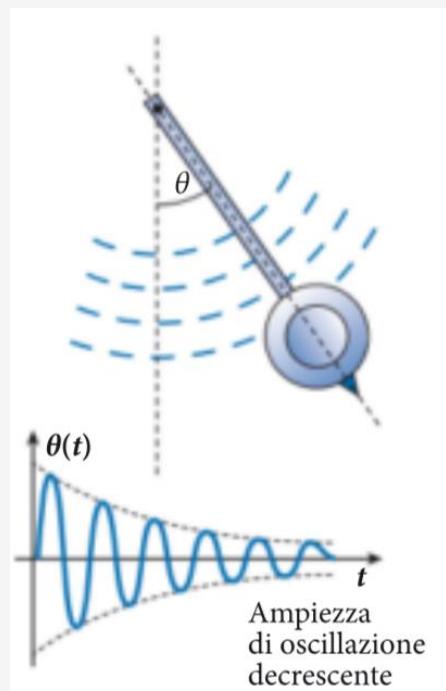


DIPARTIMENTO di  
FISICA e ASTRONOMIA  
*"Ettore Majorana"*

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



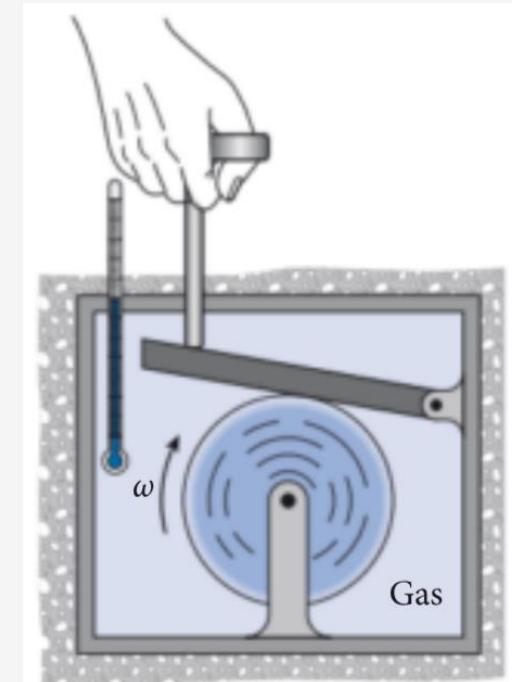
# Temperatura, calore e Principio Zero della Termodinamica



## Oscillazioni smorzate dall'attrito

Allo smorzamento delle oscillazioni corrisponde un riscaldamento del sistema

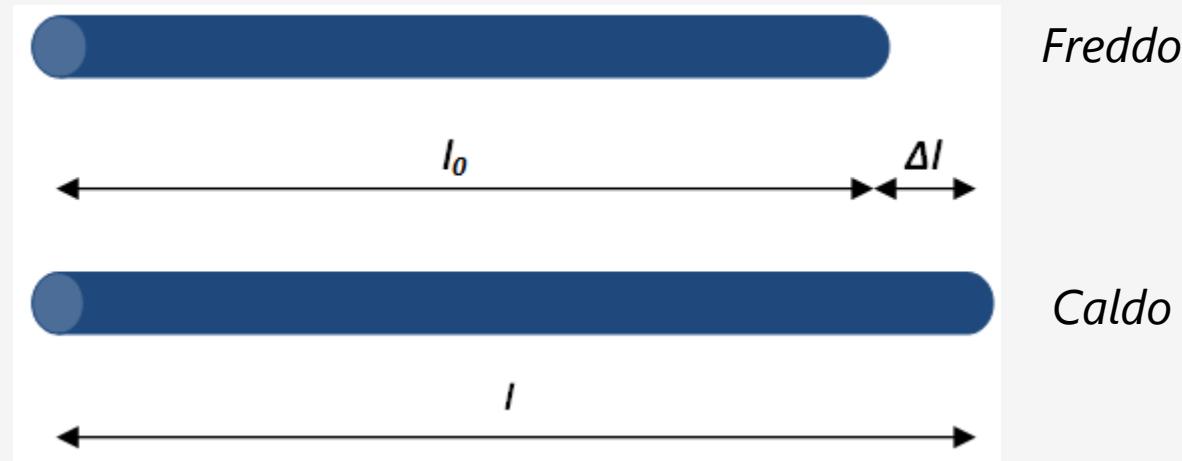
Rotazione smorzata dall'attrito  
Allo smorzamento della rotazione corrisponde un riscaldamento del sistema



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

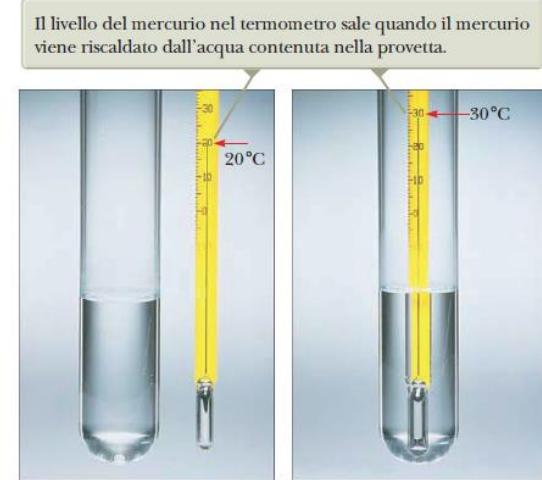


Temperatura: grandezza fisica che quantifichi lo stato termico in cui si trova un corpo.

## 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

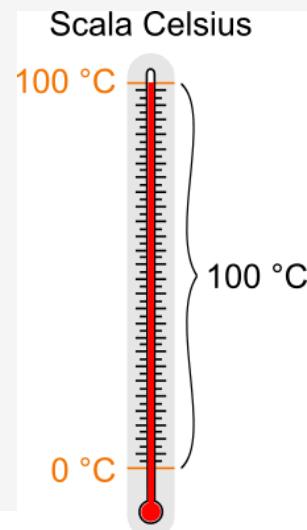
- Cambiamenti di fase di una sostanza pura (solido-liquido, liquido-gas) avvengono sempre allo stesso stato termico (quantificato tramite il termometro).



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

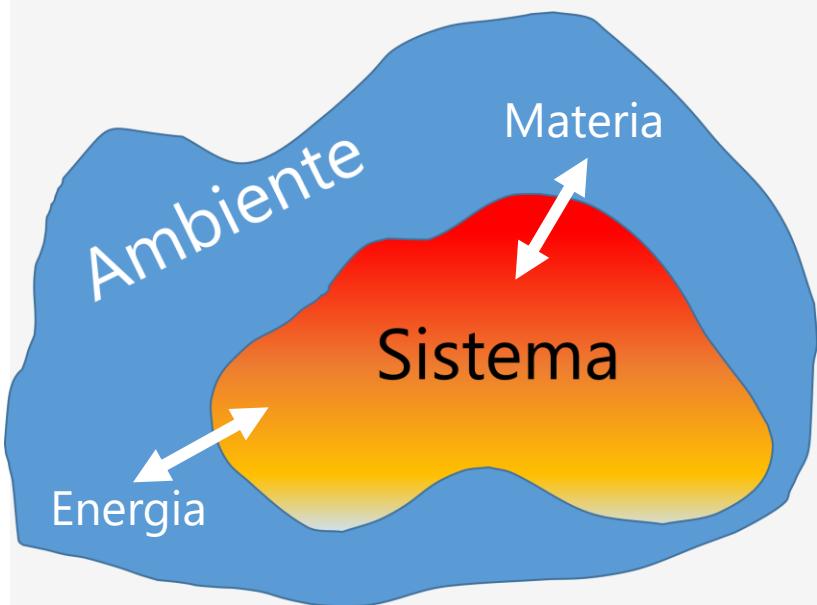
## Definizione operativa

- 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*.

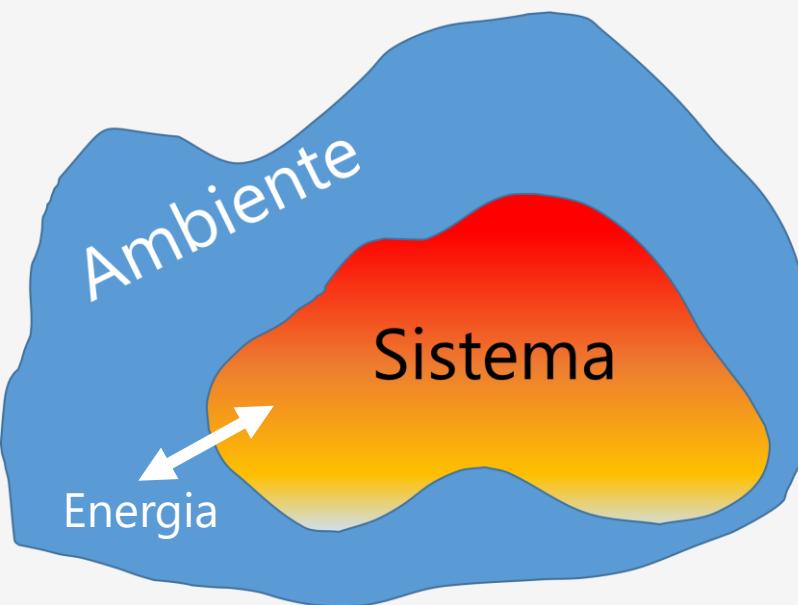


## Sistema termodinamico

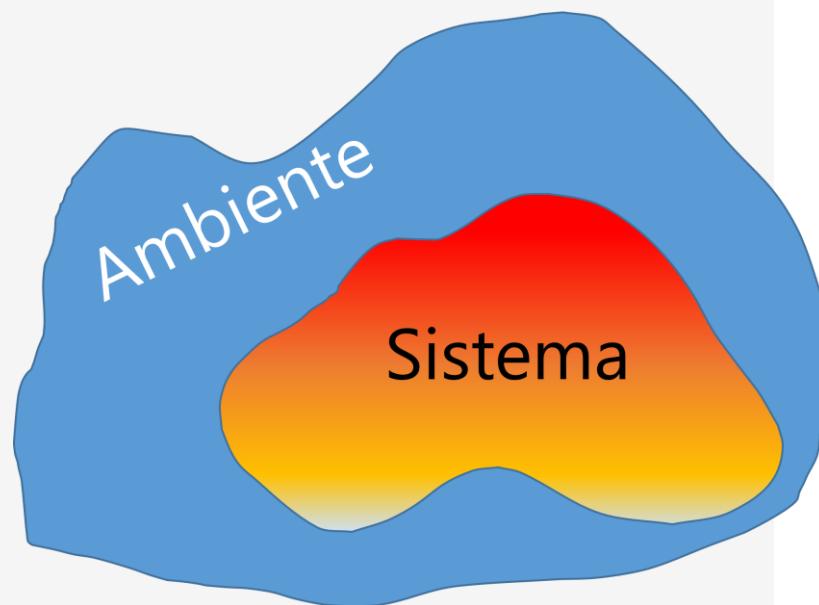
Sistema macroscopico, descritto in termini dei parametri di stato (pressione, volume, temperatura, densità...)



## Sistema aperto



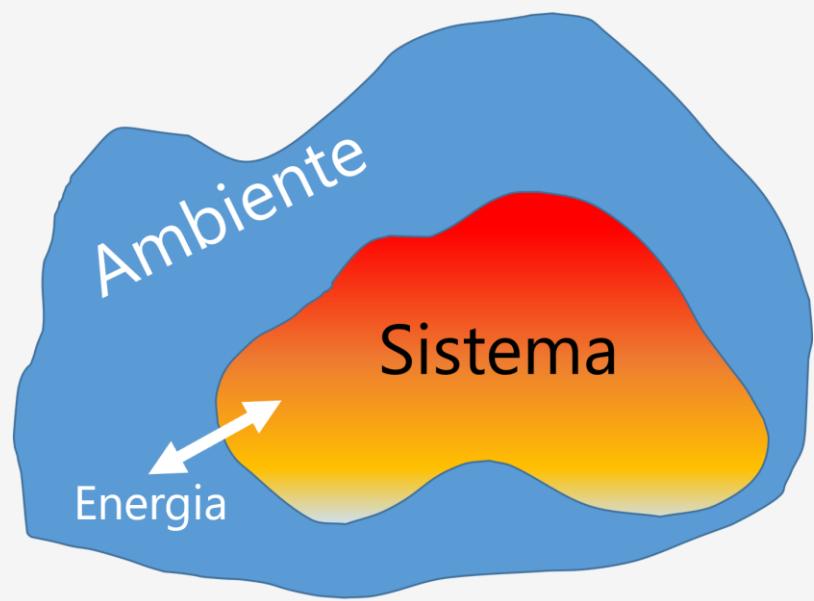
## Sistema chiuso



## Sistema isolato

## Equilibrio termodinamico

---



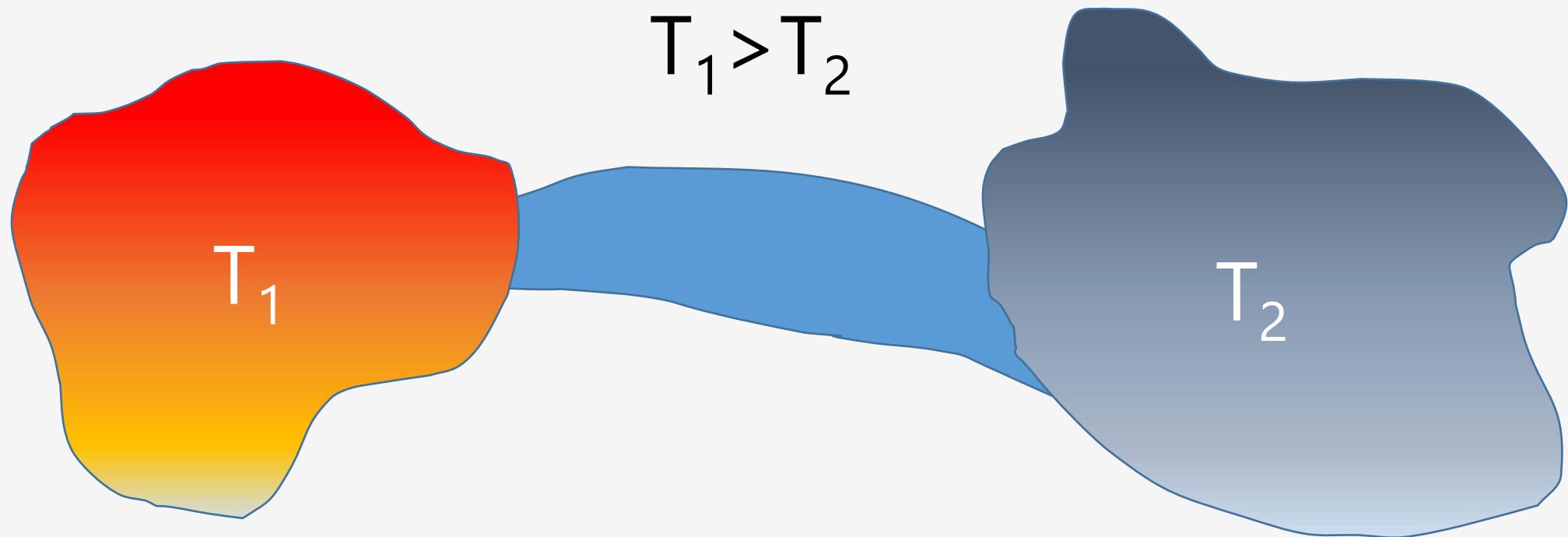
Sistema chiuso

### Equilibrio termodinamico

- Equilibrio meccanico
- Equilibrio termico
- Equilibrio chimico

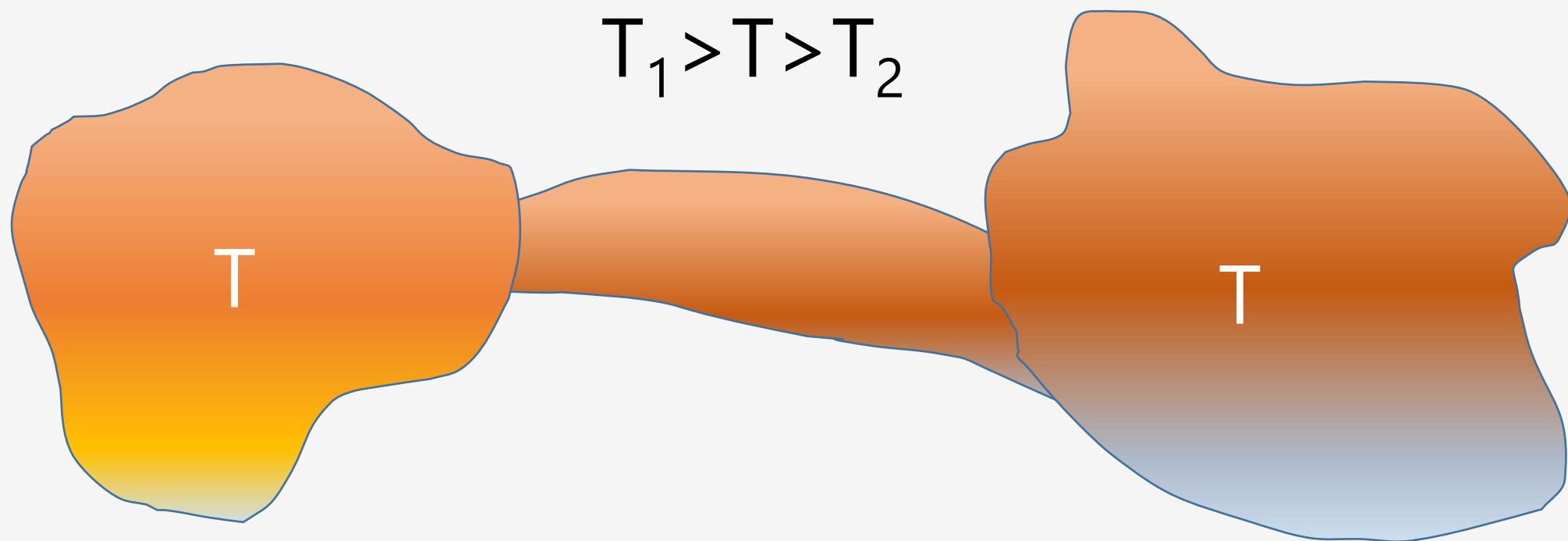
*Per un sistema all'equilibrio termodinamico, i parametri di stato assumono lo stesso valore in ogni punto del sistema.*

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



Scambio di calore

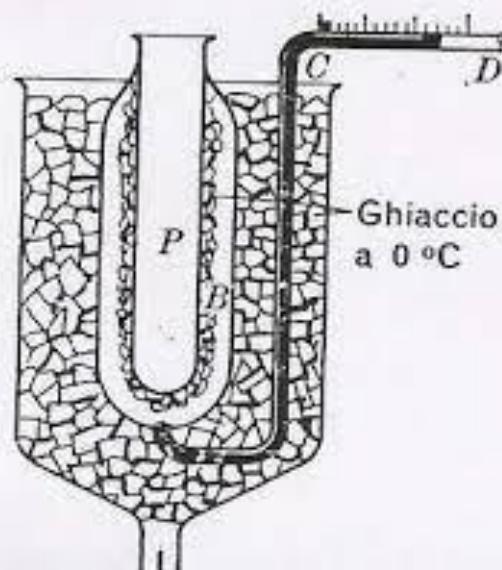
*Dopo un certo intervallo di tempo, il sistema raggiunge la stessa temperatura  $T$ :*



*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

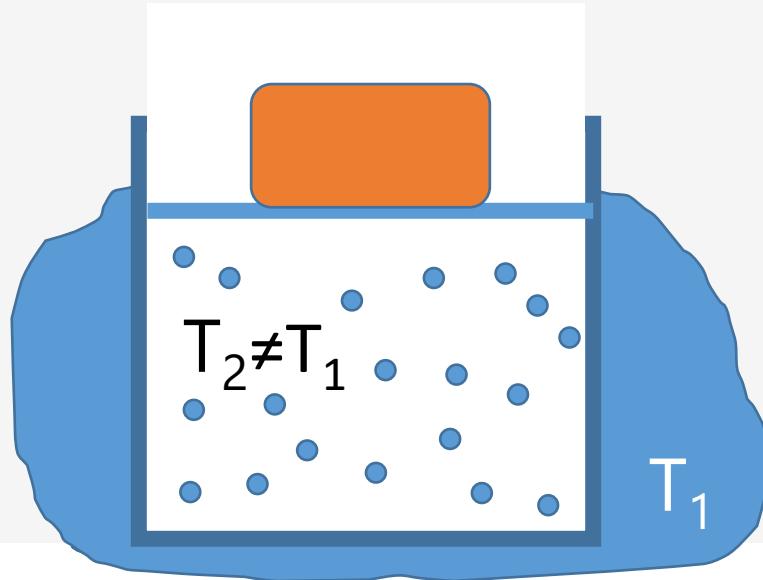
---

### Trasformazione quasi-statica

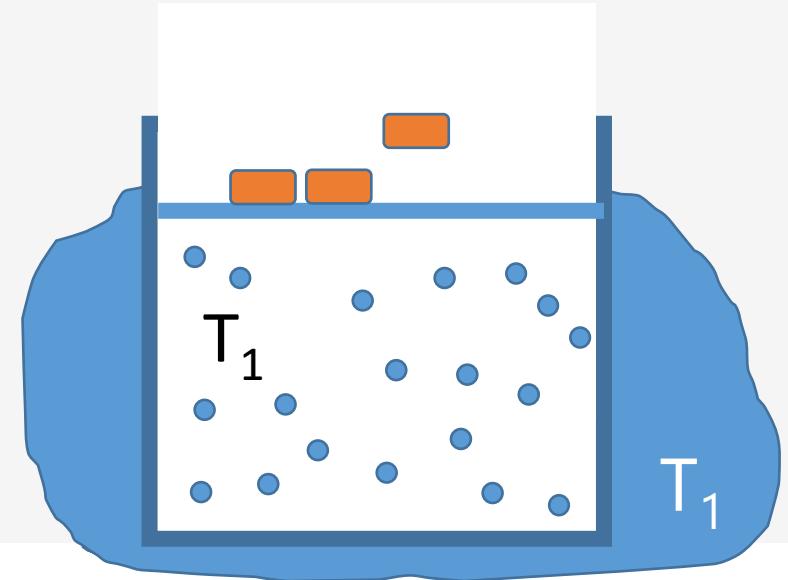
Trasformazione durante la quale il sistema passa solo attraverso stati di equilibrio termodinamico.

### Caso limite per le trasformazioni reali

#### Trasformazione non quasi-statica

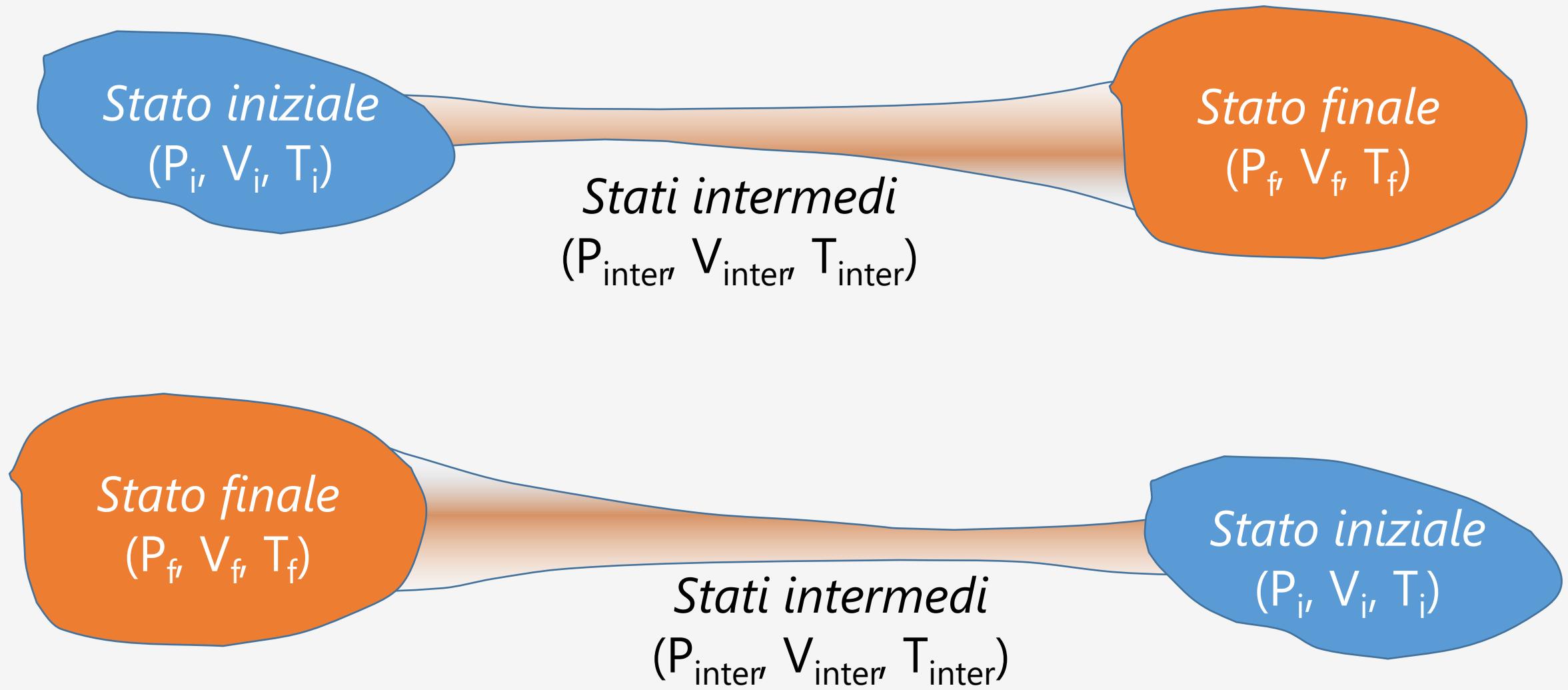


#### Trasformazione quasi-statica



## Trasformazioni reversibili

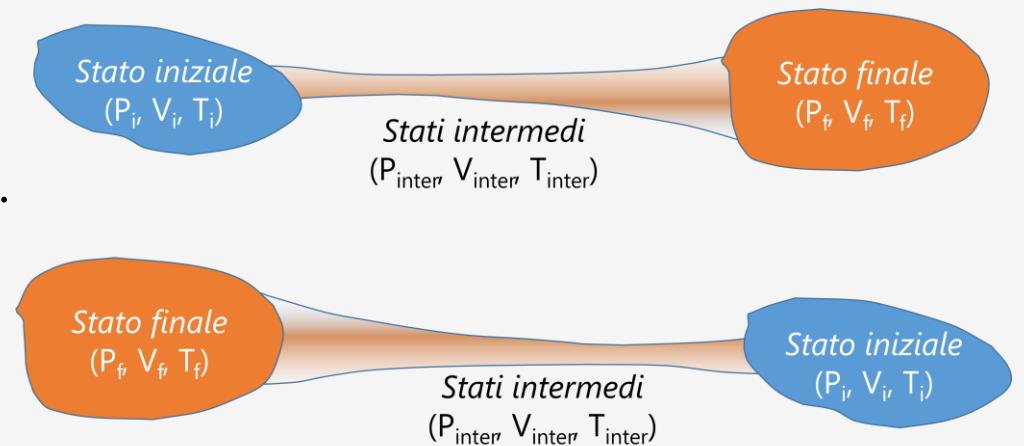
---



## 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

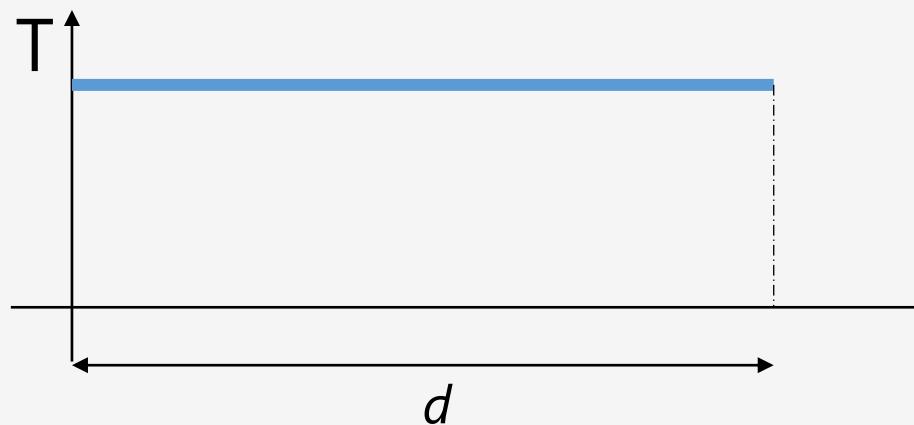
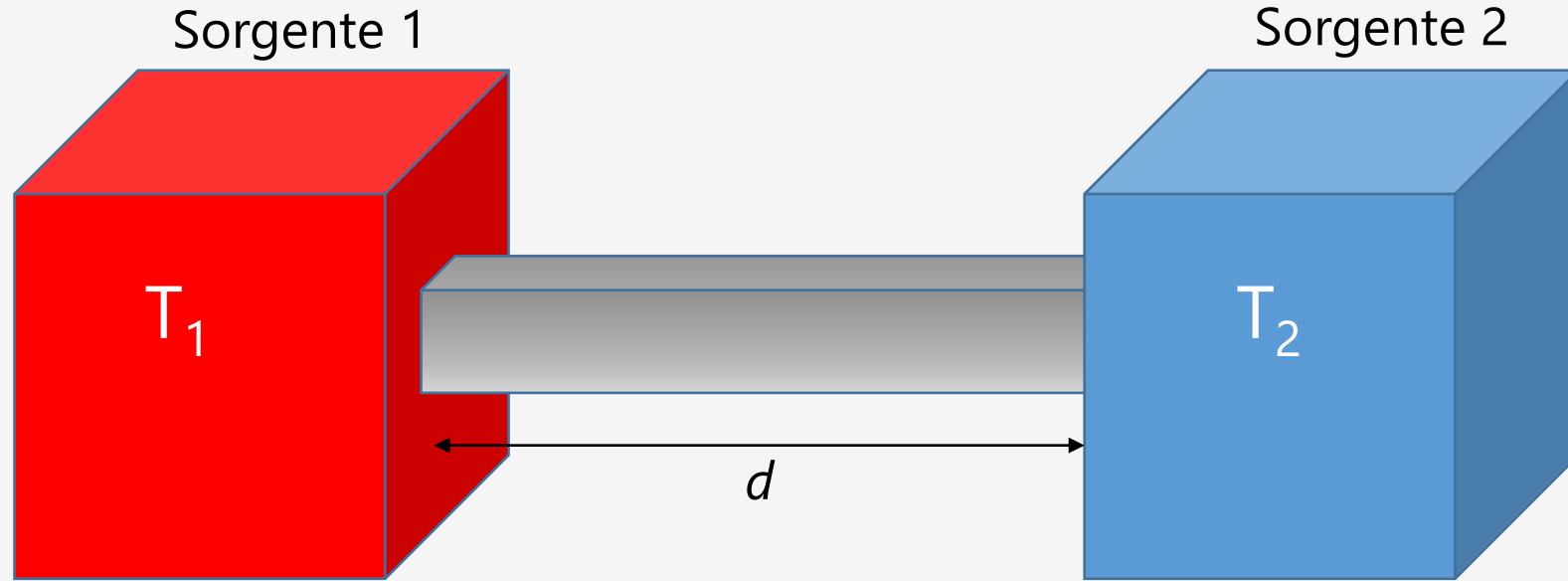
---

### Trasformazione spontanea

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

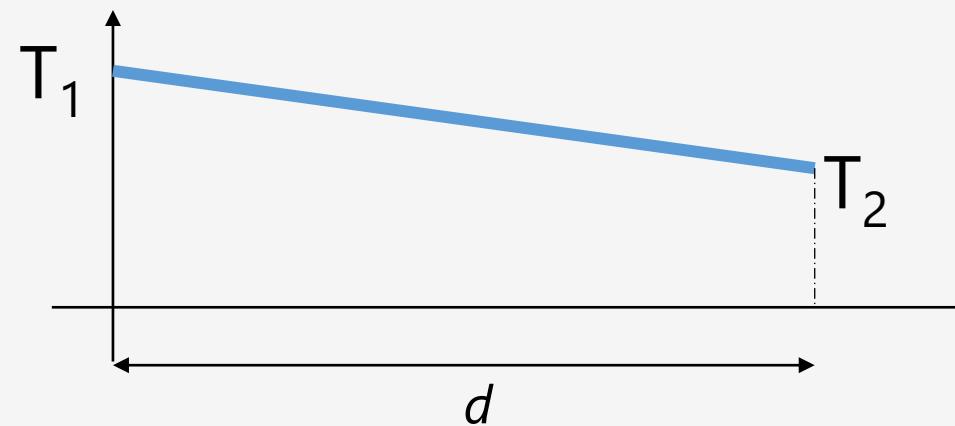
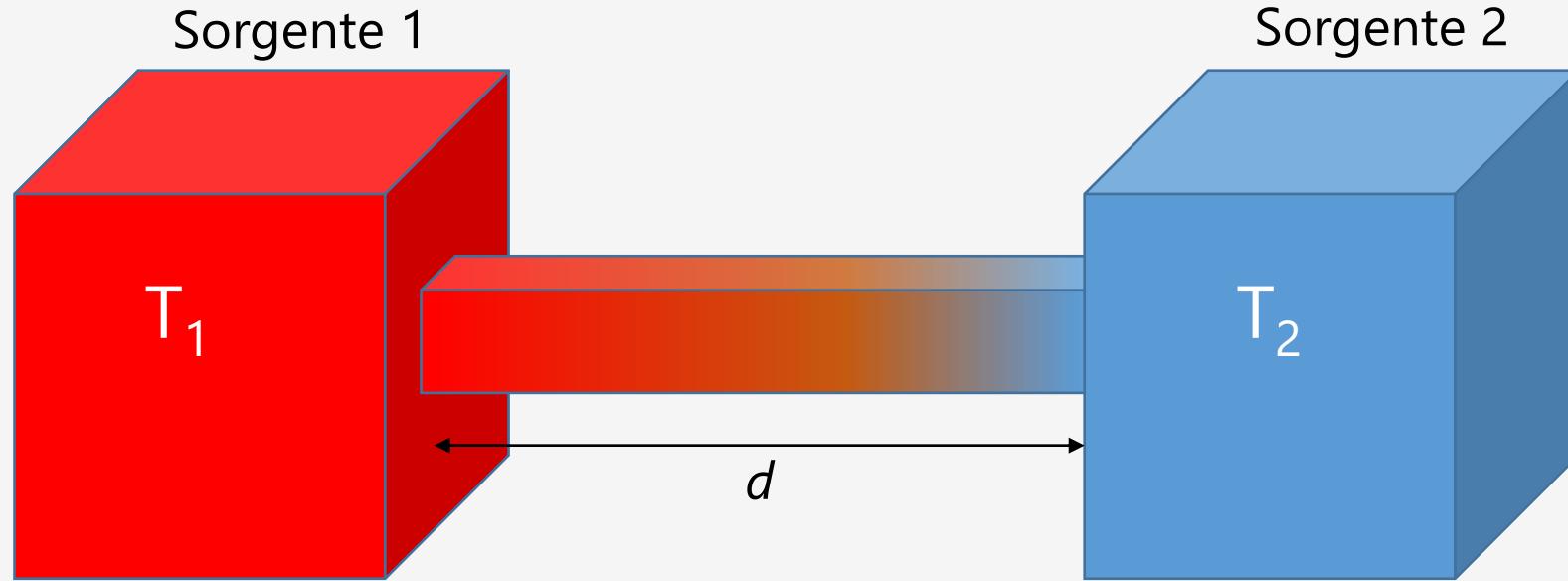
## Trasformazioni spontanee: esempio

---



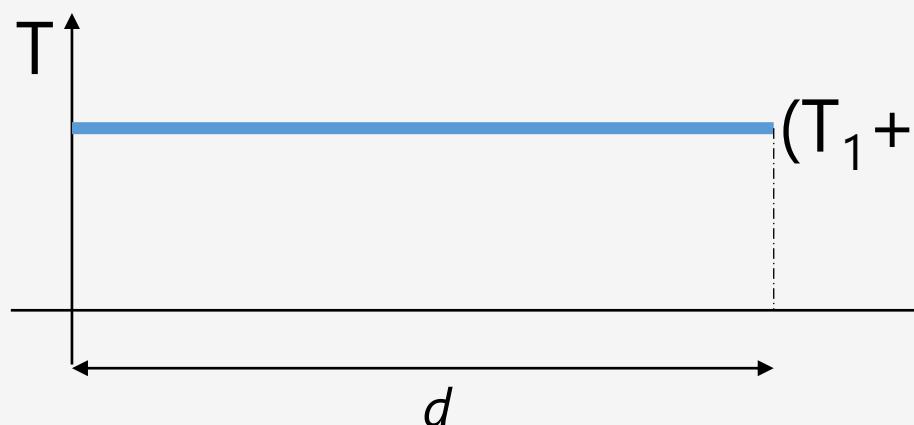
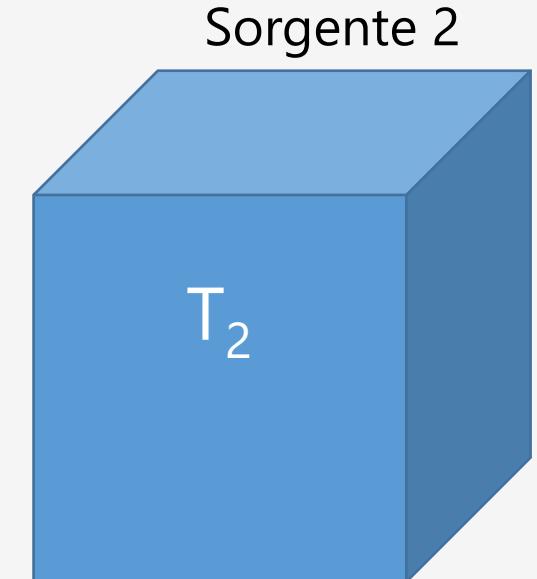
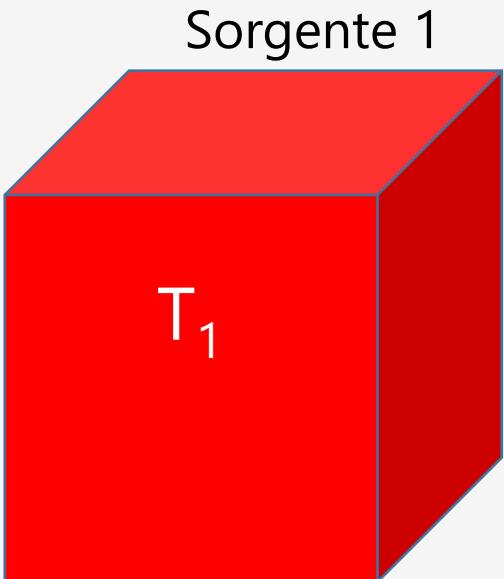
## Trasformazioni spontanee: esempio

---



## 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:*

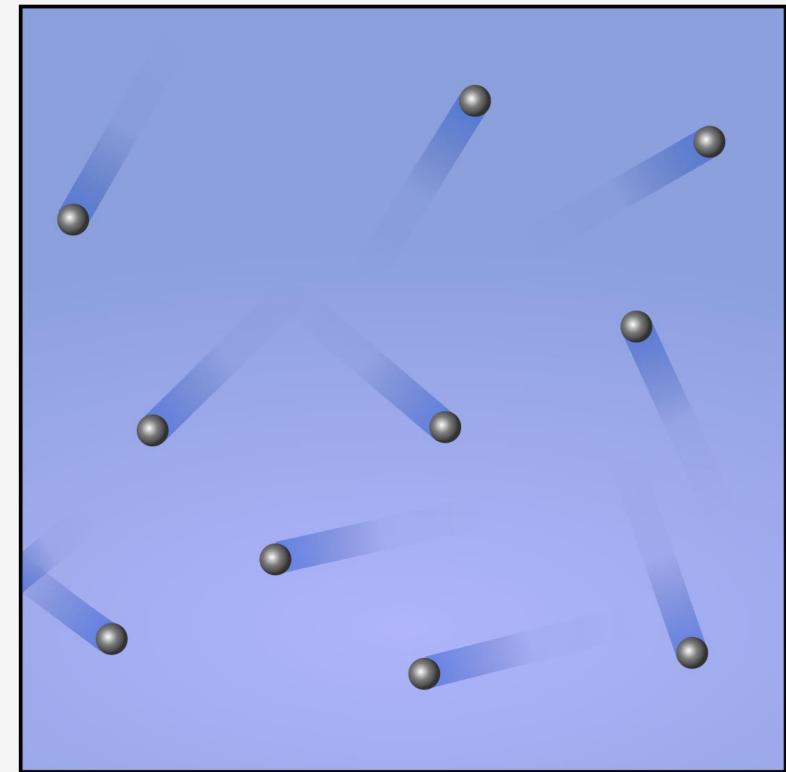
- *Massa*
- *Volume*
- *Numero di moli*

## 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

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

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

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

$$PV = P_0V_0$$

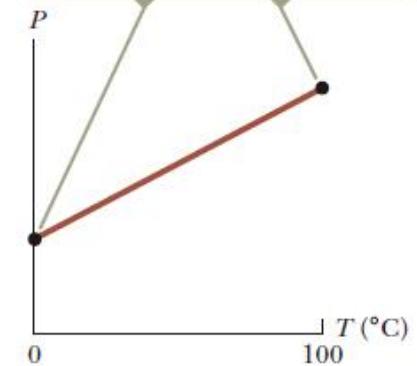
*Volume costante  
(Amontons-Volta-Gay-Lussac)*

*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  $0^{\circ}\text{C}$

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

$V_0$ : volume del gas a  $0^{\circ}\text{C}$

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

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**

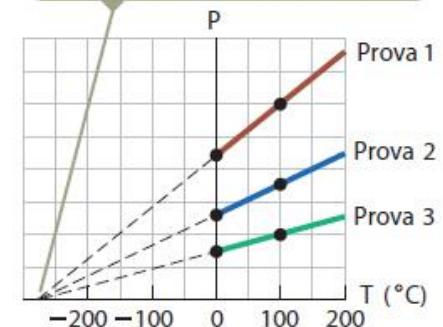
## Zero assoluto

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

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

*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  $-273.15^\circ\text{C}$ .



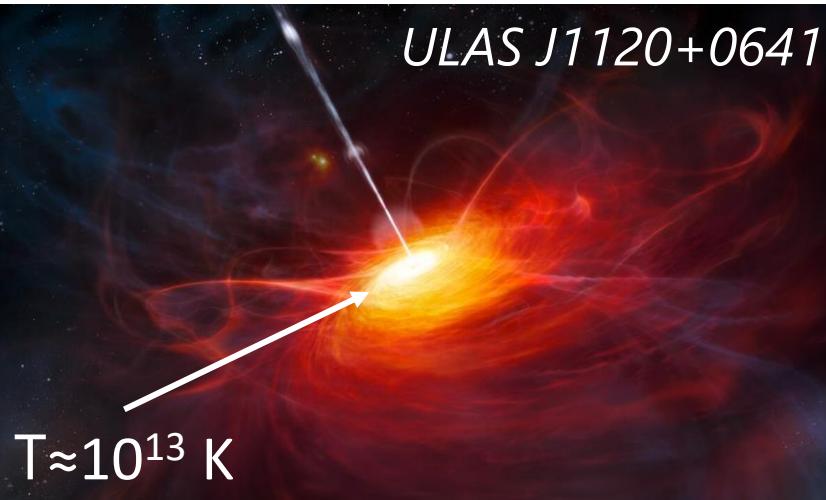
▲ Figura 14.5 Pressione in funzione della temperatura per prove sperimentali in cui i gas hanno pressioni differenti in un termometro a gas a volume costante.



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).

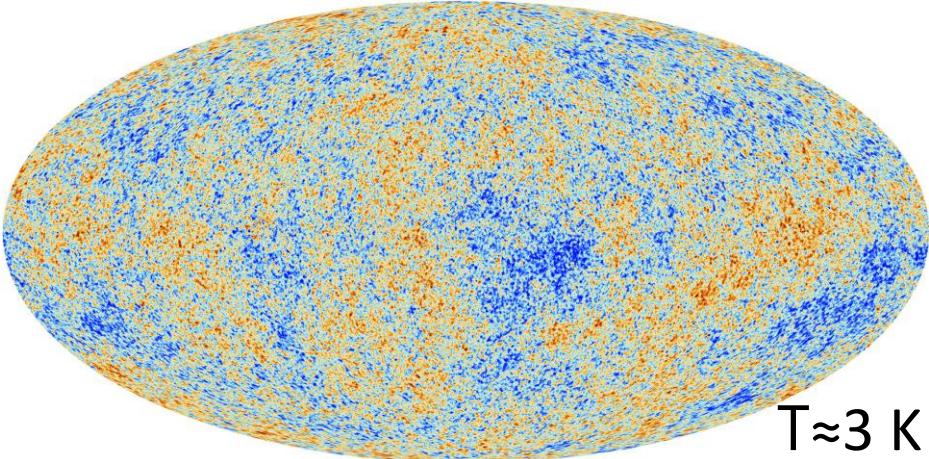
*ULAS J1120+0641*



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

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

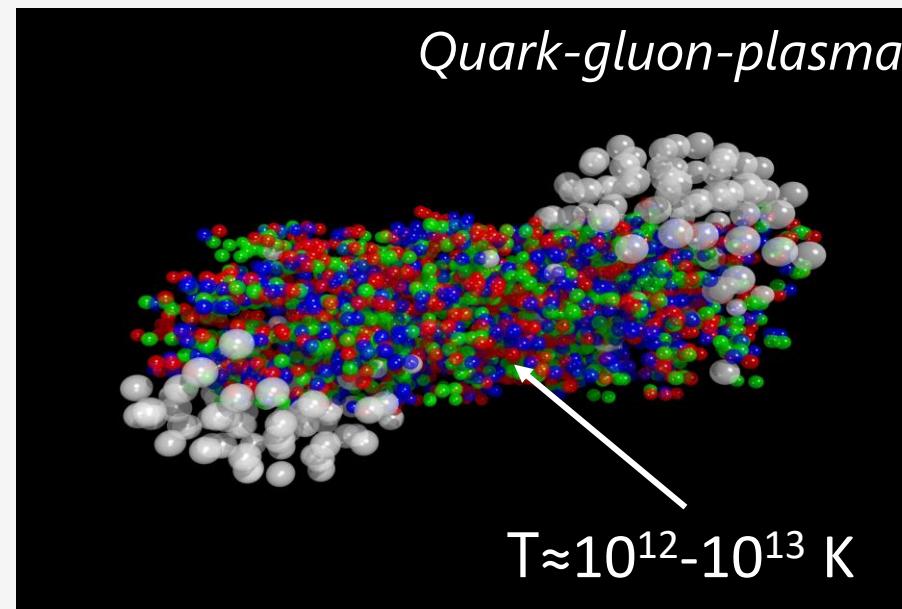
*Cosmic Microwave Background*



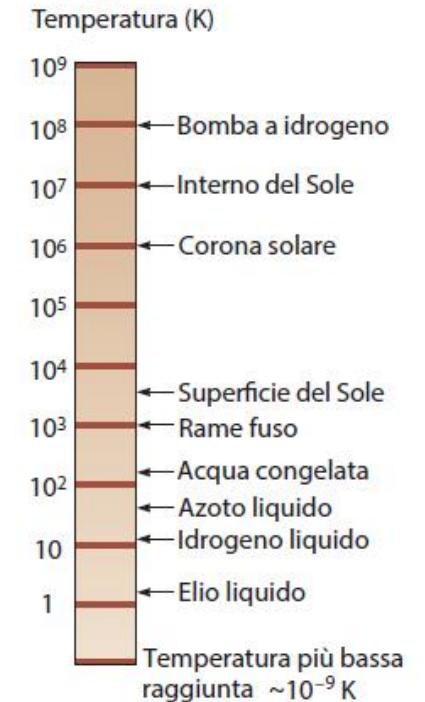
$T \approx 3 \text{ K}$

[https://www.esa.int/Space\\_in\\_Member\\_States/Italy/Planck\\_rivela\\_un\\_Universo\\_quasi\\_perfetto](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

---

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

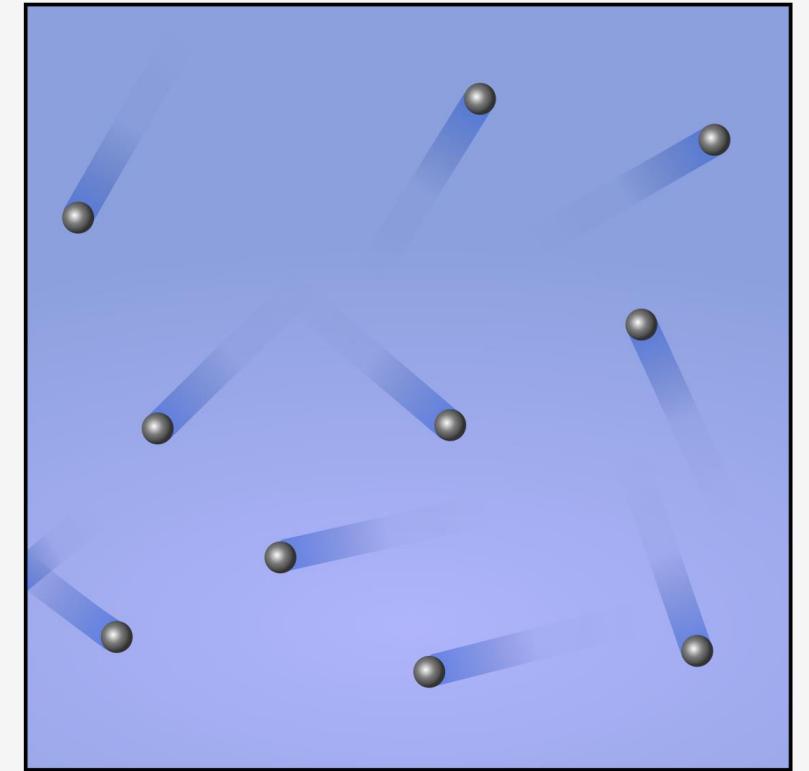
Numero di moli

Numero totale di atomi nel recipiente

Numero di  
Avogadro =  $6.022 \times 10^{23}$

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<sup>(\*)</sup>*

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

*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

---

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

$$PV = nRT$$

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

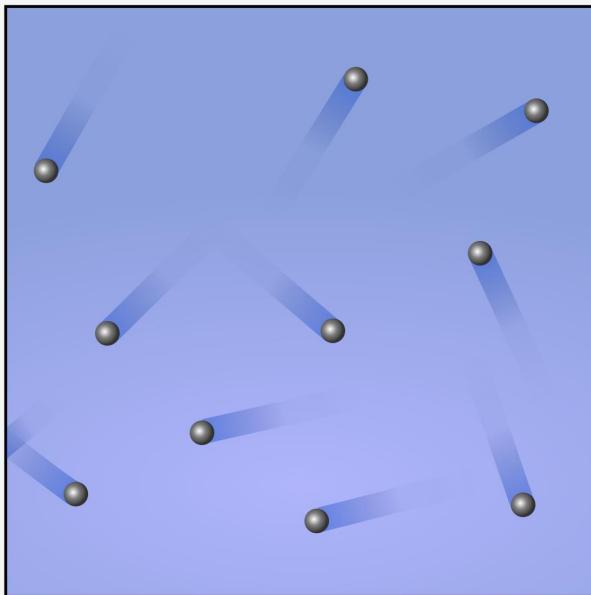
*Relazione tra temperatura ed energia cinetica media*

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  $mol^{-1}K^{-1}$ )

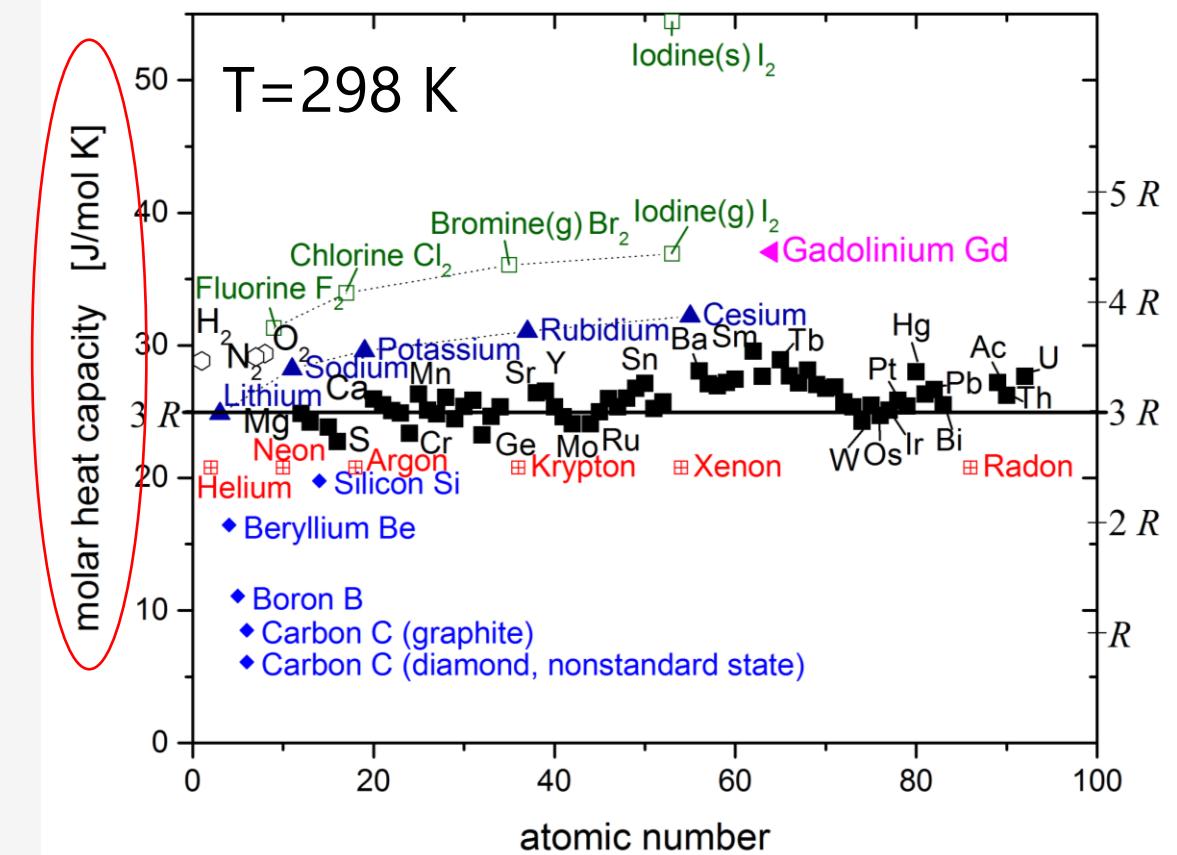
Calore necessario per innalzare la temperatura di 1 mole di 1 grado Kelvin

## Calore specifico e calore molare per i solidi

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

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

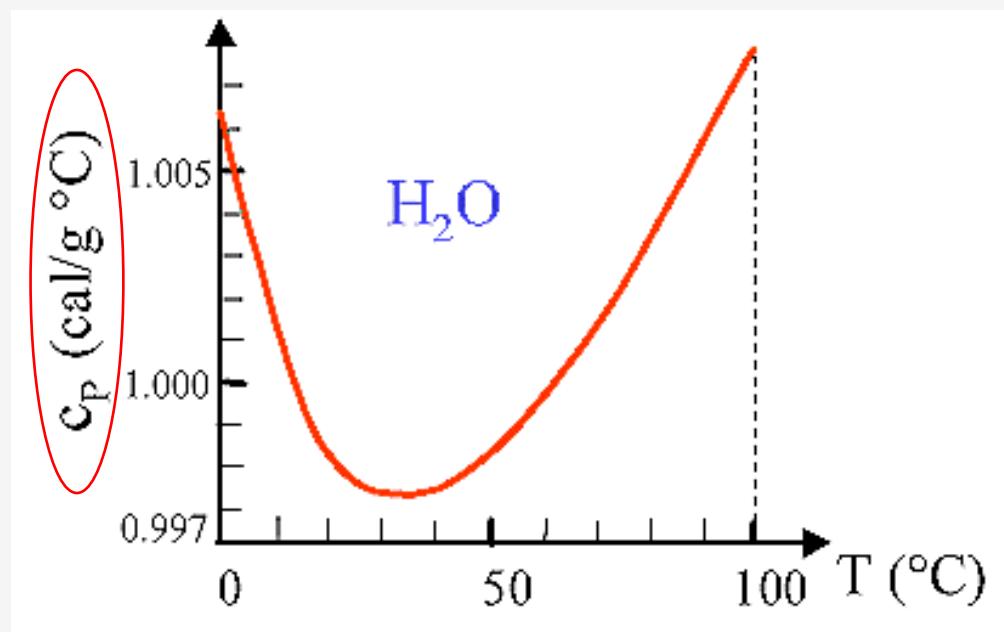
Con buona approssimazione,  
 $C$  indipendente dal solido.



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

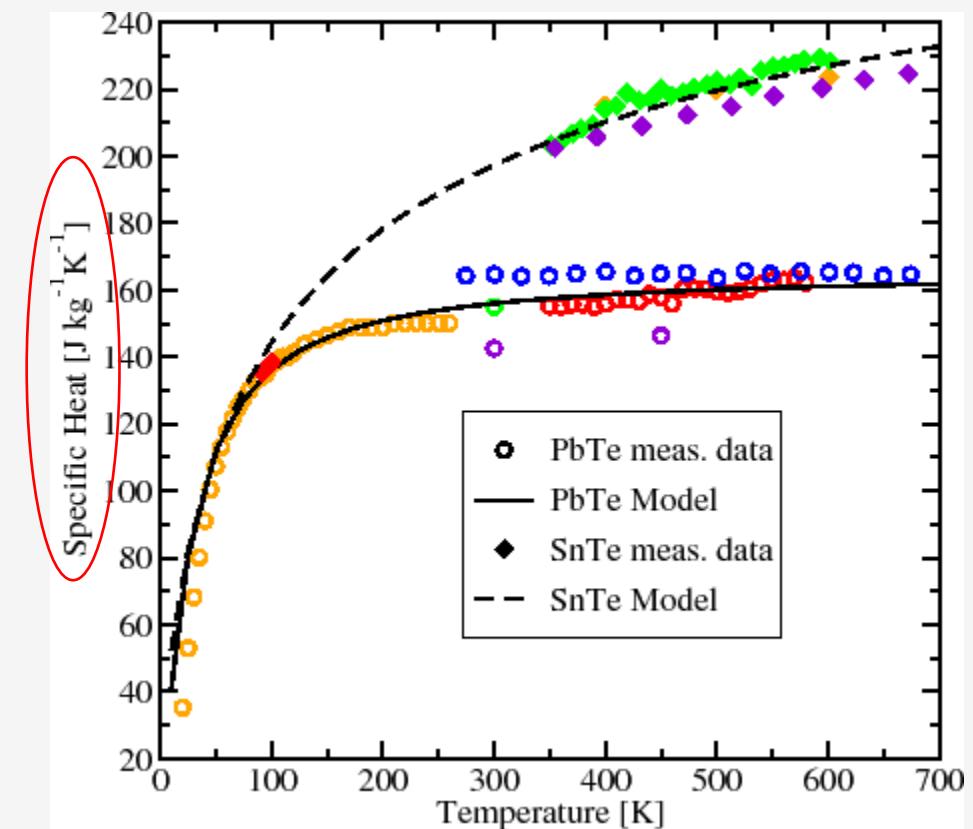
## Calore specifico e calore molare per i solidi

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



[https://www.science.unitn.it/~fisica1/fisica1/appunti/termo/cap\\_3/cap\\_3\\_2\\_1.htm](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

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

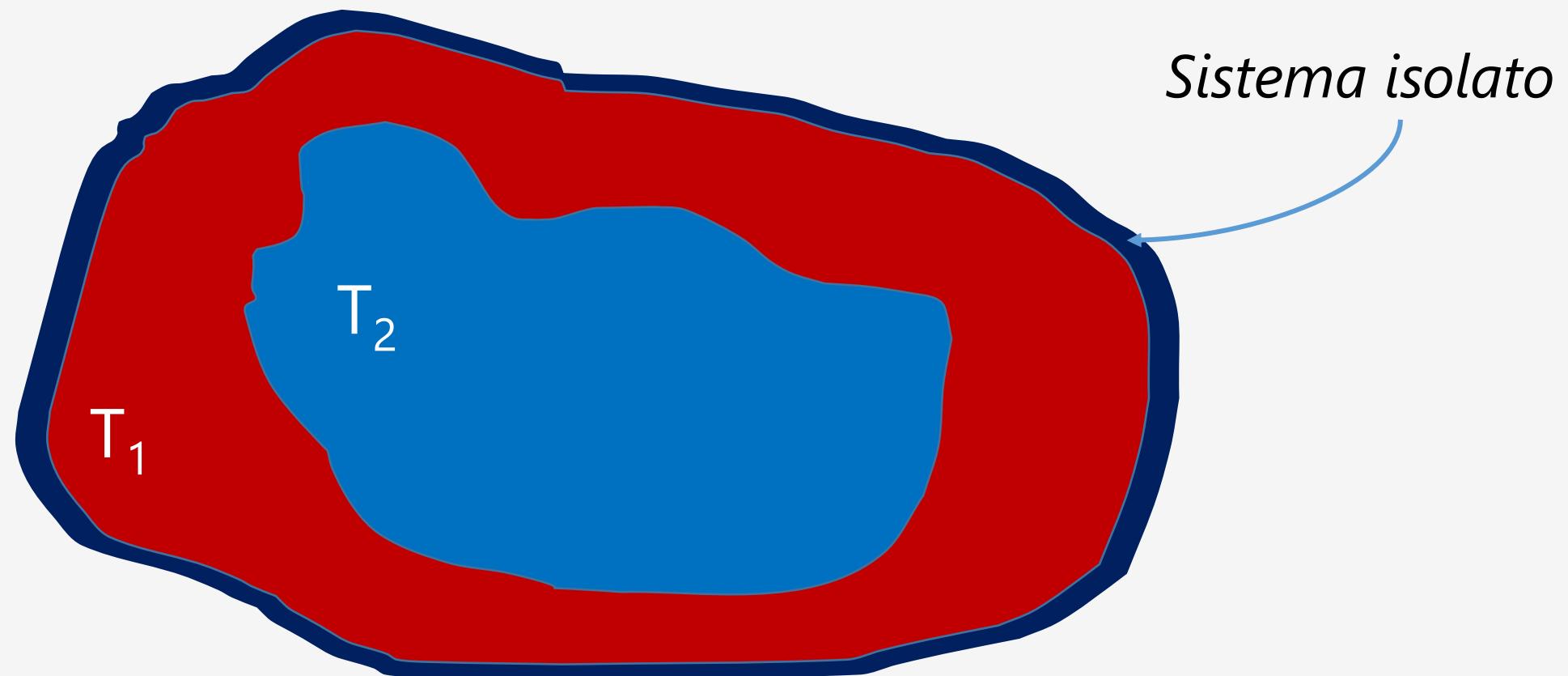
$$Q = mc(T_2 - T_1) = nC(T_2 - T_1)$$

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

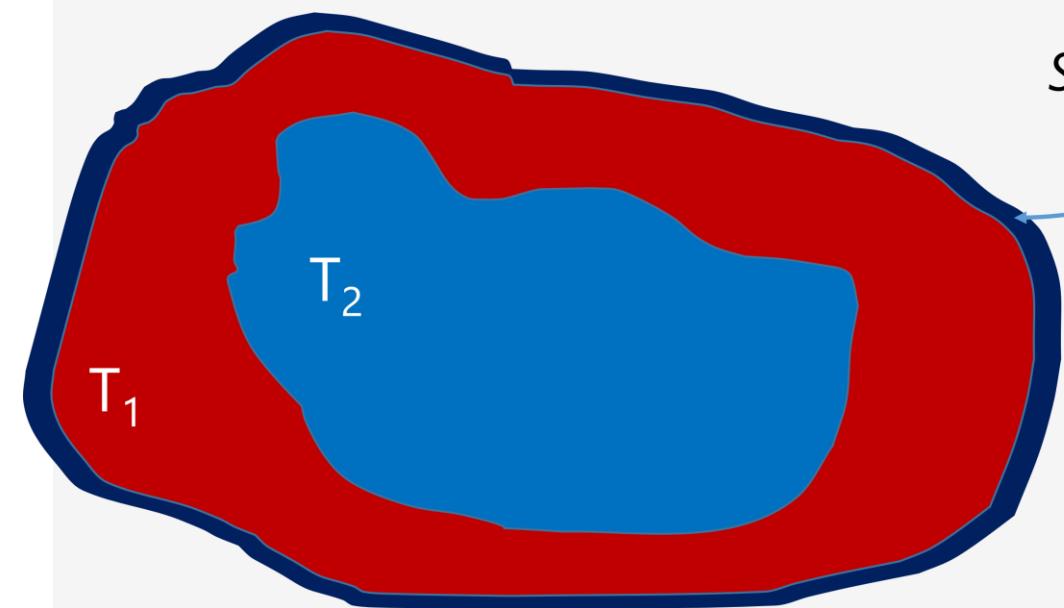
## Applicazione: equilibrio termico tra due solidi

---

$t=0: T_1 > T_2$



## Applicazione: equilibrio termico tra due solidi



*Sistema isolato*

$$Q_1 = -Q_2$$

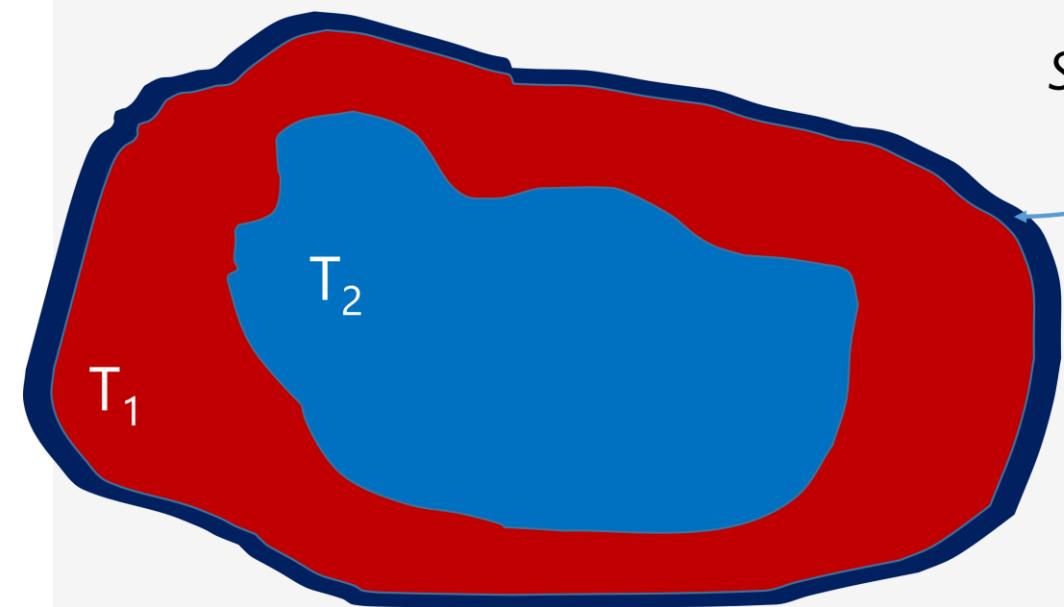
$$Q_1 = m_1 c_1 (T_{\text{eq}} - T_1)$$

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

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

*Temperatura di  
equilibrio*

## Applicazione: equilibrio termico tra due solidi



*Sistema isolato*

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

*Temperatura di equilibrio*

Caso limite

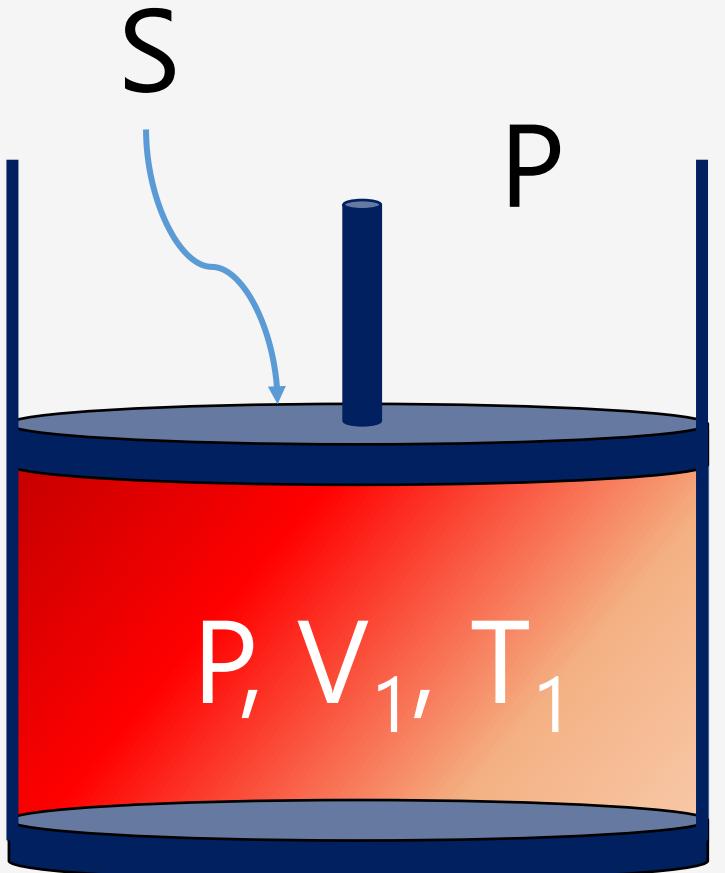
$$m_1 c_1 \gg m_2 c_2$$

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

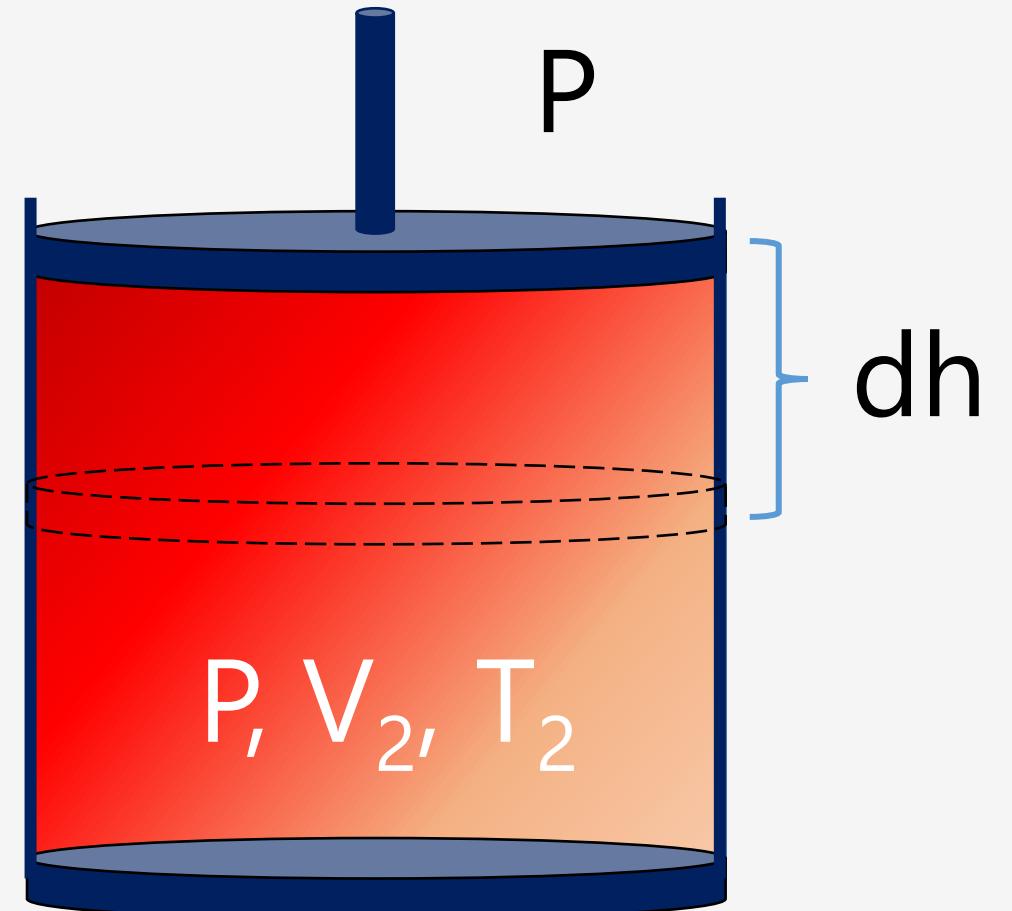
$$Q_2 \approx m_2 c_2 (T_1 - T_2)$$

*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*



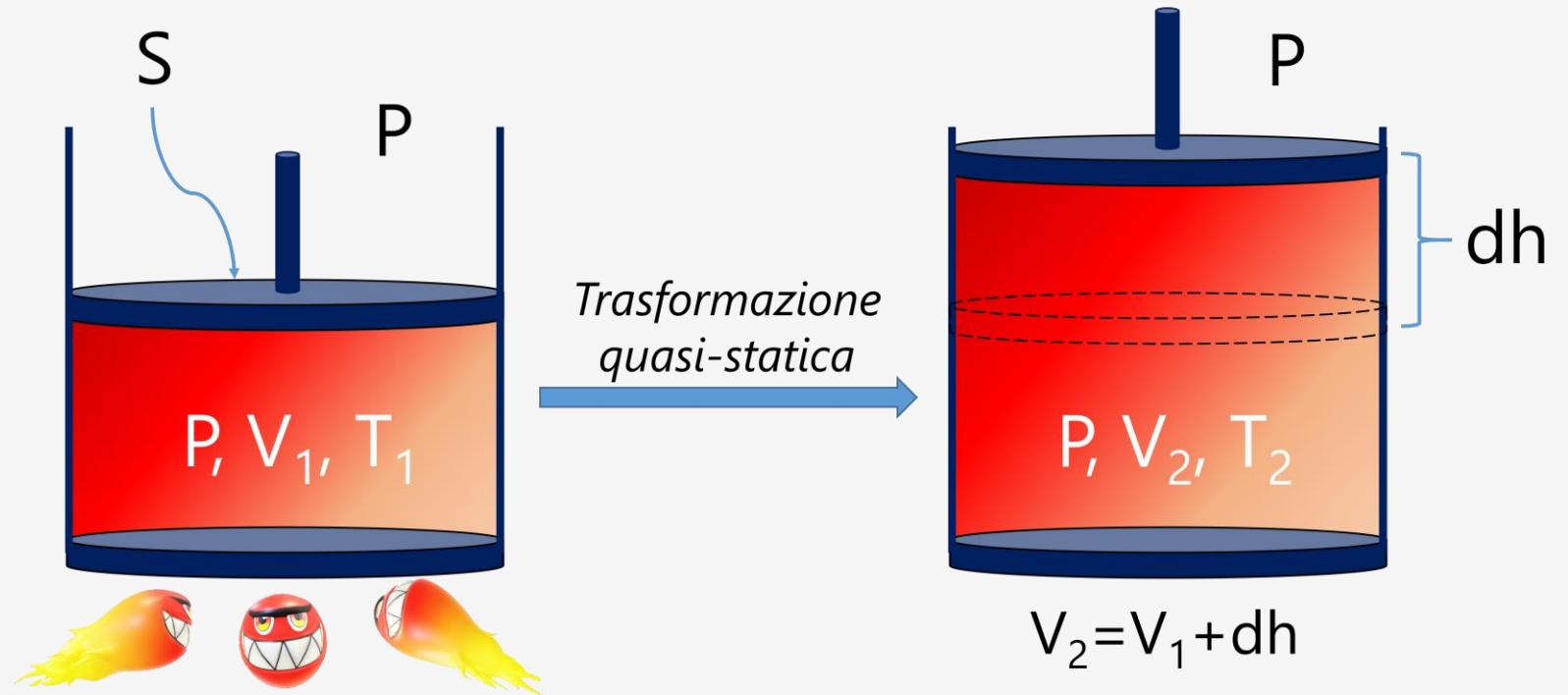
$$V_2 = V_1 + dh$$



## Lavoro in una trasformazione termodinamica

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

*Forza*  
*Spostamento*



$$Sdh = dV$$

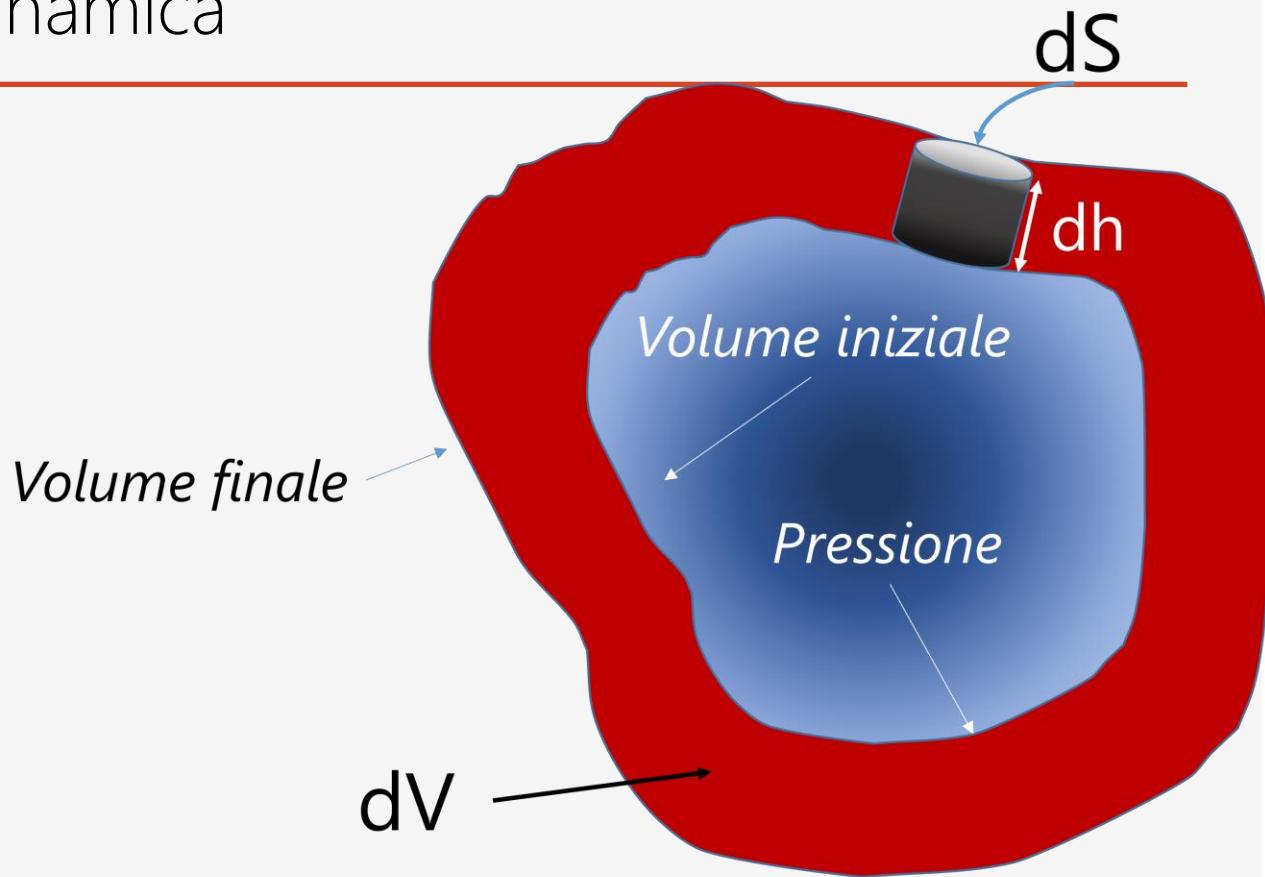
$$\delta L = PdV$$

Lavoro di espansione

# Lavoro in una trasformazione termodinamica

## Lavoro di espansione

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



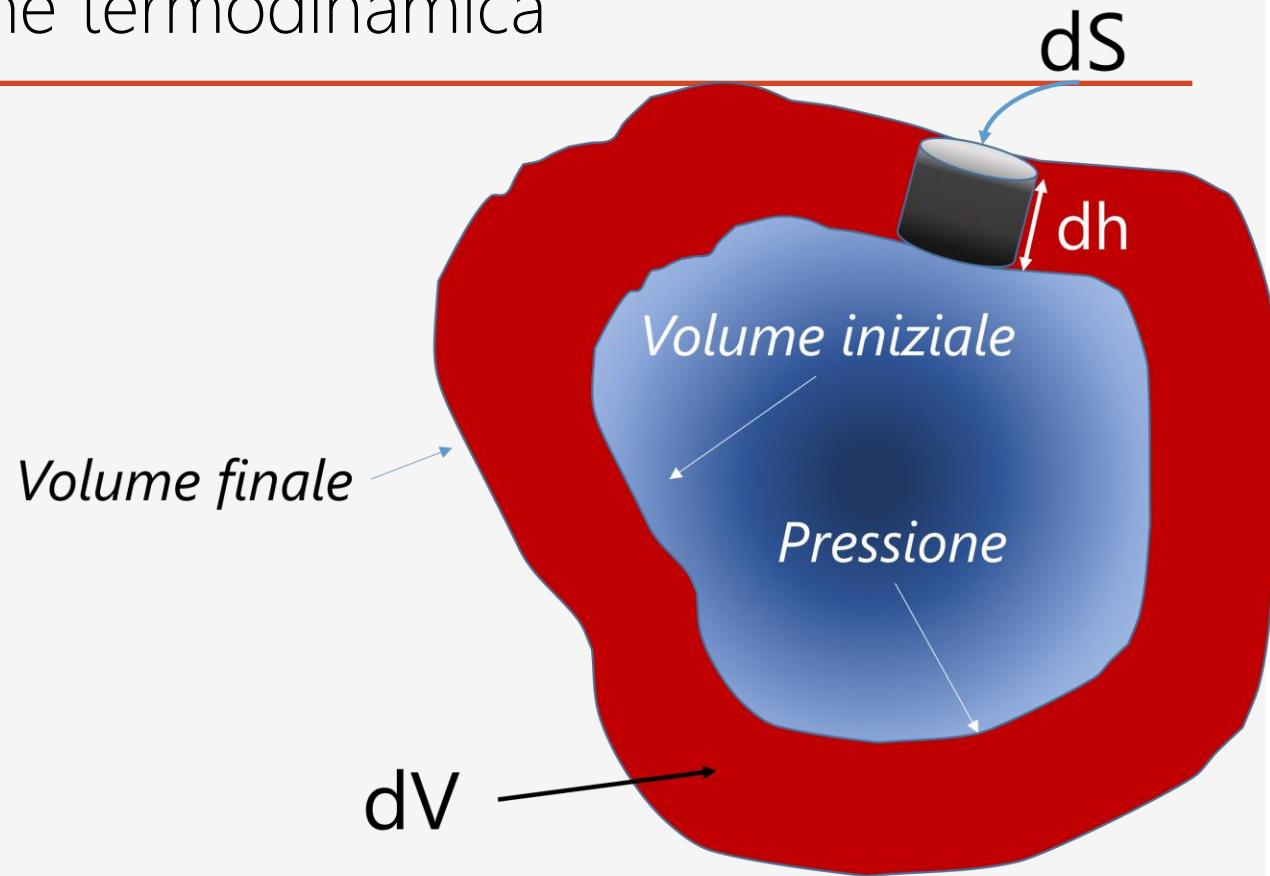
Per una trasformazione che coinvolge una variazione di volume di un sistema termodinamico abbiamo

$$\delta L = PdV$$

# Segno del lavoro in una trasformazione termodinamica

## Lavoro di espansione

$$\delta L = P dV$$



## Segno del lavoro

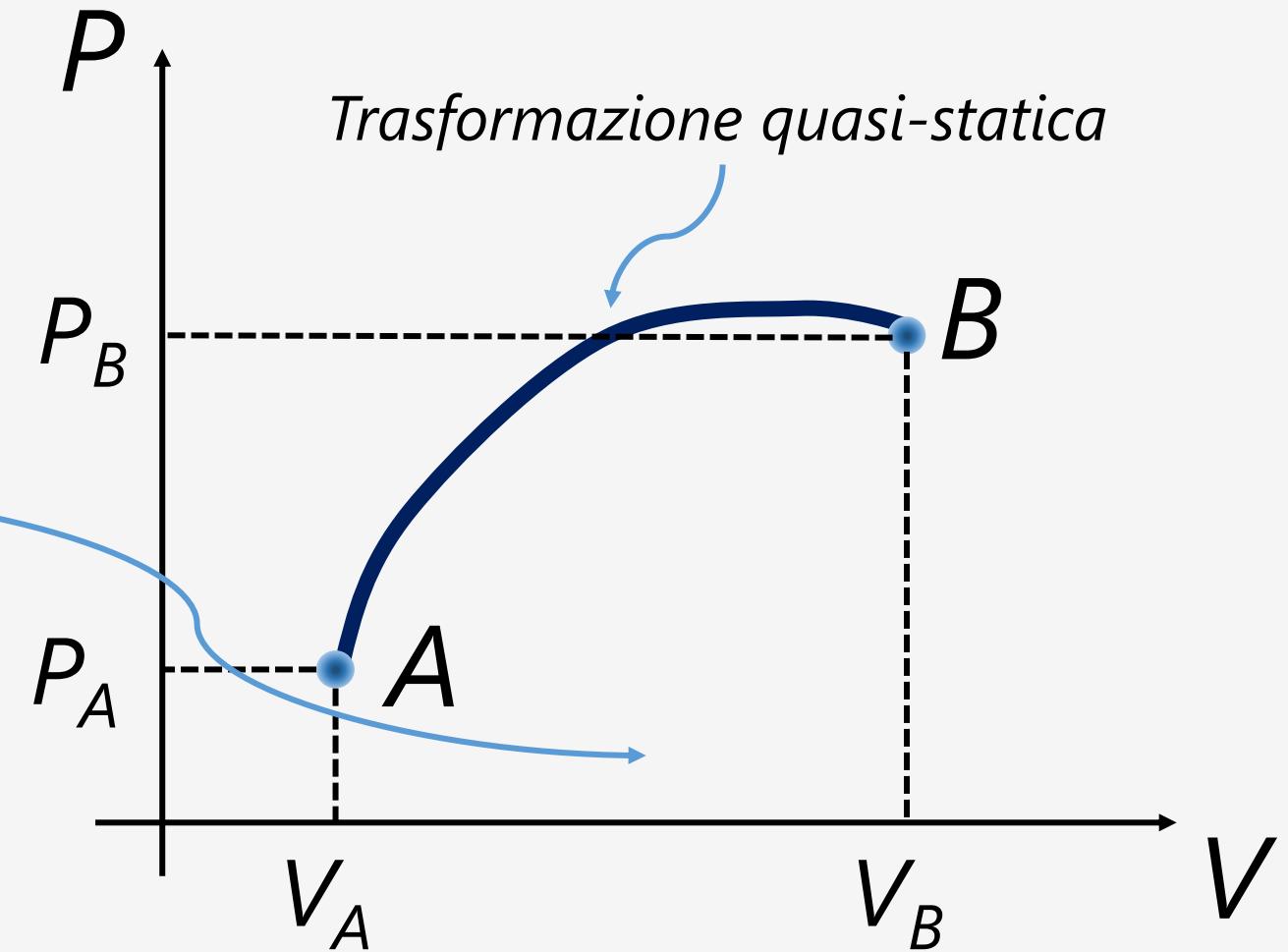
Come in Meccanica, il lavoro è positivo se la forza che il sistema esercita sull'ambiente esterno sposta il suo punto di applicazione concordemente al suo verso.

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*

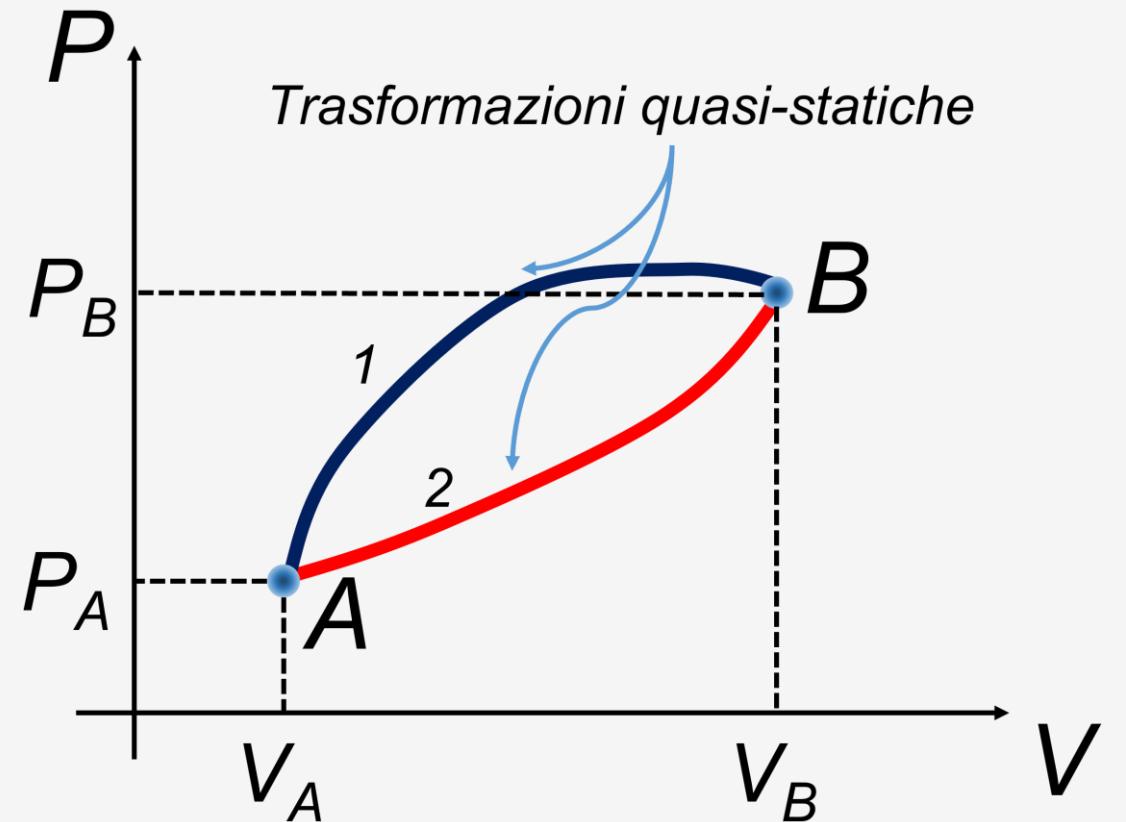


## Rappresentazione grafica delle trasformazioni e del lavoro

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

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

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

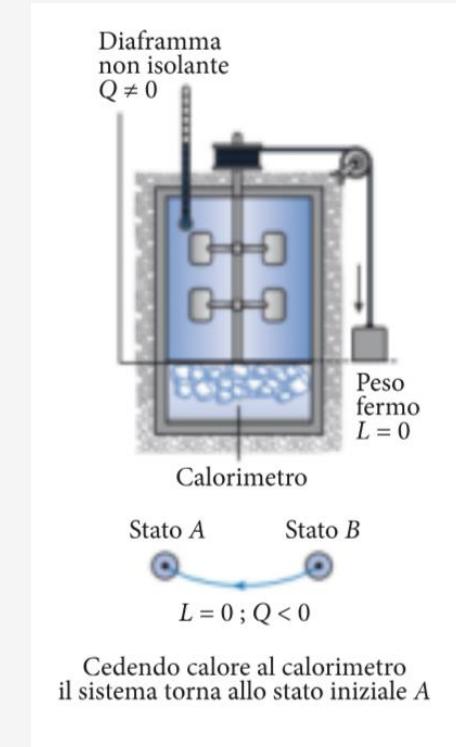
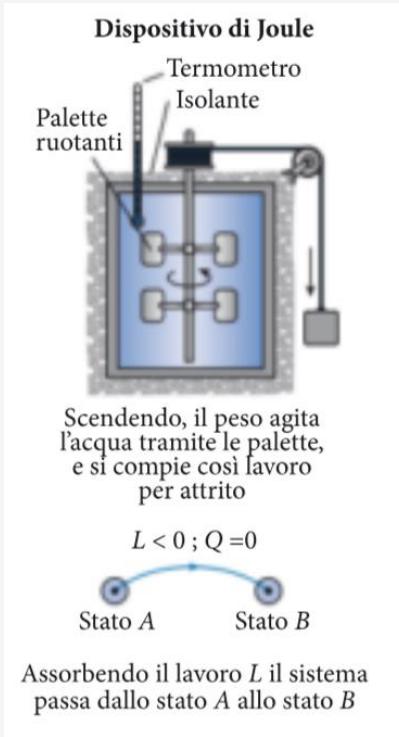


*Il lavoro di un sistema termodinamico dipende dalla trasformazione seguita.*

# Primo Principio della Termodinamica ed Energia Interna

# Equivalente meccanico della caloria

*Trasformazione ciclica (esperienza di Joule, 1849):*

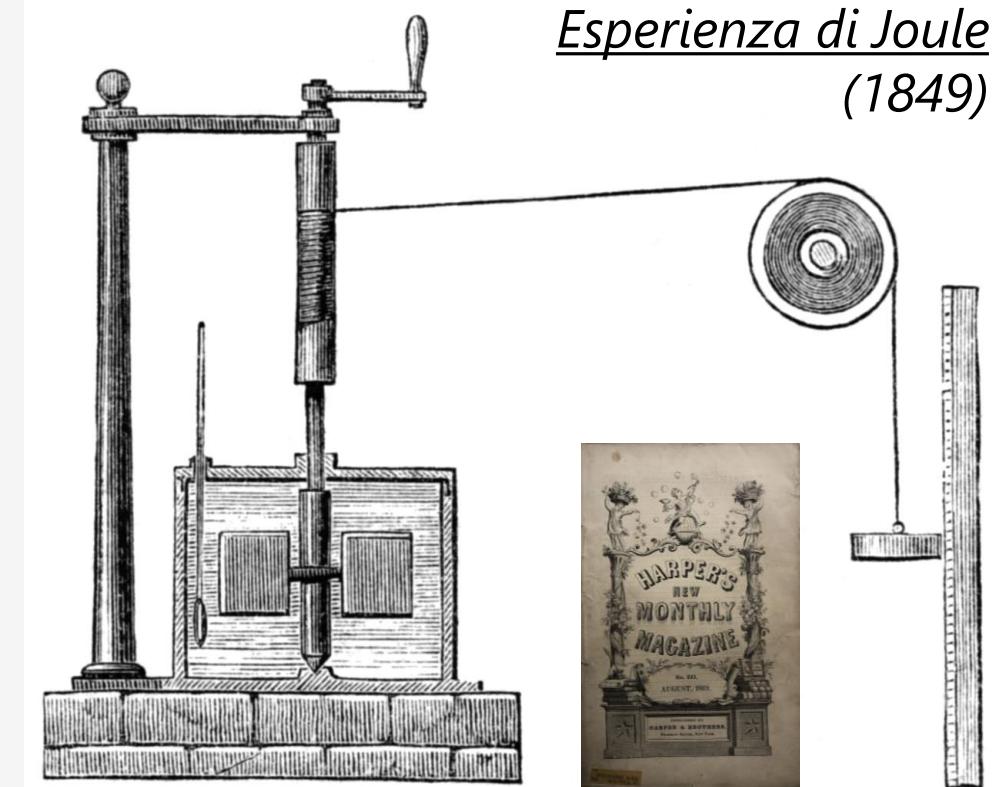


## Equivalente meccanico della caloria

In ogni trasformazione ciclica:

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

Equivalent meccanico  
della caloria



Esperienza di Joule  
(1849)



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:*

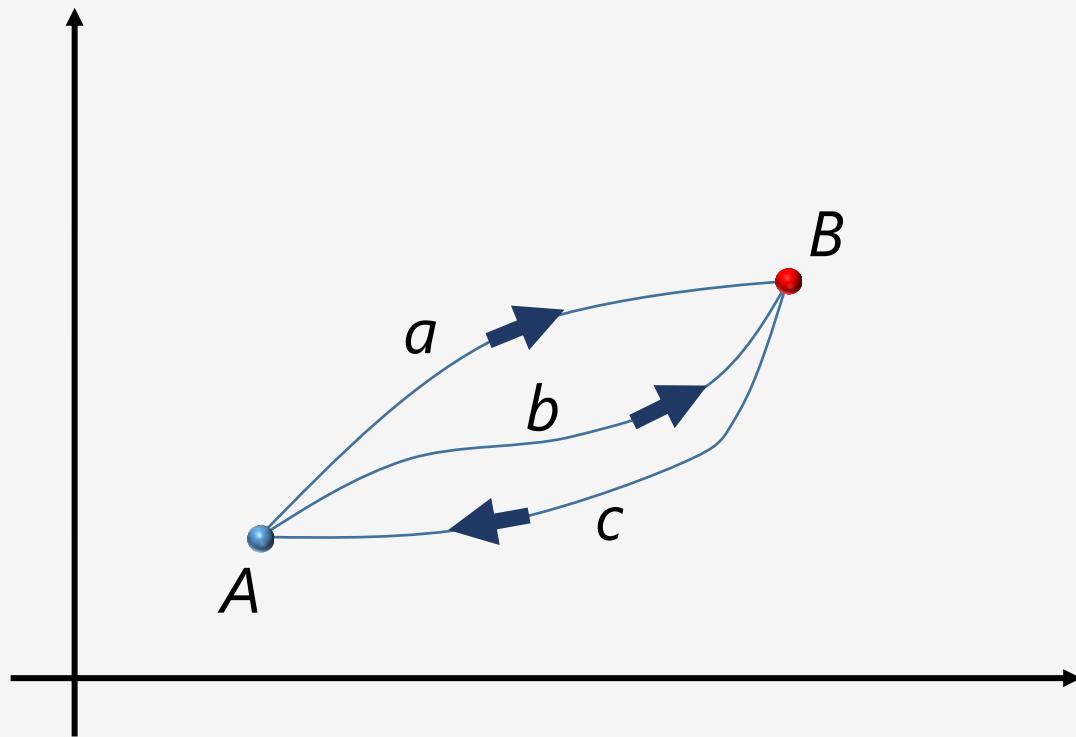
$$\frac{L}{Q} = 1$$



$$Q - L = 0$$

*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  $a+c$

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

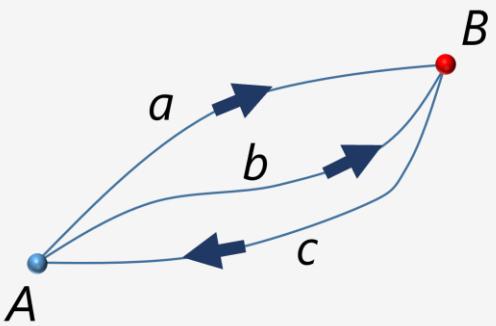
Trasformazione ciclica  $b+c$

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

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

## Primo Principio della Termodinamica

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



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

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

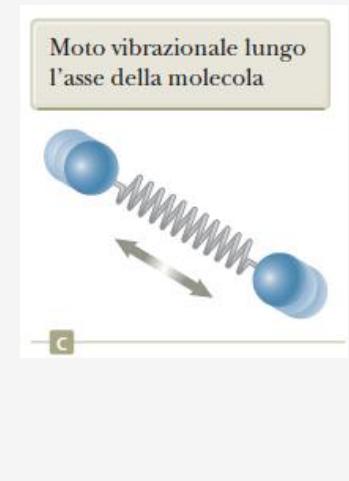
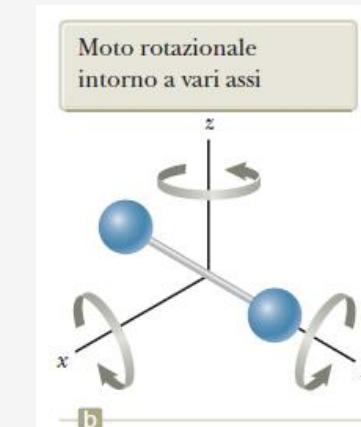
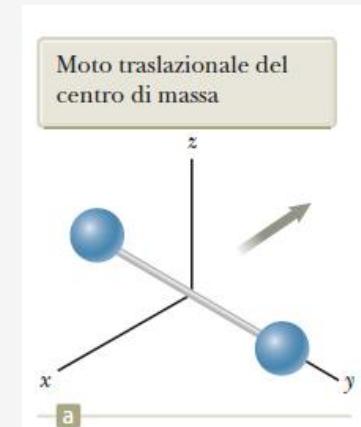
$U=U(P,V,T)$ : energia interna del sistema

# Primo Principio della Termodinamica

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

$U=U(P,V,T)$ : 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  $\Delta U$  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  $\Delta U=0$ .

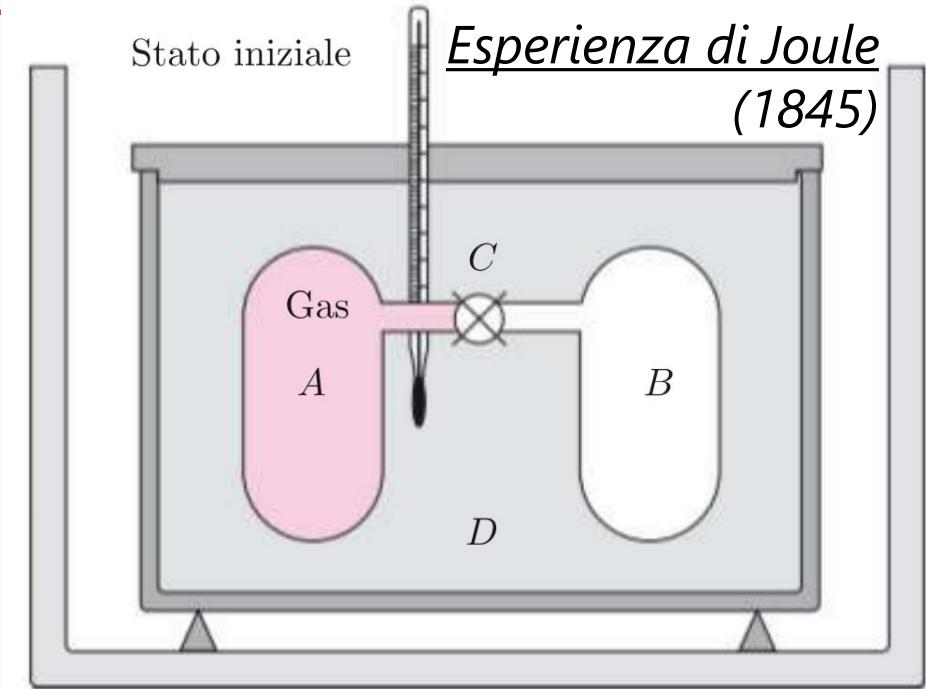
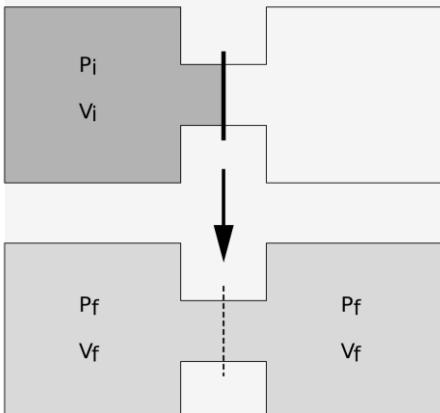


Figura 12.3

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

Sperimentalmente si trova  $\Delta T=0$ .

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

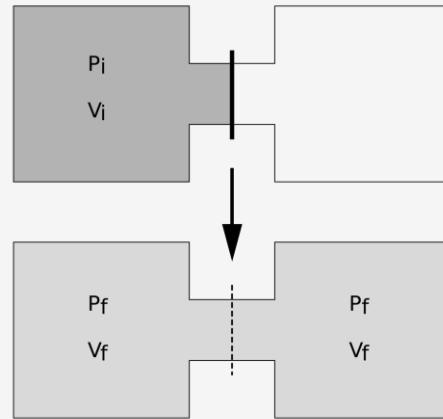
Energia interna di un gas perfetto

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  $P$ .*

$$U = U(T)$$

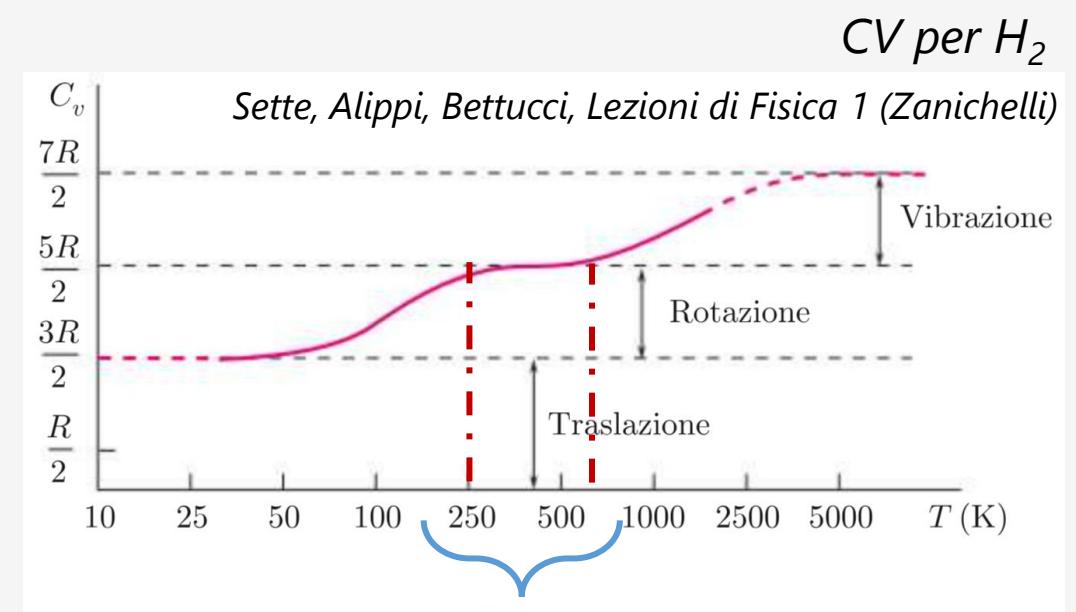
## Gas perfetti: calore molare a volume costante

$$\delta Q = PdV + dU$$

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.

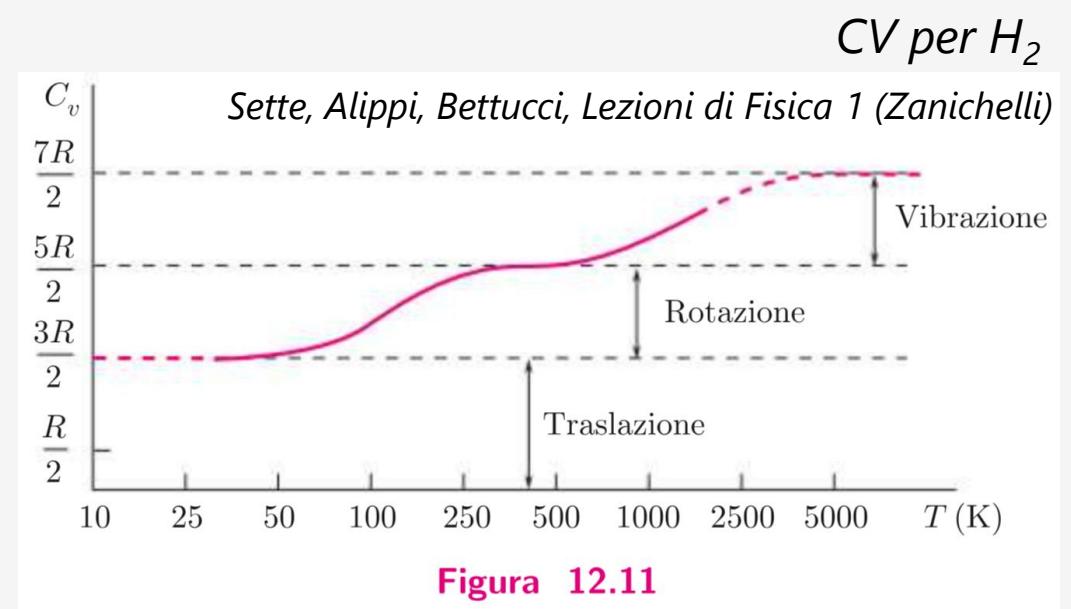
## Gas perfetti: calore molare a volume costante

$$\delta Q = PdV + dU$$

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

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

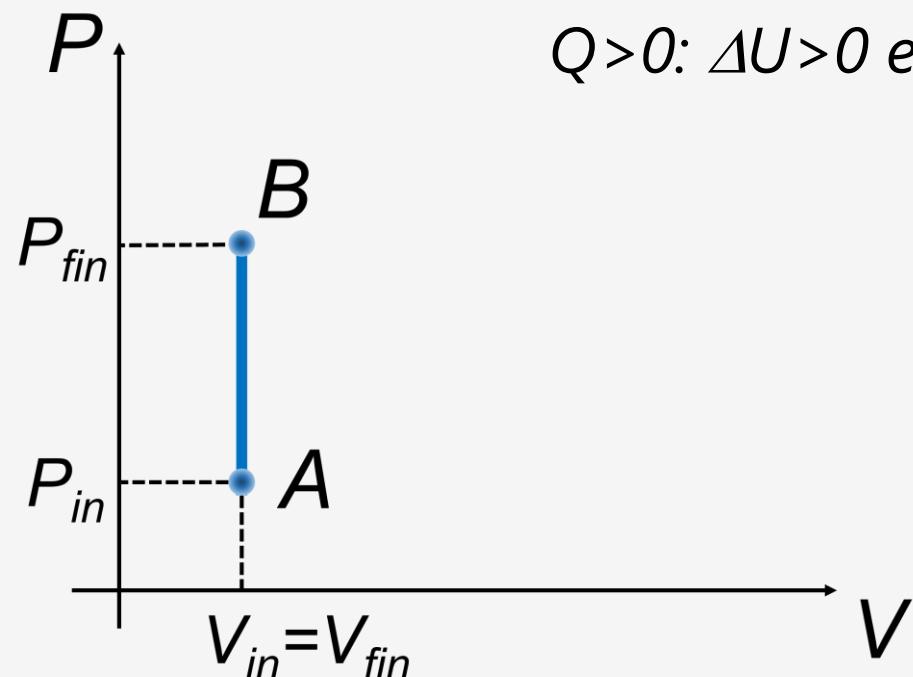
$$C_P = C_V + R$$

## 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.*

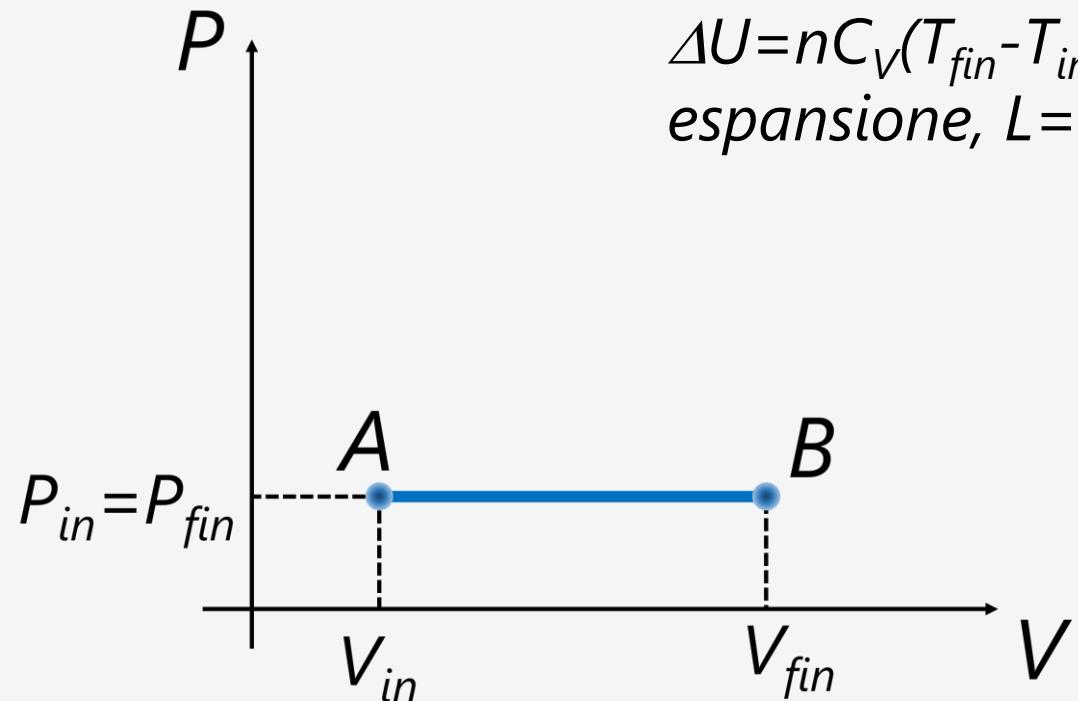


## Gas perfetti: trasformazione isobara

### 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,  $L = nR(T_{fin} - T_{in})$ .*

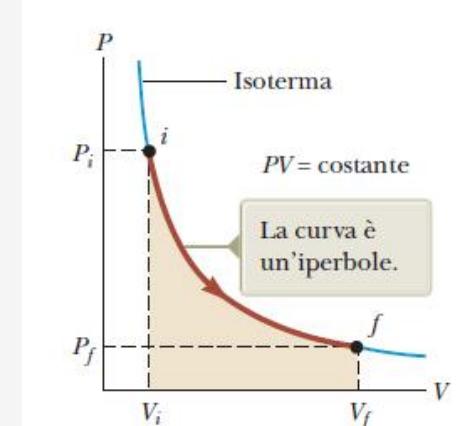


# Gas perfetti: trasformazione isoterma

## 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.

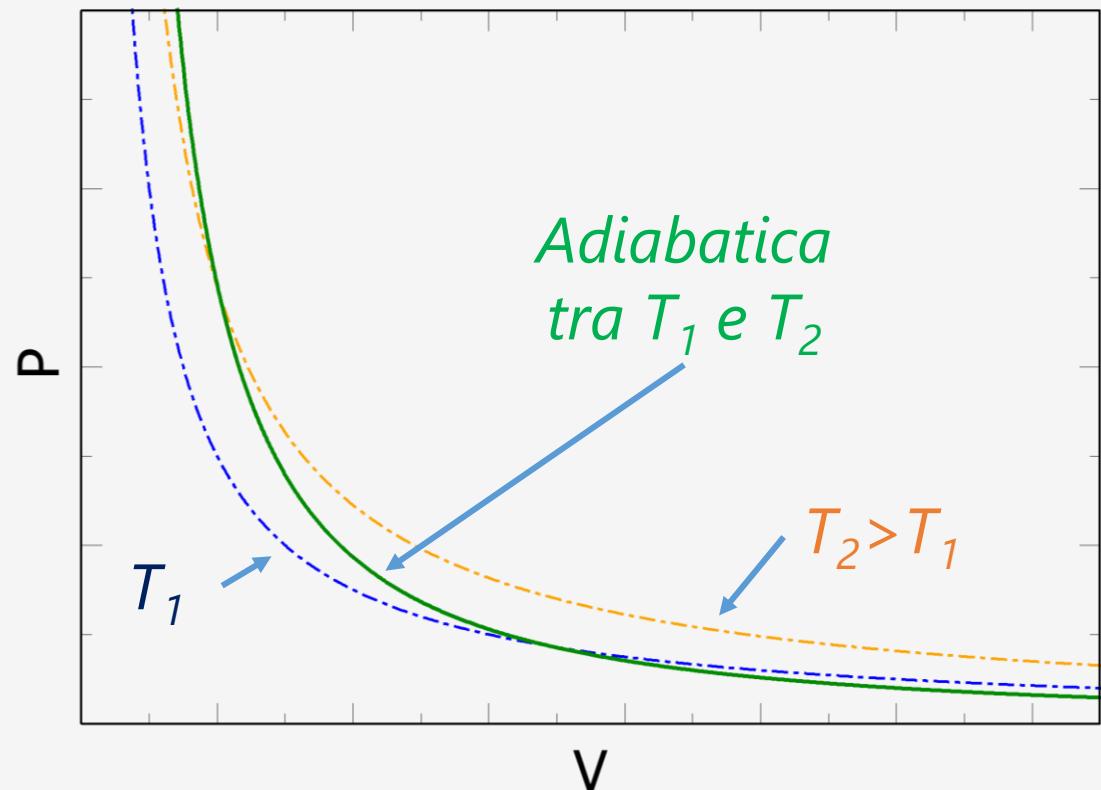
(\*) Basta osservare che  $P = nRT/V$  e che  $\delta L = PdV$ .

## 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  $Q=L$ .*

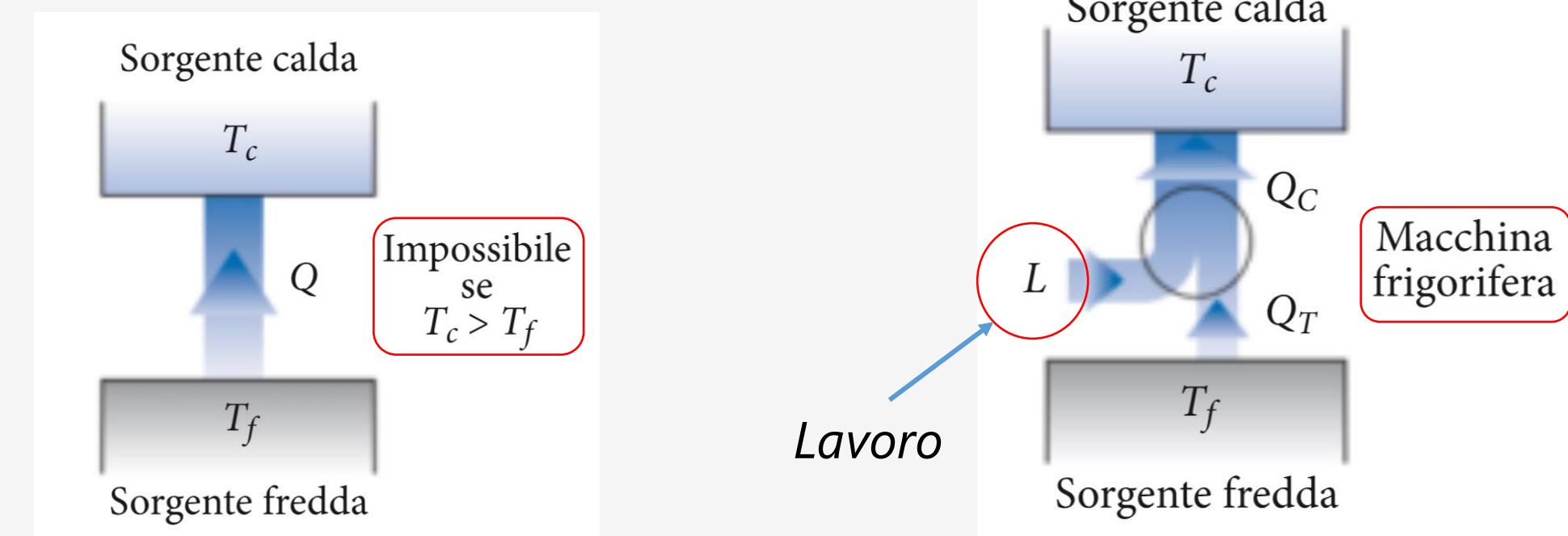
*Il Primo Principio della Termodinamica non pone limiti alla conversione di calore in lavoro e viceversa.*

*In natura questa simmetria non si verifica.*

# Secondo Principio della Termodinamica

Enunciato di Clausius (Clausius, 1850)

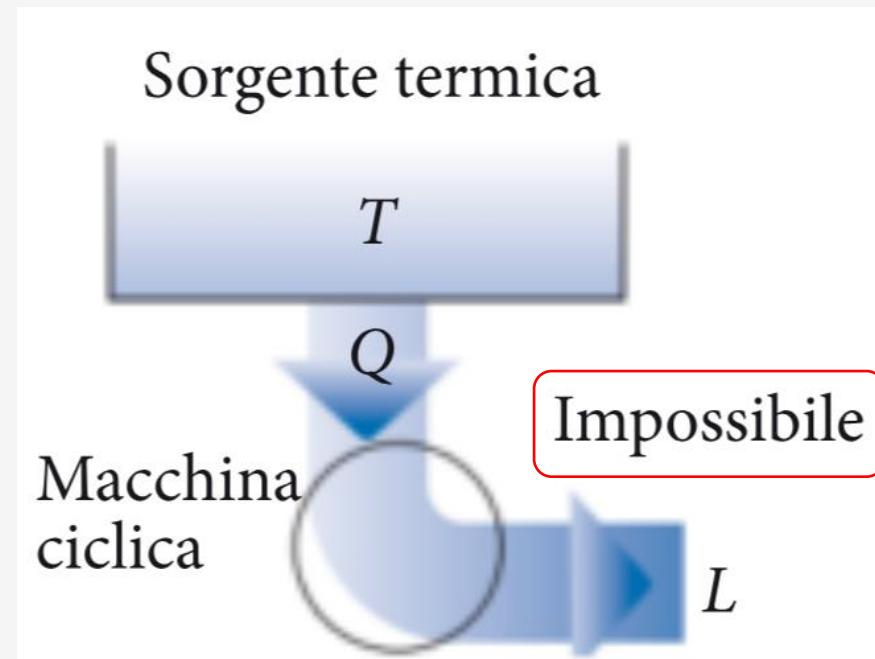
*La realizzazione di una trasformazione termodinamica il cui unico risultato sia quello di trasferire calore da un sistema a temperatura inferiore a uno con temperatura superiore è impossibile.*



## Secondo Principio della Termodinamica

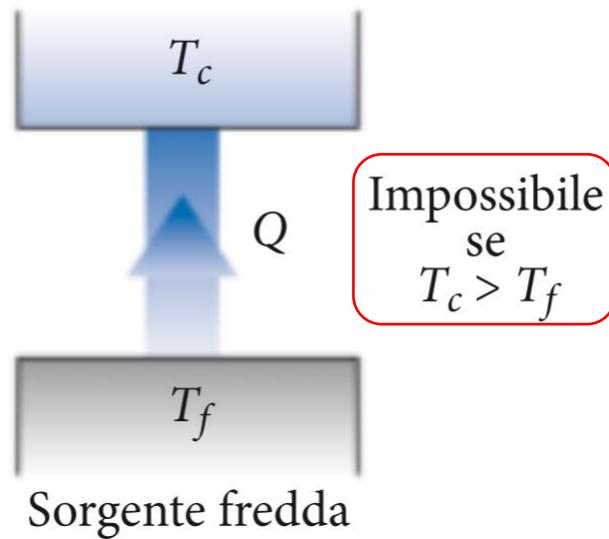
Enunciato di Kelvin-Planck (Lord Kelvin, 1851; Planck, circa 1900)

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

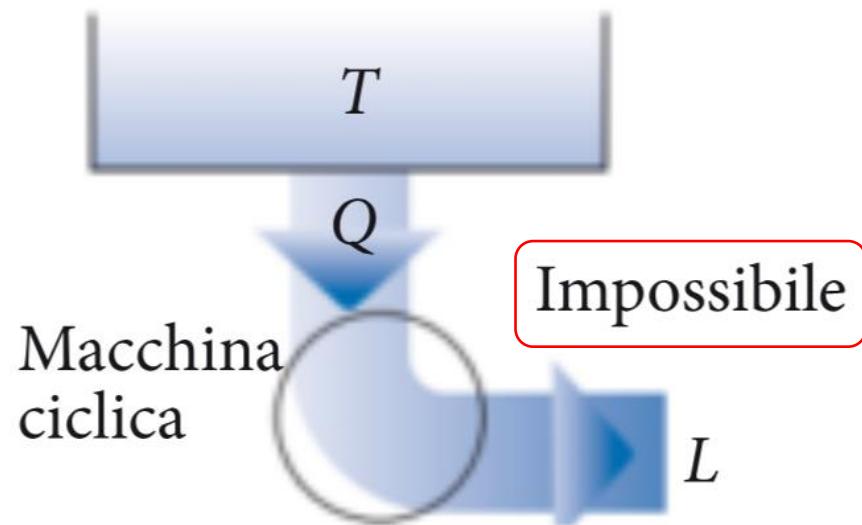


## Secondo Principio della Termodinamica

Sorgente calda Clausius



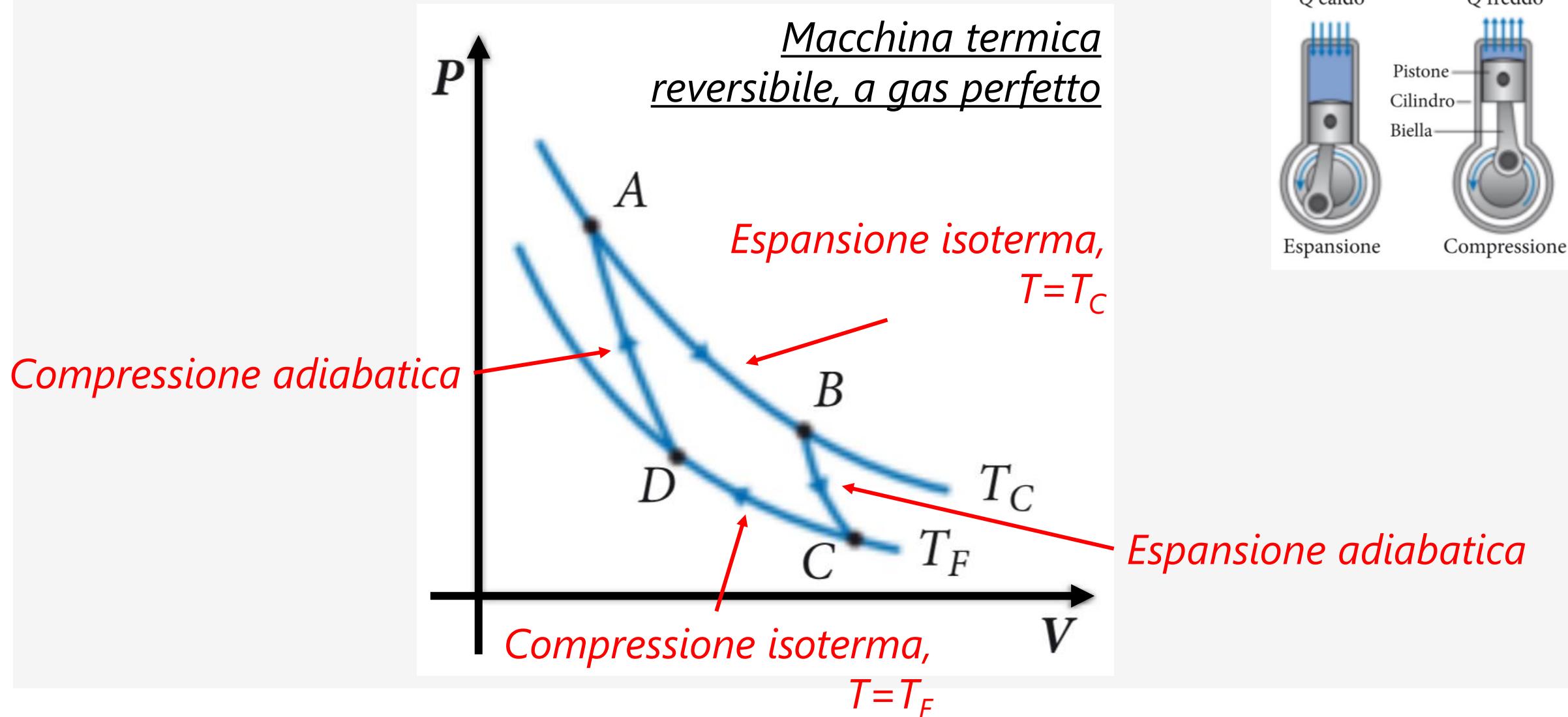
Sorgente termica Kelvin



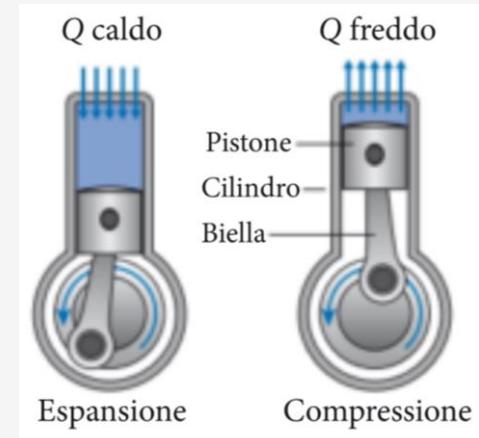
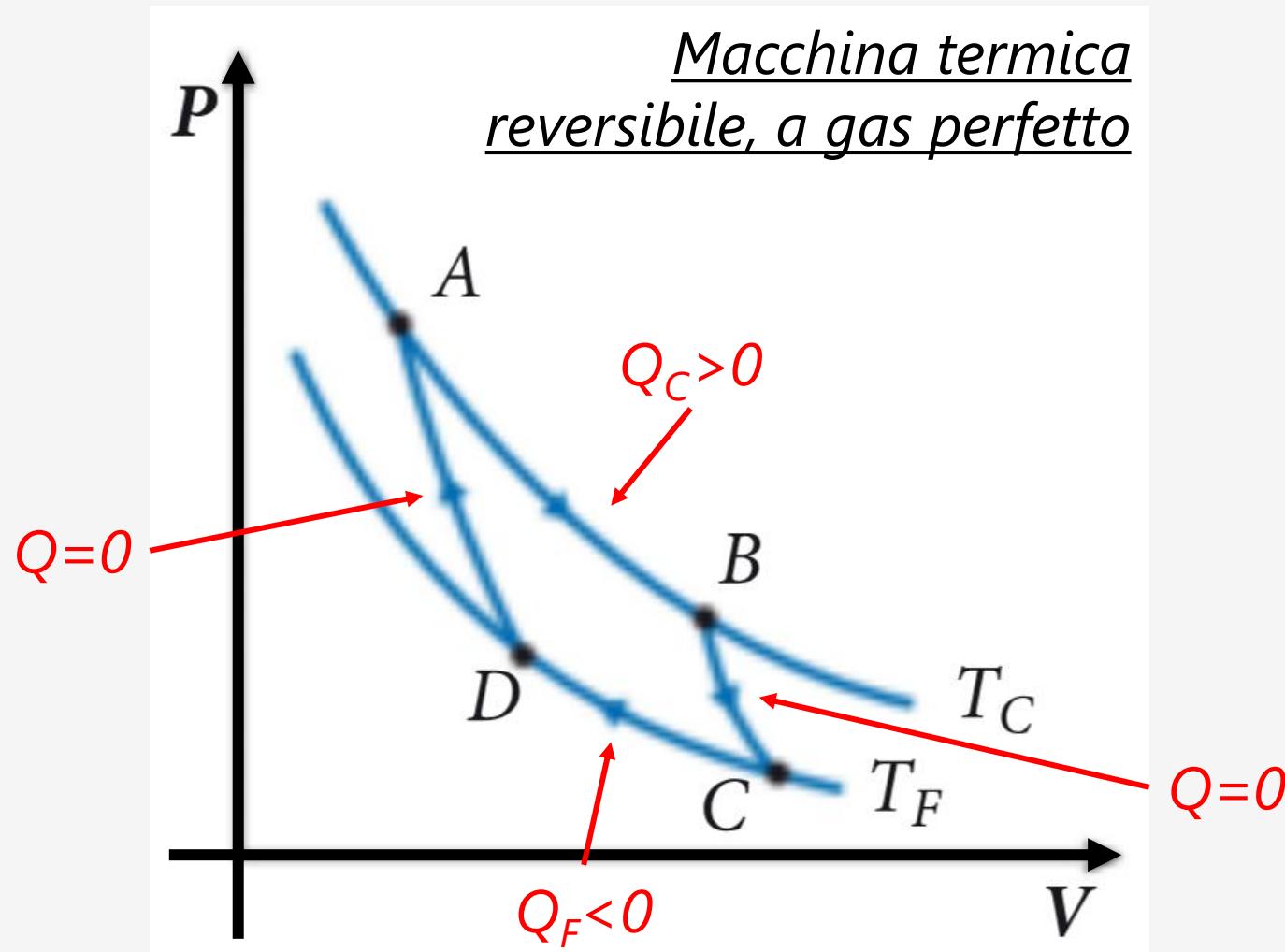
I due enunciati sono equivalenti(\*).

(\*)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:

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

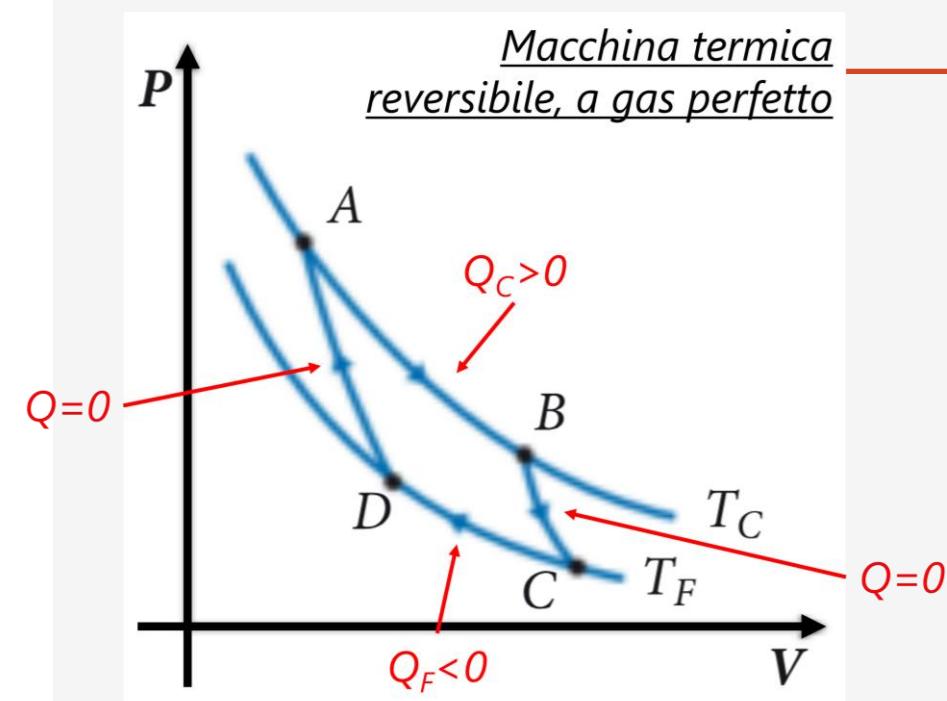
Lavoro compiuto  
dalla macchina

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.*

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

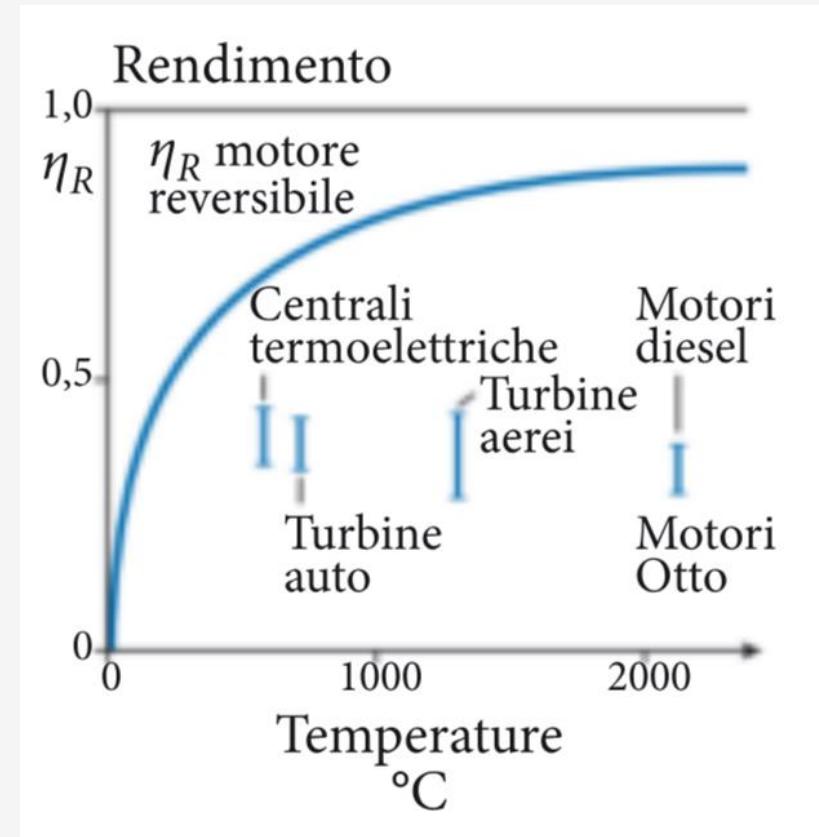
*Rendimento della  
macchina termica*

*Rendimento della  
macchina di Carnot*

## Una conseguenza del Secondo Principio: Teorema di Carnot

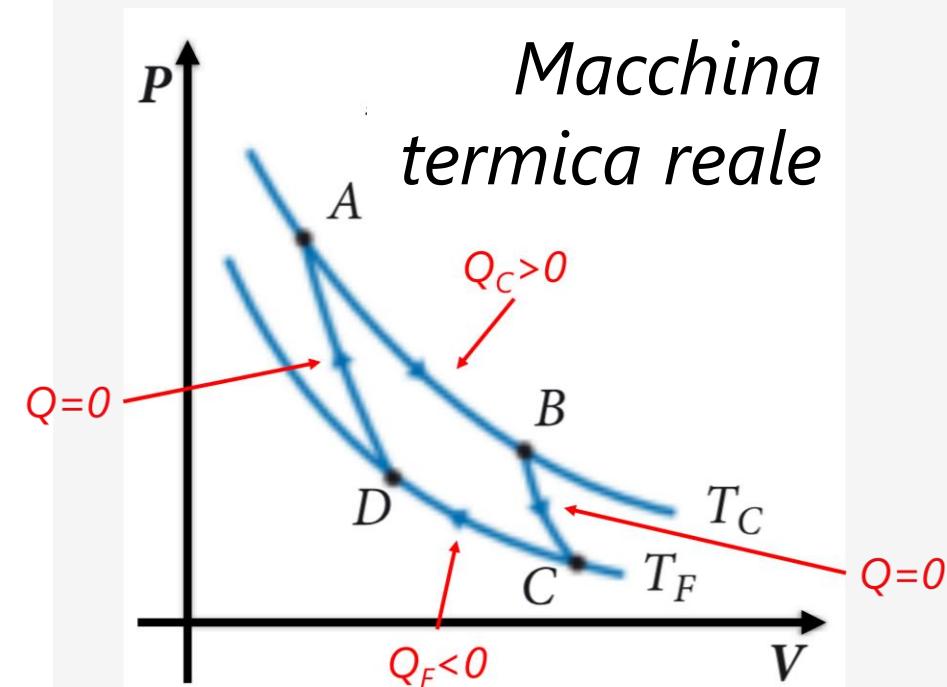
*Il teorema di Carnot pone un limite superiore al rendimento di una macchina termica reale:*

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



## Una conseguenza del Secondo Principio: Teorema di Carnot

*Il teorema di Carnot implica una diseguaglianza fondamentale:*



ovvero

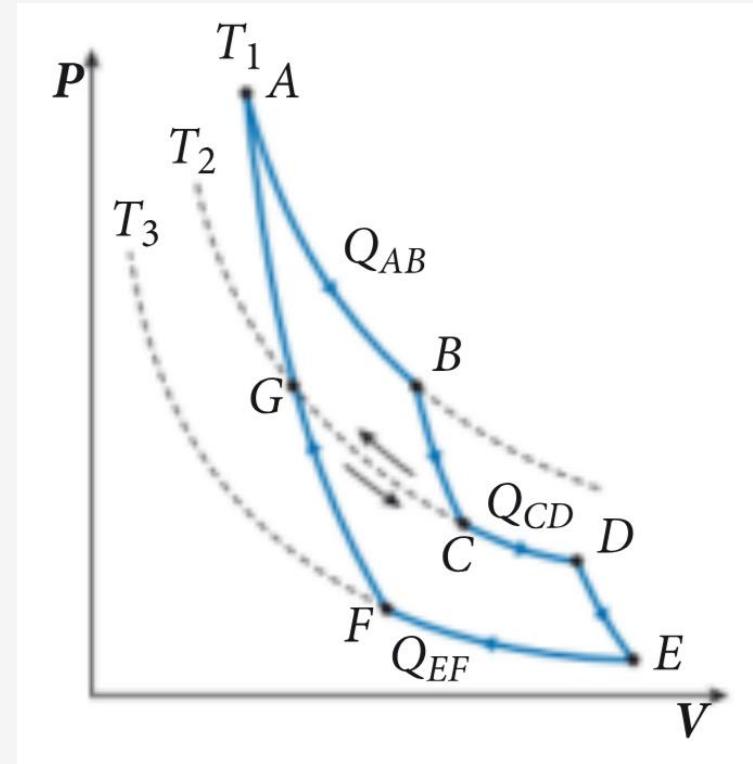
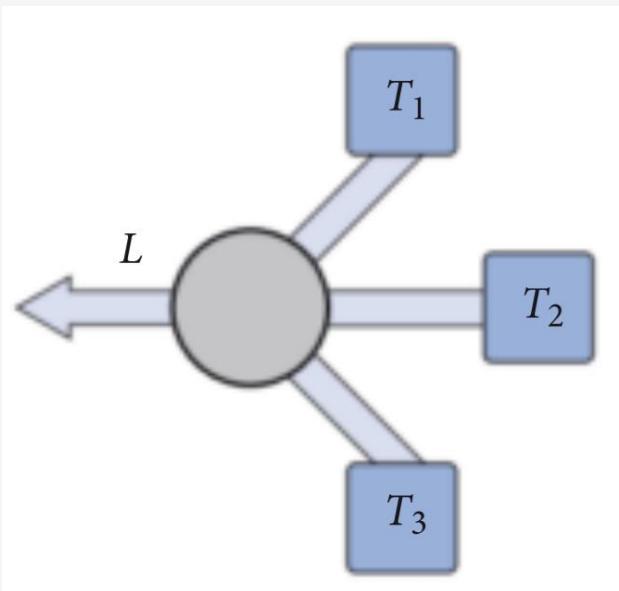
$$\frac{|Q_C|}{T_C} - \frac{|Q_F|}{T_F} \leq 0$$

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

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

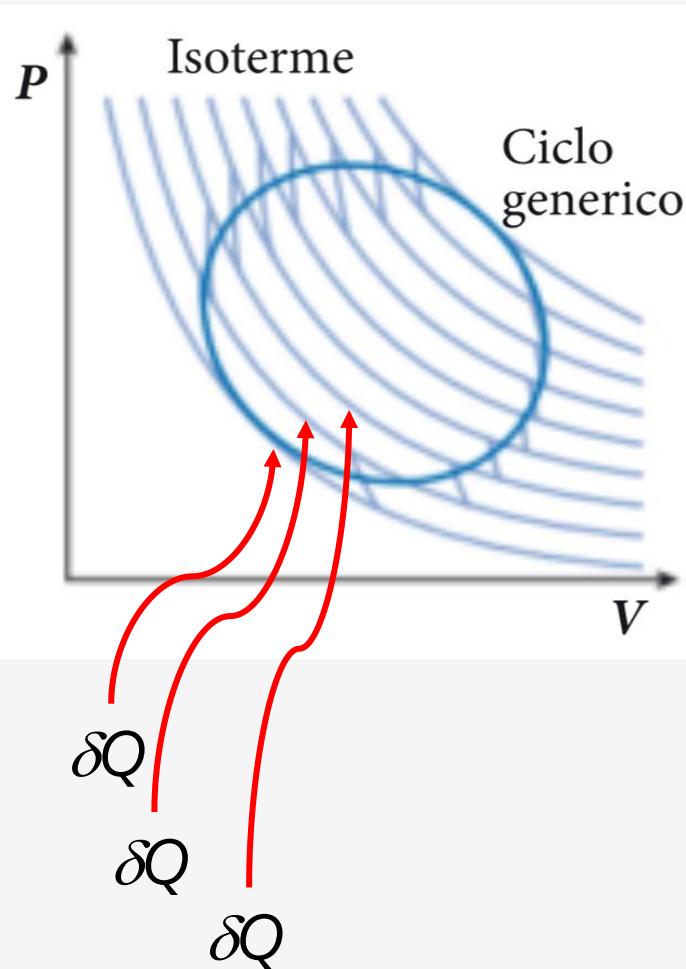
*Enunciato alternativo del teorema di Carnot:  
Diseguaglianza di Clausius*

*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.*

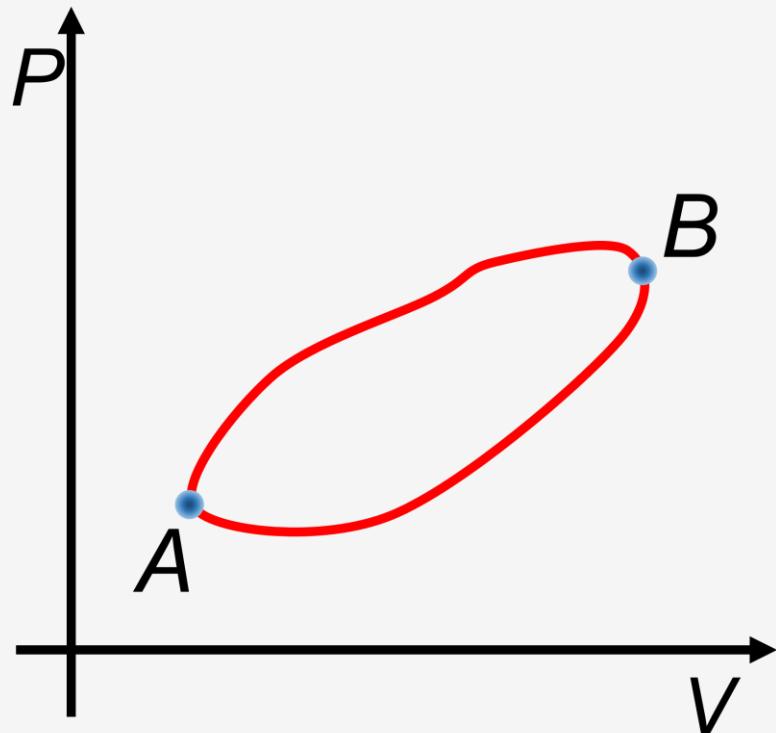
$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

*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*

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

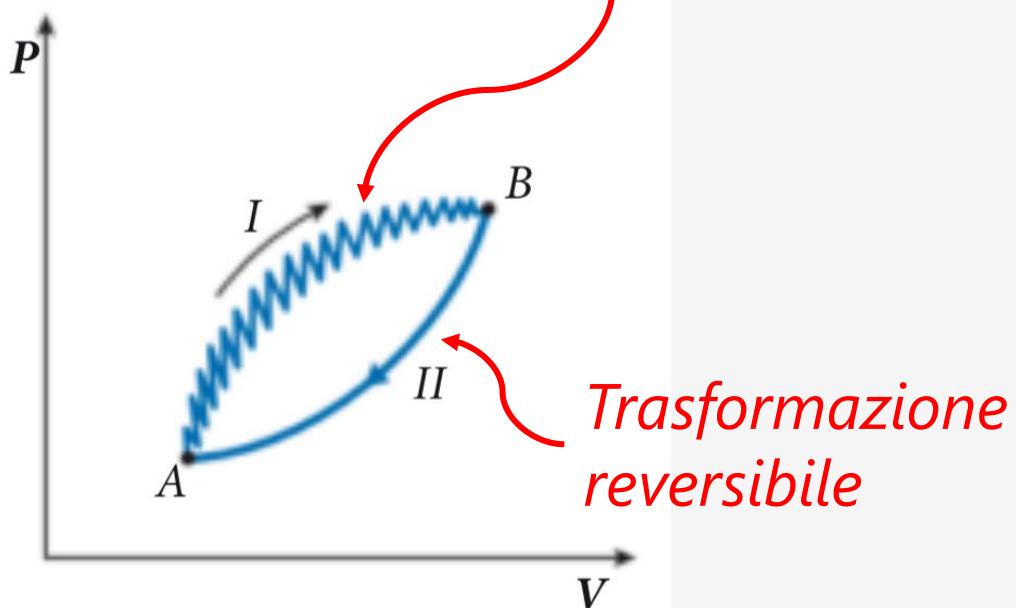
*Entropia*

### 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



*Diseguaglianza 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  $\delta Q_{\text{irr}}=0$ :

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

L'uguaglianza vale se la trasformazione è reversibile.

Se un sistema è isolato allora  $\delta Q_{\text{irr}}=0$ :

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

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

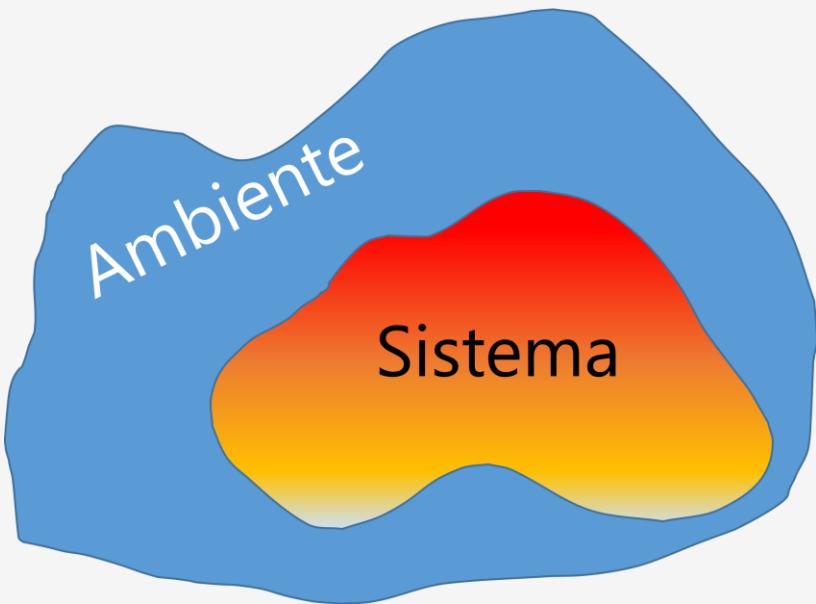
*L'entropia di un sistema isolato non può diminuire.*

- *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.*

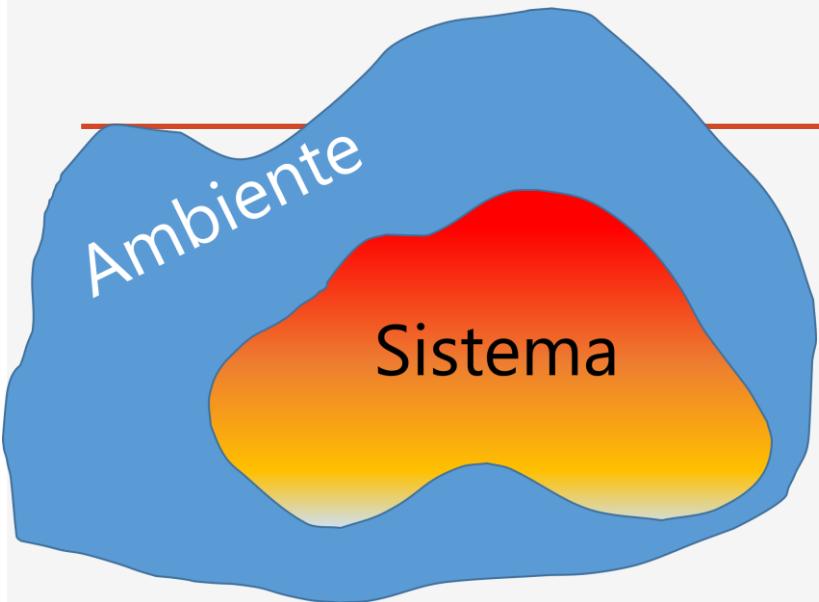


$$S = S_{\text{ambiente}} + S_{\text{sistema}}$$

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

*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



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

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

*Questo non significa che per una trasformazione irreversibile debba necessariamente accadere che  $\Delta S_{\text{sist}} > 0$ :  
può essere che  $\Delta S_{\text{sist}} < 0$ , l'importante è che sia  $\Delta S_{\text{sist+ambiente}} > 0$*

## 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.*

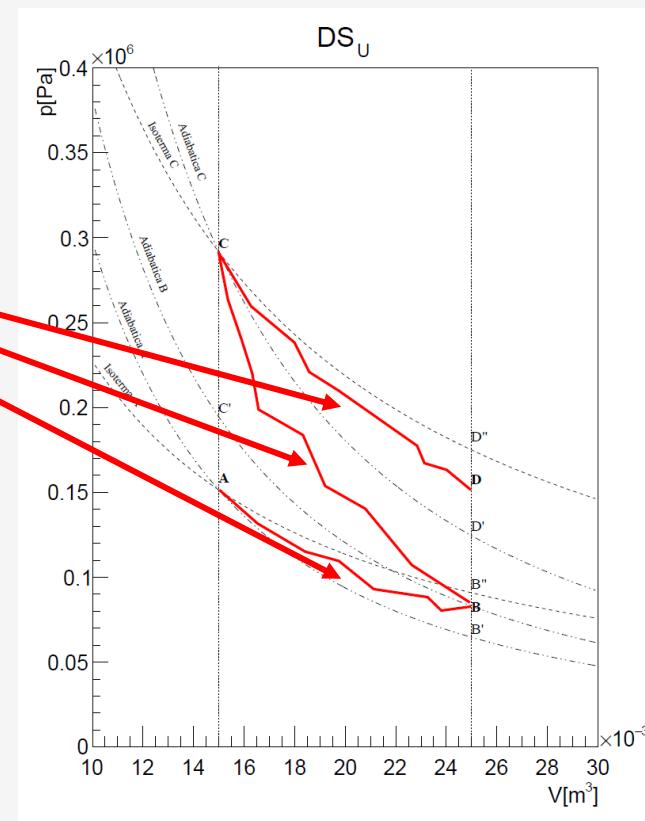
# Entropia e la freccia del tempo dell'universo

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

*L'entropia dell'universo aumenta, a causa delle trasformazioni irreversibili.*

*Adiabatiche irreversibili*

*Trasformazioni adiabatiche irreversibili non permettono di tornare mai allo stato iniziale: l'universo intero, in cui ogni trasformazione è adiabatica, non può tornare indietro.*



## 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*

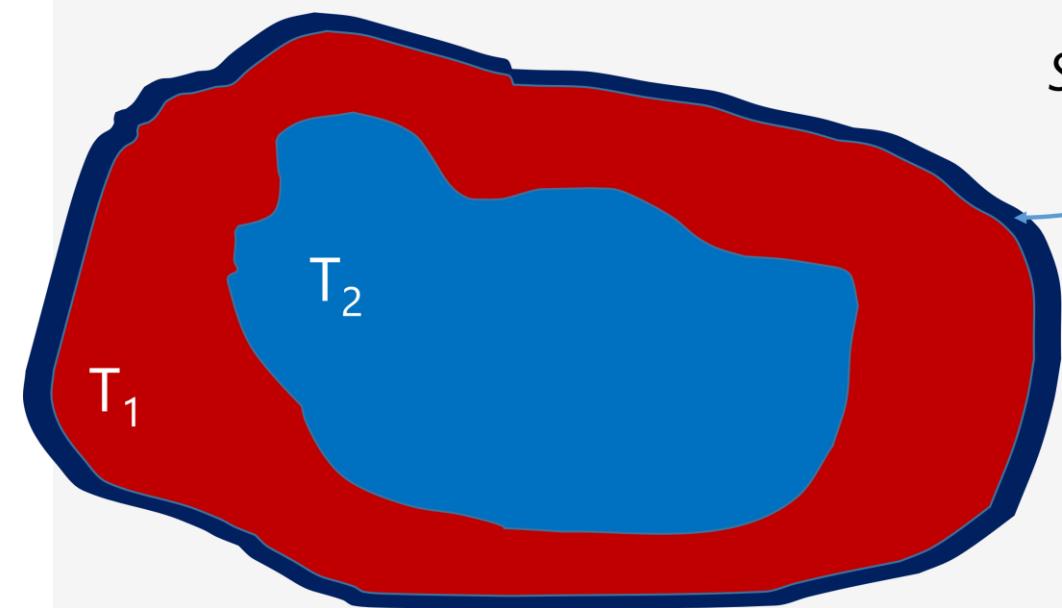
$$dU = mc dT, \quad \delta L_{\text{rev}} = 0$$

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

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

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:  $\Delta S$  in uno scambio termico

---

*Per semplicità assumiamo*

$$m_1 = m_2 \equiv m$$

$$c_1 = c_2 \equiv c$$

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

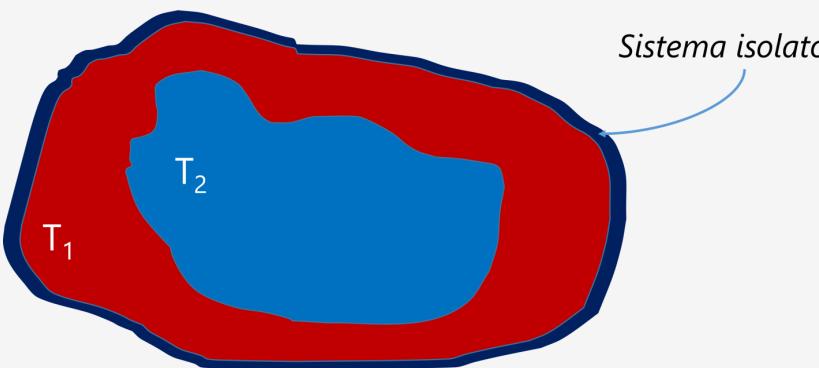
$$\Delta S_1 = mc \log \frac{T_{\text{eq}}}{T_1}, \quad \Delta S_2 = mc \log \frac{T_{\text{eq}}}{T_2}$$

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

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

*La trasformazione è permessa (spontanea).*

## Esempio: $\Delta S$ in uno scambio termico



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

### Nota

La trasformazione considerata è irreversibile, a causa del fatto che  $T_1 - T_2$  non è infinitesima: questo implica che nel transiente, la temperatura dei due corpi cambi senza che questi possano equilibrare, prima di raggiungere lo stato finale. Per cui  $\Delta S > 0$ .

Se si sostituisse a questo processo uno in cui il corpo freddo è messo a contatto successivamente con sorgenti a temperature  $T_2 + dt$ ,  $T_2 + 2dt$ ,  $T_2 + 3dt$  e così via fino a  $T_{\text{eq}}$ , il processo sarebbe reversibile e  $\Delta S = 0$ (\*)

## 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:

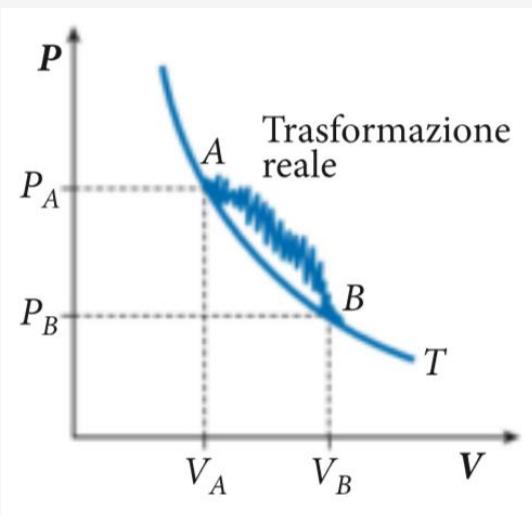
$$S(T) = nC_V \log T + nR \log V + \text{costante}$$

## Esempio: $\Delta S$ 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  $\Delta S$  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.

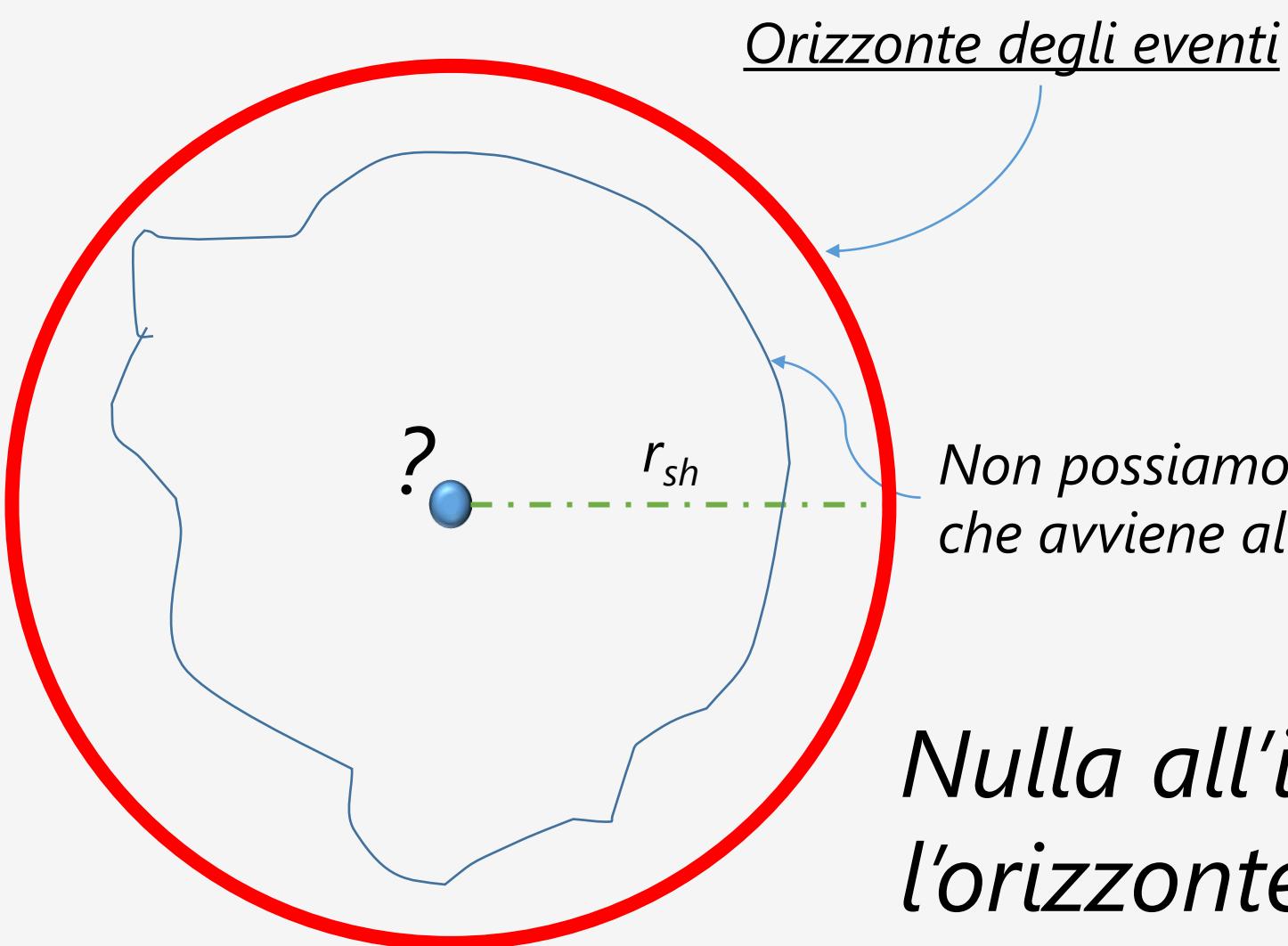
$$r_{sh} = \left( \frac{2GM}{c^2} \right) \approx 2,95 \frac{M}{M_{Sole}} \text{ km}$$

- 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 $\sim 0,1 \text{ mm}$

(\*)Per confronto, la distanza media Sole-Plutone è di circa 40 unità astronomiche (AU).



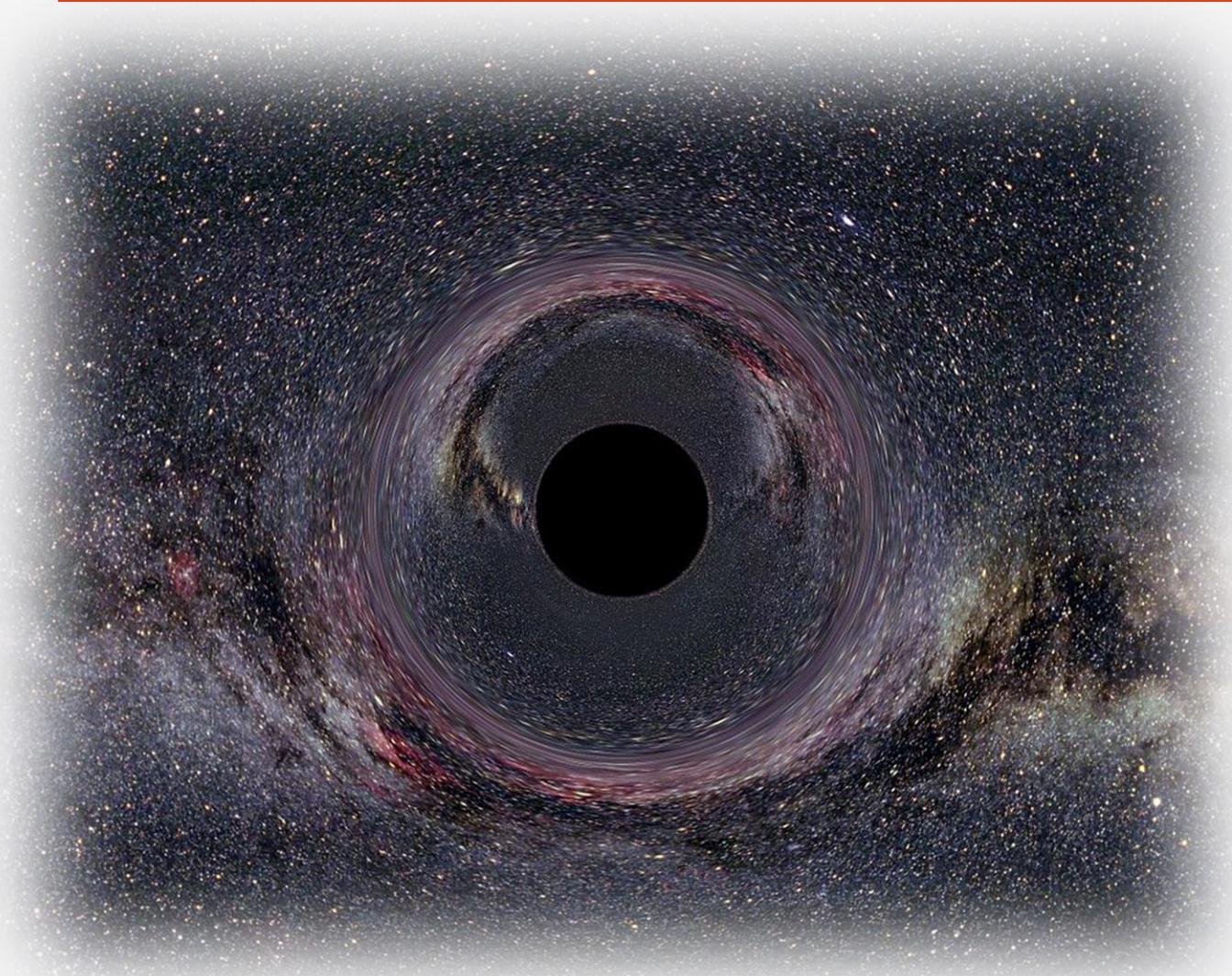
$$r_{sh} = \left( \frac{2GM}{c^2} \right) \approx 2,95 \frac{M}{M_{Sole}} \text{ km}$$

*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

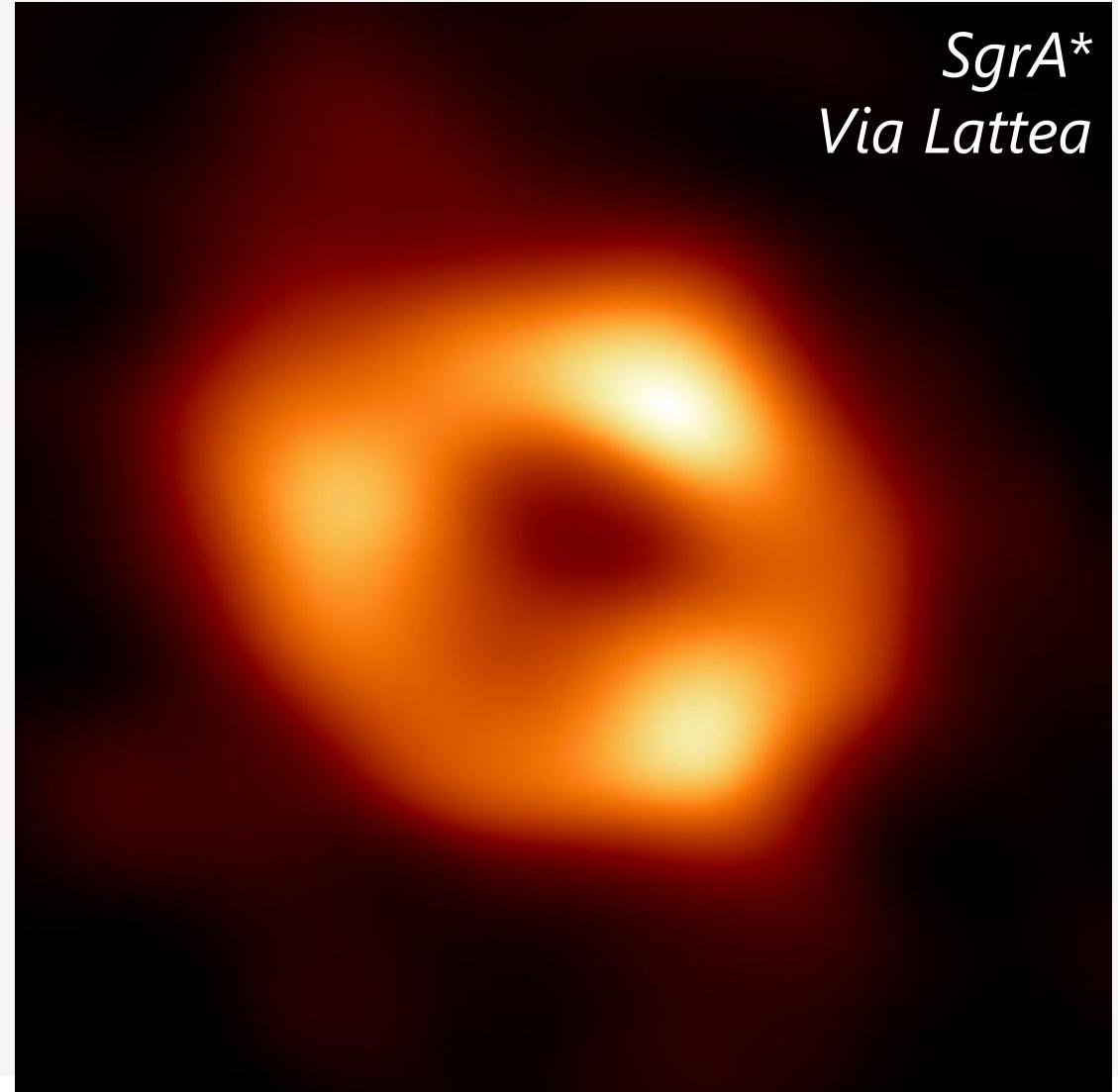
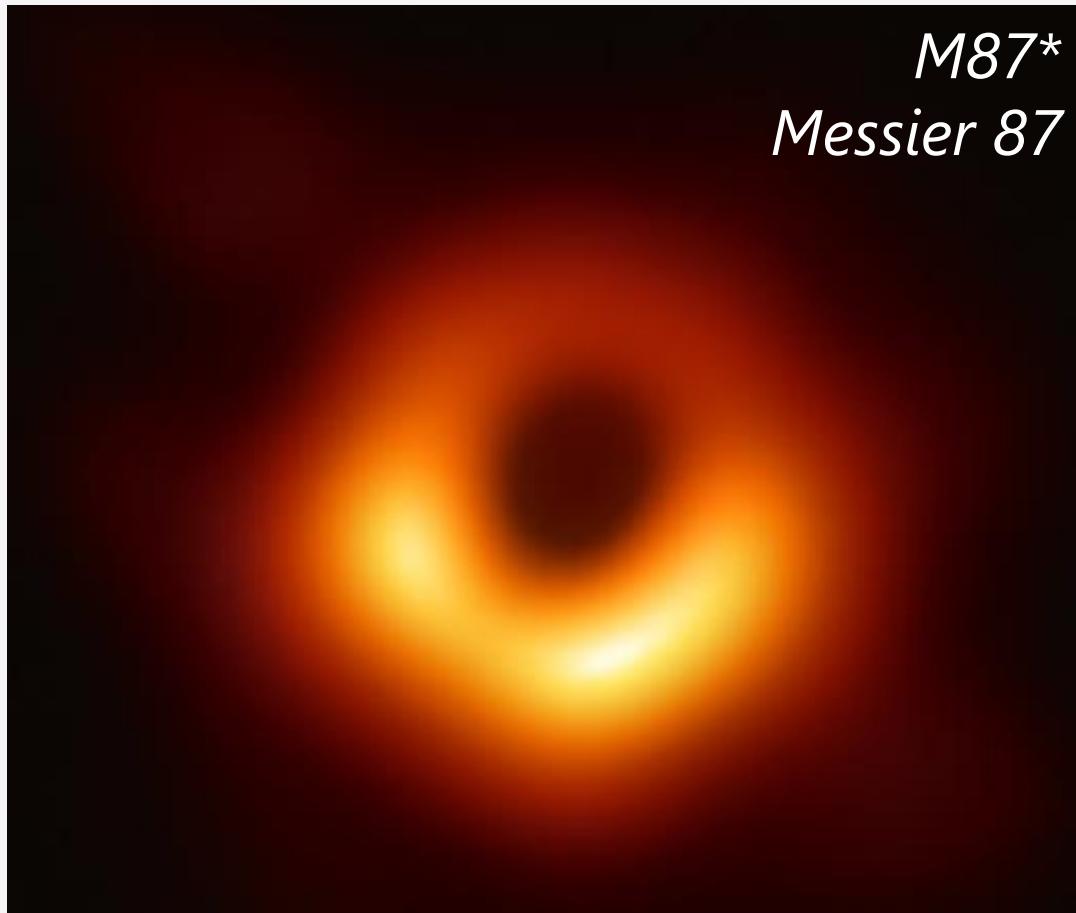
---



*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<sup>(\*)</sup>)

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

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»



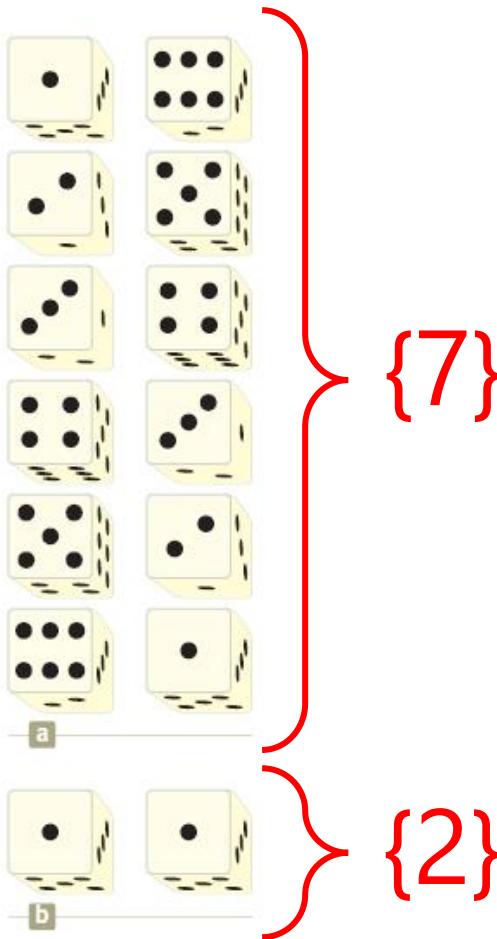
$$S = k_B \log W$$

*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»

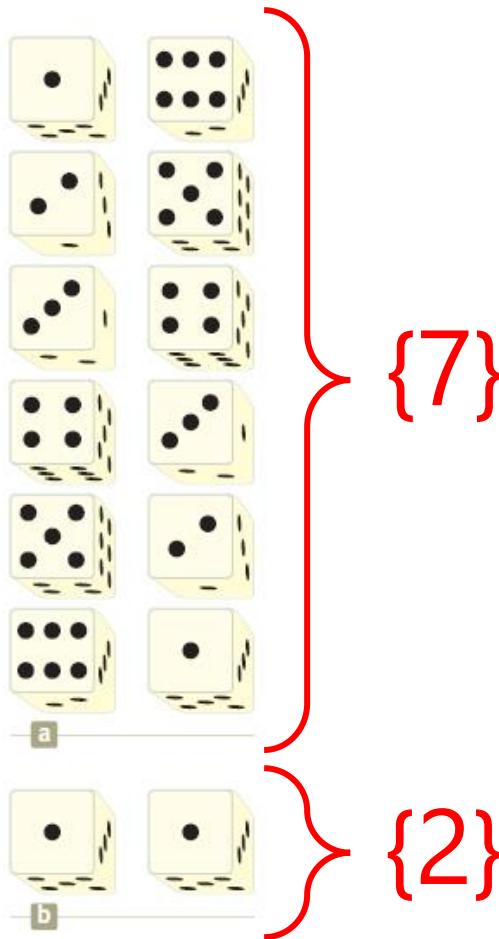
$$S = k_B \log W$$

*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

---

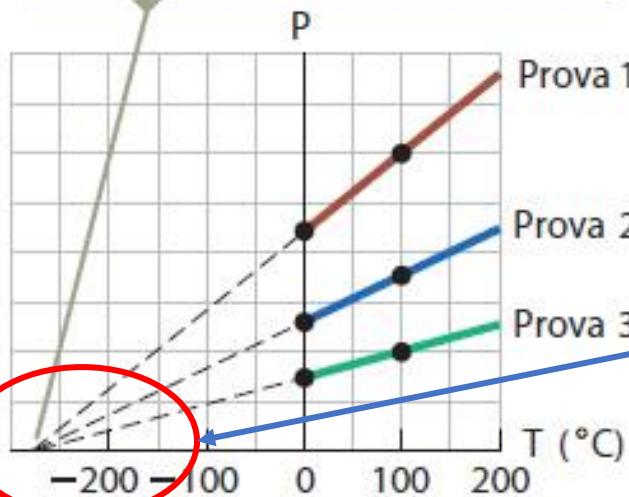
*Sperimentalmente, si verifica che in processi isotermi, che coinvolgano solo stati di equilibrio interno(\*)*

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

*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  $-273.15^{\circ}\text{C}$ .



▲ 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.



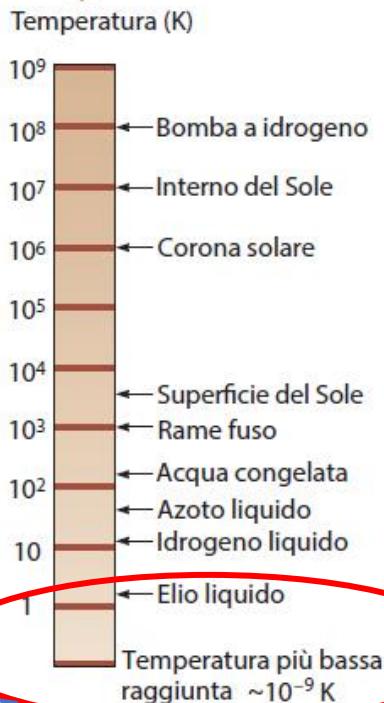
R. A. Serway, J. W. Jewett Jr.  
Fondamenti di Fisica, VI Ed.  
EdiSES Edizioni

## 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.



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

## 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.*

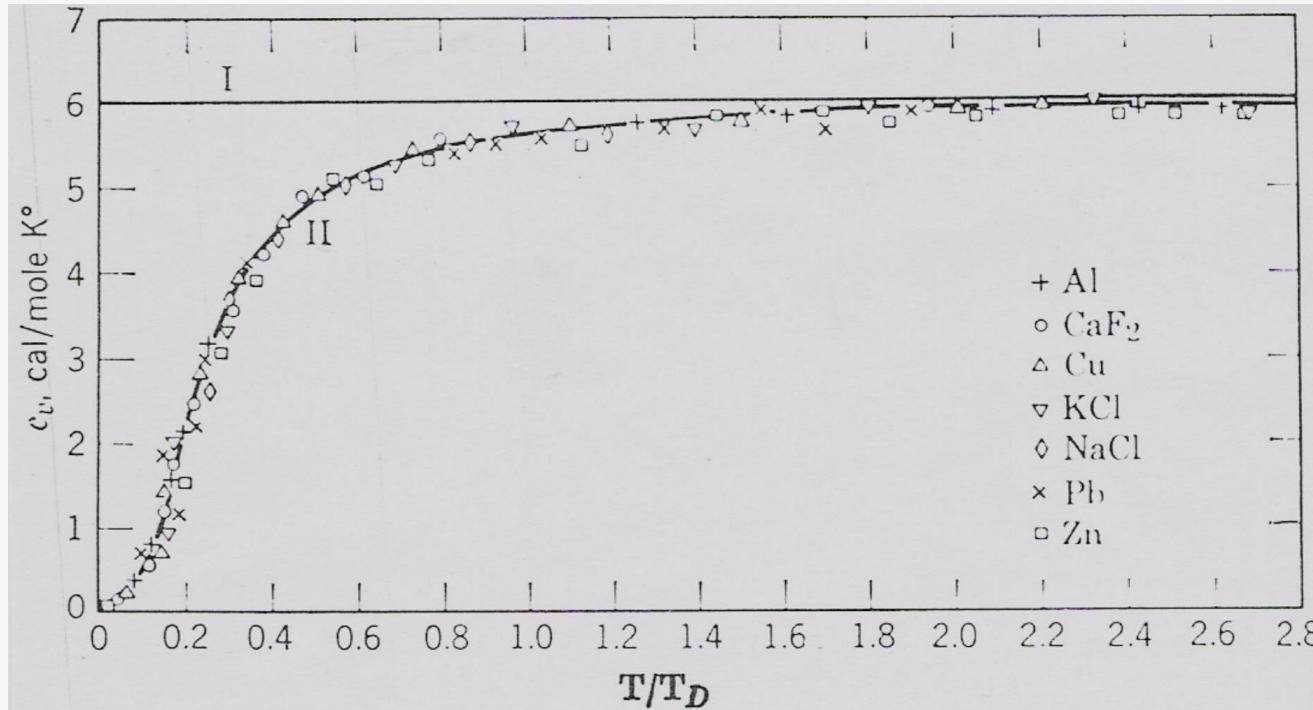
$$\Delta Q_{\text{rev}} = T \Delta S$$

$\Delta Q_{\text{rev}}$  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.*