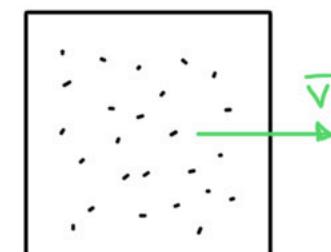


## CAPITOLO 2

I fenomeni riguardanti la temperatura sono già noti da prima della scoperta del calore (si credeva che il calore fosse un fluido indistruttibile e di massa nulla chiamato **calorico**). In un corpo caldo risiede più calorico rispetto a uno freddo.

### PRIMA LEGGE DELLA TERMODINAMICA

Immaginiamo un gas in una scatola che viene spostata, avremo che l'energia sarà data da:



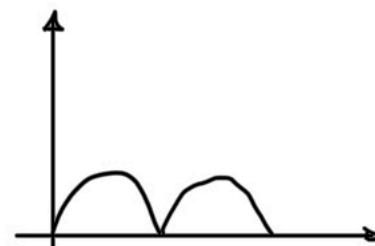
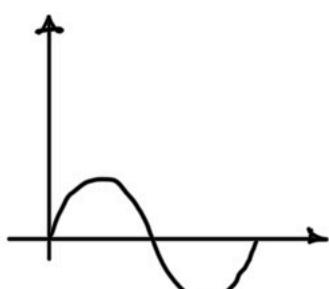
$E = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2$  con  $v_i$  velocità della singola particella, data da una componente coerente (comune a tutte, dovuta allo spostamento meccanico)  $\bar{v}$  e una  $\tilde{v}_i$  (incorrente, chiamata **fluttuazione**, ossia lo scostamento da quella media).

Questa viene approssimata con un simbolo per cui la media delle  $\tilde{v} = 0$ .

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m (\bar{v} + \tilde{v}_i)^2 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \bar{v}^2 + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \tilde{v}_i^2 + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \tilde{v}_i \bar{v}$$

Faccio la media di ciascuna componente:

- 1) Rimane la stessa ( $(\bar{\bar{v}}) = \bar{v}$ )
- 2)  $\bar{v} \tilde{v} = 0$  perché  $\tilde{v}$  media è nulla
- 3) Osserviamo come è fatta una funzione seno:



$$f = \tilde{v} \rightarrow \bar{v} = 0$$

$$f^2 = \tilde{v}^2 \rightarrow (\bar{\tilde{v}}^2) \neq 0$$

Avremo perciò che l'energia cinetica ei data da:

$$\bar{E}_{cin} = \frac{1}{2} M \bar{v}^2 + \frac{1}{2} M \bar{\tilde{v}}^2$$

Il primo termine rappresenta l'energia cinetica coerente, mentre la seconda quella incoerente

! L'energia incoerente è molto maggiore di quella coerente, ossia l'agitazione termica smuove molto più le particelle dello spostamento meccanico.

Esempio: In una cascata 1 Kg di acqua cade da 100 m

$$E_{\text{pot}} = mgh \cong 10^3 \text{ J}$$

Quando cade la sua  $E_{\text{cin}} = 0$ , quindi applico 1° principio:

$$U = E_{\text{pot}} = M C_p \cdot \Delta T$$

$$\Delta T = \frac{10^3 \text{ Kg m}^2/\text{s}^2}{1 \text{ Kg} \cdot 4.2 \cdot 10^3 \text{ J/KgK}} \cong 0.25^\circ\text{C}$$

Cioè significa che per alzare di  $0.25^\circ\text{C}$  1 Kg di acqua servono 1000 J di lavoro.

$$E = \underbrace{E_K + E_P}_{\text{meccanica}} + \underbrace{U}_{\text{termica}}$$

Negli impianti si considera  $E_{\text{mecc.}} = 0$  (poiché il sistema è fermo)  $\rightarrow E = U = W + Q$

$$\Delta U = \delta W + \delta Q$$

CALORIA: Quantità di calore che serve per alzare 1 g di acqua di  $1^\circ\text{C}$  (da  $14.5^\circ\text{C}$  a  $15.5^\circ\text{C}$ ) a 1 atm

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

## SECONDA LEGGE DELLA TERMODINAMICA

Si hanno 2 principali enunciati:

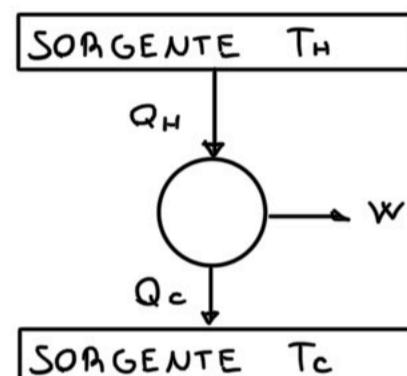
KELVIN: "Non e' possibile che l'unico risultato di un processo T.D. sia la conversione completa di calore in lavoro"

CLAUSSIUS: "Non e' possibile che l'unico risultato di un processo TD sia il trasferimento di calore da un corpo freddo a uno caldo, senza compiere lavoro"

L'approccio della seconda legge si fonda sugli studi della macchina a vapore (esempio di macchina termica ciclica) che consiste in un sistema chiuso e non isolato che lavora tra due sorgenti a T differente.

Definiamo ora l'efficienza termica:

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_H|}$$



$$|Q_H| = |Q_C| + |W|$$

$$|W| = |Q_H - Q_C|$$

$$\eta = \frac{|Q_H| - |Q_C|}{|Q_H|}$$

$$\eta = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|}$$

Per il 2° principio  $\eta$  e' sempre minore di 1

### Macchina Frigorifera

La macchina termica puo' funzionare anche al contrario, ossia estraendo una  $|Q_C|$  dalla sorgente fredda, scaricandone una quantita'  $|Q_H|$  e assorbendone  $|W|$  esterno. In questo caso la macchina e' detta pompa di calore.

### TRASFORMAZIONI DI EQUILIBRIO

Come abbiamo visto la T.D. descrive gli STATI DI EQUILIBRIO, ossia quando le condizioni sono costanti nel tempo e uniformi nello spazio.

Noi supponiamo di poter schematizzare una trasformazione come una successione di stati di equilibrio, infinitamente vicini uno all' altro.

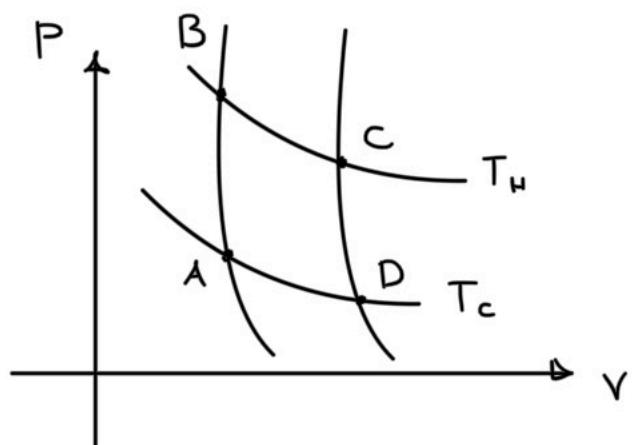
Una trasformazione di questo tipo e' di equilibrio.

Le trasformazioni di questo tipo realizzabili sono solo due, ossia l'adiabatica e la isoterma.

Ad esempio nell' isoterma si puo' realizzare aumentando gradualmente la pressione, stessa cosa nell' adiabatica.

### CICLO DI CARNOT

Si tratta di un ciclo composto da 2 isoterme e 2 adiabatiche, perciò solo trasformazioni di equilibrio:



- $AB \rightarrow$  Adiabatica
- $BC \rightarrow$  Isoterma a  $T_H$
- $CD \rightarrow$  Adiabatica
- $DA \rightarrow$  Isoterma a  $T_c$

Ponendo positivo il calore entrante e negativo quello uscente si ha:

$$\frac{Q_{BC}}{T_H} = - \frac{Q_{DA}}{T_c} = \frac{Q_{AD}}{T_c}$$

⚠ Il lavoro compiuto e' quello sotteso dal grafico

Si scopre perciò che la grandezza  $Q/T$  rimane invariata e dipende solo dagli estremi:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dQ}{T} = \Delta S \quad (\text{entropia, una nuova grandezza } \Delta S \text{ e' una funzione di stato}) \end{array} \right.$$

$W = - \int p dV$  per ogni tratto del ciclo, nel totale il lavoro e' positivo se si ha una pompa di calore (entrante), si ha per cui:

$$dW = -pdV \quad \text{e} \quad dS = \frac{\delta Q}{T}$$

⚠  $\delta$  e' detto differenziale inesatto e si usa per le non variabili di stato (ossia quelle che dipendono dal percorso): esempio: Formulazioni esatte

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$! \quad \delta + \delta = d$$

$$\delta Q = T dS$$

PRINCIPIO DI CARNOT: Tutte le macchine termiche reversibili che operano tra due temperature hanno la stessa efficienza  $\rightarrow \eta$  dipende solo da  $T_H$  e  $T_C$

$$\frac{Q_{BC}}{Q_{AD}} = \frac{T_H}{T_C}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

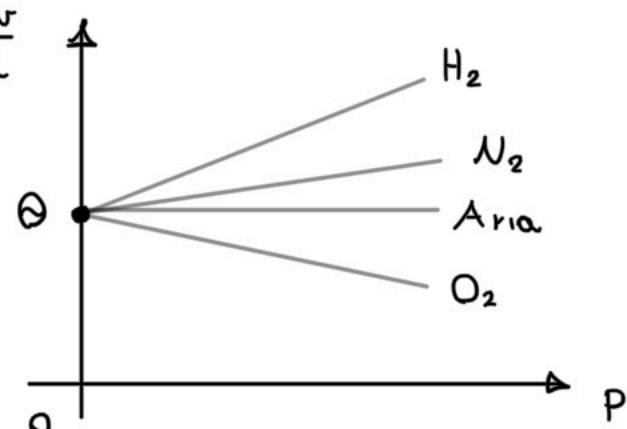
Rendimento di Carnot

## SCALE DI TEMPERATURA

Consideriamo un sistema in cui  $P$  diminuisce gradualmente, (condizione di gas ideale  $\rightarrow$  a pressioni piccole i gas si comportano idealmente):

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{P_v}{R} = \theta$$

Ossia per  $P$  molto piccola tutti i gas tendono a un valore  $\theta$  di Temperatura



Ideale, posta a  $-273.16^\circ\text{C}$ , che individua la scala di  $T$  in Kelvin o Rankine.

## DEFINIZIONE DI ENTROPIA

Per una qualsiasi trasformazione reversibile  $\gamma_{AC}$ , si ha che: (entropia = potenziale T.D.)

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

## DEFINIZIONE STATISTICA

### POSTULATO FONDAMENTALE DELLA MECCANICA STATISTICA:

"Un sistema isolato all'equilibrio si puo' trovare con identica probabilita' in qualsiasi dei suoi stati accessibili"

Detto dunque  $\Omega(\tilde{F})$  il n° di s. accessibili in cui  $F = \tilde{F}$  e  $\Omega_{TOT} = n° TOT S.ACC.$  e  $F =$  funzione T.D.

$$\Omega(\tilde{F}) = \frac{\Omega(\tilde{F})}{\Omega_{TOT}}$$

Consideriamo ad esempio il caso di  $N=4$  sfere  $a, b, c, d$  poste in due contenitori A e B. Se  $F =$  n° di sfere in A:

a b c d	
4 - 0	0 - 4

	a b c d
0 - 4	4 - 0

a b c	d
3 - 1	1 - 3

d	a b
1 - 3	3 - 1

a b	c d
2 - 2	2 - 2

c d	a b
2 - 2	2 - 2

a b c	d
1 - 3	3 - 1

c	a b
1 - 3	3 - 1

a c	b d
2 - 2	2 - 2

b d	a c
2 - 2	2 - 2

b d c	a
1 - 3	3 - 1

a	b c d
1 - 3	3 - 1

$$\Omega_{0-4} = \Omega_{4-0} = 1 \quad (\text{modi in cui si possono disporre})$$

$$\Omega_{3-1} = \Omega_{1-3} = 4$$

$$\Omega_{2-2} = 6$$

$$\Omega_{TOT} = 16$$

Per cui si ha che:

$$\Pi(\tilde{F}) = \Pi(n)$$

Notare che le combinazioni per  $n = n° di sfere in A$ :

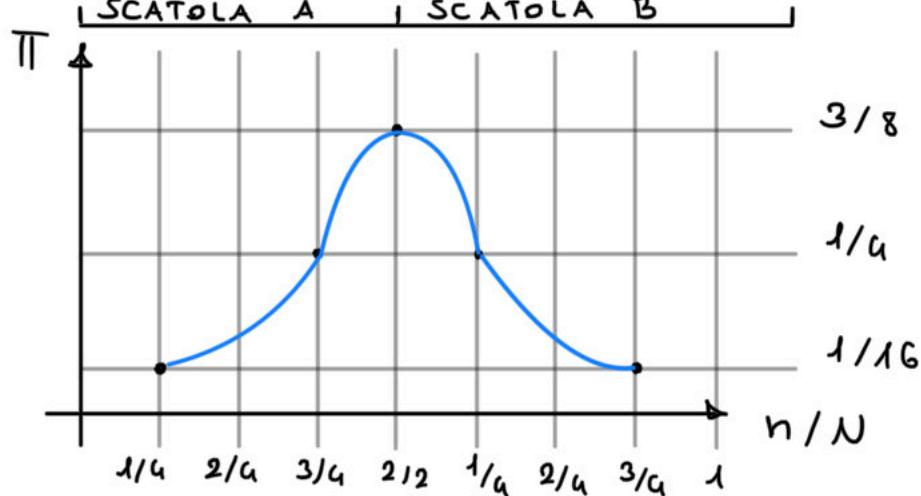
$$\Omega(n, N) = \binom{N}{n}$$

$$\Pi(0) = \Pi(a) = \underline{1/16}$$

$$\Pi(3) = \Pi(1) = 1/4$$

$$\Pi(2) = 3/8 \quad (\text{max prob.})$$

Se costruiamo ora la curva gaussiana:



Notiamo che il max della gaussiana cresce all'aumentare di  $N$ , perciò per  $N \rightarrow +\infty$  si avrebbe  $\pi = 1$ .

Ciò sta alla base degli studi termodinamici (ossia maggiore è il no di elementi e più preciso sono).

### DISTRIBUZIONE BINOMIALE

$$\pi_N(n) = \frac{\Omega(n, N)}{\Omega_{\text{TOT}}} = \binom{N}{n} p^n q^{N-n} \quad \text{con } q = (1 - p)^{N-n}$$

### PROPRIETÀ GAUSSIANA

- INTEGRALE: La somma di tutte le probabilità è 1

$$\sum_{n=0}^N \pi(n) = 1$$

- VALOR MEDIO: Il valor medio di  $n$  è  $N(\bar{n}_{\text{tot}})$  per  $p$

$$\sum_{n=0}^N n \pi(n) = \bar{n} = N \cdot p$$

- VARIANZA ( $(\delta n)^2$ )

$$\sum_{n=0}^N (n - \bar{n})^2 \pi(n) = N \cdot p \cdot q$$

Si consideri ora l'espansione di  $\log \pi(n)$  vicino al suo massimo, definendo  $\Delta n = (n - \bar{n})$

$$\log \pi_N(n) = \log(\bar{n}) + B_1(\Delta n) + \frac{1}{2} B_2(\Delta n)^2 + \dots$$

$$\text{con } B_k = \left( \frac{\partial^k \log \pi_N}{\partial n^k} \right)_{n=\bar{n}}$$

Poiché  $\bar{n} = \max$  della gaussiana e quindi anche al max di  $\log \pi_N$ , allora  $B_1 = 0$  se  $n = \bar{n}$  e  $B_2 < 0$ :

$$\Pi_n = \log \Pi_n(\bar{n}) \exp \left[ -\frac{(\Delta n)^2}{2(\delta n)^2} \right]$$

$$\text{dove } (\delta n)^2 = -\frac{1}{B_2} = Npq = \text{varianza}$$

Ora, se consideriamo un sistema di particelle in un volume, per  $N \rightarrow +\infty$ , lo stato di equilibrio è infinitamente più probabile e perciò si assume che una grandezza T.D. assuma valori vicino all'equilibrio.

Per cui si usa una distribuzione di probabilità che induca la p. che  $\tilde{F}$  sia in un intervallo  $[F, F + dF]$ : chiammo  $x = n/N$  e si ha:

$$\Pi(x) dx = \lim_{N \rightarrow +\infty} \Pi_n(n) \frac{\Delta n}{N} \quad \text{con } \Delta n = 1$$

Il risultato è la gaussiana:

$$\Pi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} \cdot \exp \left[ -\frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2} \right]$$

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \Pi(x) dx \quad \bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x \Pi(x) dx = p$$

$$(\delta x)^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \bar{x})^2 \Pi(x) dx = q/Np$$

## ENTROPIA IN STATISTICA

In generale  $\Omega$  in un sistema isolato dipende dalle grandezze che lo descrivono, ma sarà funzione solo delle funzioni di stato, ossia  $U, \vec{P}(\text{q.moto}), \vec{M}(\text{mom.})$

Consideriamo un sistema 1+2, somma di 2 sistemi isolati. La prob. che il sistema 1 si trovi nella configurazione  $x_1$ , e che l'altro ne abbia  $x_2$ , è il prodotto delle probabilità:

$$\Omega(x_1 + x_2) = \Omega_1(x_1) \cdot \Omega_2(x_2)$$

Facendo il logaritmo lo porto in somma:

$$\log \Omega = \log \Omega_1(x_1) + \log \Omega_2(x_2)$$

Suppongo che sia lineare:

$$\log \Omega = \alpha + \beta U + \vec{K}_1 \vec{P} + \vec{K}_2 \vec{M}$$

!  $K_1$  e  $K_2$  sono costanti vettoriali del sistema, ma considerando il sistema come isotropo (non dipende dalla S.R. scelta) non puo' essere caratterizzato da un vettore costante  $\rightarrow K_1, K_2 = 0$

$$\log \Omega = \alpha + \beta U$$

$$\Omega(U) = C e^{\beta U} \quad \text{con } C = \text{costante di normalizzazione}$$

che ingloba  $\alpha$

Prendendo il valore all'equilibrio di  $U(\bar{U})$  si ha che:

$$\Omega(\bar{U}) \sim \bar{U}^n \sim \bar{n} \log \bar{U}$$

Si consideri un sistema isolato a  $V = \text{costante}$  diviso in 2 da una parte fissa ( $W = 0$ ) e termicamente conduttrice.

$U = U_1 + U_2$  con  $U_1$  che fluttua attorno al suo valore di equilibrio  $U_1$  che massimizza  $\Omega(U)$

$$\frac{d \log \Omega}{d U_1} = \frac{d \log \Omega_1}{d U_1} + \frac{d \log \Omega_2}{d U_1} = 0$$

$$\frac{d \log \Omega_1}{d U_1} = \frac{d \log \Omega_2}{d U_2}$$

Si ha quindi che  $\beta_1 = \beta_2$  che indica come all'equilibrio termico i  $\beta$  siano uguali.

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

DEFINIZIONE  
DEL FATTORE  $\beta$

$$\beta = \frac{\partial \Omega}{\partial U_1}$$

con  $K = \text{boltzmann} = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

Ora prendendo il 1° principio si ha:

$$dU = \cancel{\delta W} + \delta Q = TdS$$

$$\frac{\partial S}{\partial U} \Big|_V = T \quad \text{ma} \quad \frac{1}{T} = \beta K$$

$$\frac{\partial S}{\partial U} = K \Big| \frac{\Omega}{\Omega_{tot}} \Big|$$

Si aggiunge infine a: (integrandi)

$$S = K_b \cdot \log \Omega$$

DEFINIZIONE  
FONDAMENTALE

Considero ora il caso di una parete mobile ( $w \neq 0$ ):

$$\Omega(U, V) = d \log \Omega =$$

$$\left. \frac{\partial \log \Omega}{\partial U} \right|_V dU + \left. \frac{\partial \log \Omega}{\partial V} \right|_U dV$$

$$\text{Ma 1° PRINCIPIO: } dS =$$

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

$$\frac{1}{K} dS$$

$$\beta = \frac{1}{KT}$$

$$\beta_p = \frac{P}{KT}$$

$$\text{Ma } \frac{1}{K} dS = \beta dU \longrightarrow \frac{1}{K} dS =$$

$$\frac{1}{KT} dU + \frac{P}{KT} dV$$

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

Ho dimostrato che vale:

$$dU = TdS + PdV$$

## DISTRIBUZIONE DI BOLTZMANN

Considero un sistema diviso in 2:

$$\Omega_R \gg \Omega_A \rightarrow \ln \Omega_R \gg \ln \Omega_A$$

per cui si puo' considerare:

$$\ln \Omega_{\text{tot}} = \ln \Omega_R$$

espando con Taylor l'equazione di

$$E_0 = E_{\text{tot}}$$
 (energia del sistema)

$$\ln \Omega_R (E_0 - E_A) = \frac{\ln \Omega_R (E_0)}{\text{chiamo } \alpha} + \frac{\partial \ln \Omega_R (-E_0)}{\partial E}$$

$$\log \Omega_R = \alpha - \beta E_A$$

$$\Omega_R = e^\alpha e^{-\beta E_A}$$

$$\pi = \frac{\Omega_R}{\Omega_{\text{tot}}} =$$

$$\pi = C e^{-E_0/kT}$$

con  $C$  = costante di normalizzazione

che ingloba  $\Omega_{\text{tot}}$

## TEOREMA DI EQUIPARTIZIONE

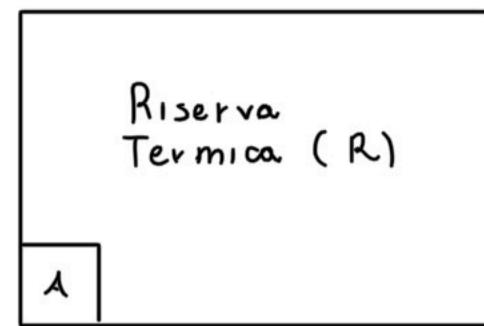
Come abbiamo visto il sistema A oscilla attorno a uno stato stazionario di equilibrio, perciò E si puo' scrivere con  $x^2$  e  $x = \text{fluttuazione di una grandezza attorno all'equilibrio}$ .

Se  $E_c = \frac{1}{2} m v^2$  con  $\bar{v} = 0$  allora la  $\pi$  si riduce alla gaussiana:

$$\bar{v}^2 = kT/m$$

$$\bar{E} = \frac{1}{2} kT$$

"L'energia media che compete a ciascun grado di libertà del sistema e' uguale a  $\frac{1}{2} kT$ "



## RISULTATI STORICI 2<sup>a</sup> LEGGE

Per il 2<sup>o</sup> principio si ha che il calore fluisce spontaneamente da un corpo caldo a uno freddo, per cui si ha che l'entropia  $\Delta S$  deve essere  $> 0$ .

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_H + \Delta S_C = -\frac{Q}{T_H} + \frac{Q}{T_C} > 0 \quad \text{perche' } \frac{1}{T_C} > \frac{1}{T_H}$$

Nel caso di trasformazioni reversibili la variazione:

$$\Delta S = 0 \longrightarrow \text{REVERSIBILE}$$

Si consideri ora una macchina termica, composta da un fluido che compie una serie di trasformazioni in cui scambia lavoro e calore con sorgenti esterne, alla fine delle quali si trova allo stesso stato iniziale. Si ha:

$$\sum_{\text{ciclo}} \frac{Q_i}{T_{\text{res},i}} \leq 0$$

Per cui per una trasformazione non di equilibrio si ha:

$$\oint \frac{dQ}{T_{\text{RT}}} \leq 0$$

Cio' ci permette di definire una funzione TD, chiamata entropia (indipendente dall'energia interna).

Considerando un sistema isolato si ha:

"L'entropia di un sistema isolato deve essere una funzione non decrescente nel tempo"

### Osservazione

Ritornando al moto incoerente e coerente delle particelle si ha che dunque la completa conversione di calore in lavoro consisterebbe nelle molecole che passano da moto incoerente a coerente (estremamente improbabile), perciò per il 2<sup>o</sup> principio si deduce che "L'energia tende a disperdersi". Cio' significa che:

- L'energia tende a distribuirsi nello spazio  $\rightarrow$  il calore si sposta dai corpi caldi a freddi (CLAUSSIUS)
- L'energia tende a perdere la sua coerenza, per cui il calore non puo' diventare completamente coerente (KELVIN)

In un equilibrio tuttavia esistono anche la massa e la quantità di moto, ma l'effetto netto della natura incoerente di queste grandezze è nullo.

Per la massa ciò appare evidente (non dipende dal tipo di moto).

Dimostrazione:  $\vec{P}$  non ha natura incoerente; consideriamo un numero elevatissimo  $N$  di molecole:

$$\vec{P} = \sum m_i \vec{v}_i = \sum m ((\bar{v}) + (\tilde{v}_i)) = M \langle v \rangle \text{ con } \langle v \rangle = \text{media}$$

$$\vec{v}_i = \langle v \rangle + \tilde{v}_i \quad \text{ma} \quad \langle v \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N \vec{v}_i \quad \text{e} \quad \langle \tilde{v}_i \rangle = 0$$

Ciò significa che la quantità di moto non dipende dalle singole fluttuazioni.