

Fisica 3  
Corso del prof. Sozzi Marco

Francesco Sorce

Università di Pisa  
Dipartimento di Matematica  
A.A. 2023/24

# Indice

<b>I</b>	<b>Termodinamica</b>	<b>2</b>
<b>1</b>	<b>Temperatura e calore</b>	<b>3</b>
1.1	Prime definizioni . . . . .	3
1.2	Definizione di temperatura . . . . .	5
1.2.1	Definizione di temperatura tramite gas . . . . .	6
1.3	Relazione tra parametri indipendenti ed espressioni per l'energia . . . . .	6
1.4	Gas ideali . . . . .	7
1.5	Esempi principali di processi quasistatici . . . . .	8
1.5.1	Compressione e Lavoro . . . . .	9
<b>2</b>	<b>Trasferimento di calore</b>	<b>11</b>
2.1	Modalità di trasferimento di calore . . . . .	11
2.1.1	Conduzione . . . . .	11
2.1.2	Convezione . . . . .	12
2.1.3	Irraggiamento . . . . .	12
2.2	Primo principio della termodinamica . . . . .	12
2.3	Capacità termica . . . . .	13
2.3.1	Capacità termica per gas ideali . . . . .	14
2.4	Energia in funzione delle trasformazioni per gas ideali . . . . .	16
2.4.1	Isobara . . . . .	16
2.4.2	Isocora . . . . .	17
2.4.3	Isoterma . . . . .	17
2.4.4	Adiabatica . . . . .	17
2.5	Processi politropici . . . . .	18
2.6	Processo ciclico . . . . .	19
<b>A</b>	<b>Richiami matematici</b>	<b>20</b>
A.1	Derivate parziali e Jacobiane . . . . .	20

**Parte I**

**Termodinamica**

# Capitolo 1

## Temperatura e calore

La termodinamica è lo studio di sistemi dal punto di vista macroscopico. Le massime fondamentali della termodinamica sono

- L'energia dell'universo è costante
- L'entropia dell'universo tende ad aumentare.

### 1.1 Prime definizioni

**Definizione 1.1** (Sistema termodinamico).

Un **sistema termodinamico** è un sistema omogeneo composto da “molti” elementi. Lo **stato** di un sistema termodinamico è univocamente determinato da un numero contenuto di parametri<sup>1</sup> detti **funzioni di stato**.

Il numero di funzioni di stato necessarie per specificare lo stato è detto **numero di gradi di libertà**.

*Osservazione 1.2.*

Le funzioni di stato di un sistema non dipendono da come esso è venuto ad esistere; se due procedimenti portano da un particolare stato ad un altro, le differenze nelle funzioni di stato dipendono univocamente dallo stato iniziale e quello finale.

*Osservazione 1.3* (Sistema ambiente).

Spesso torna comodo considerare una coppia di sistemi, uno detto semplicemente sistema e l'altro **ambiente**.

**Definizione 1.4** (Variabili estensive e intensive).

Dato un sistema termodinamico, delle variabili ad esso inerenti si dicono **estensive** se sono proporzionali alla quantità di materia contenuta nel sistema e **intensive** altrimenti.

**Esempio 1.5.**

Il volume e l'energia sono grandezze estensive mentre la pressione e la temperatura sono intensive.

**Definizione 1.6** (Sistemi isolati, chiusi e aperti).

Un sistema termodinamico si dice

- **isolato** se non ammette scambio con l'ambiente,

---

<sup>1</sup>Per esempio temperatura, pressione o volume.

- **chiuso** se non ammette scambio di materia con l'ambiente,
- **aperto** se ammette scambi con l'ambiente.

Per considerare più sistemi termodinamici dobbiamo considerarli come separati da una *parete*.

**Definizione 1.7** (Tipi di parete).

Una parete tra due sistemi è

- **adiabatica** se non permette scambi,
- **diatermica** se non ammette scambi di materia,
- **semipermeabile** se fa passare alcuni tipi di materia.
- **permeabile**<sup>2</sup> se permette ogni tipo di scambio.

**Definizione 1.8** (Equilibrio).

Un sistema è in **equilibrio** se le sue funzioni di stato restano “costanti” (per molto tempo rispetto alla scala temporale rilevante).

Un sistema è in **equilibrio termico** se non ci sono differenze di temperatura<sup>3</sup>.

Un sistema è in **equilibrio termodinamico** se è in equilibrio meccanico, termico e chimico.

*Osservazione 1.9.*

I sistemi tendono spontaneamente ed irreversibilmente all'equilibrio termodinamico.

**Definizione 1.10** (Equazione di stato).

Se quando un sistema è in equilibrio vale una equazione tra le funzioni di stato, queste si dicono **equazioni di stato**.

**Definizione 1.11** (Tipi di trasferimenti di energia).

Considerato un sistema termodinamico e l'ambiente definiamo le seguenti tipologie di scambi di energia:

- uno scambio di energia meccanica è detto **lavoro**,
- uno scambio di energia termica è detto **calore**,
- uno scambio di energia chimica è definito da

$$\Delta E = \int \mu dn,$$

dove  $n$  è il numero di particelle coinvolte e  $\mu$  è il **potenziale chimico**.<sup>4</sup>

Affermiamo per convenzione che uno scambio di energia ha segno *positivo* se il sistema acquista energia dall'ambiente.

*Osservazione 1.12.*

Il lavoro meccanico è dato da  $W = \int \vec{F} \cdot d\vec{\ell}$ . È un fatto generale che il lavoro ha la forma

$$\int (\text{intensiva}) d(\text{estensiva}).$$

<sup>2</sup>una parete permeabile è come se non ci fosse

<sup>3</sup>definiremo la temperatura in seguito.

<sup>4</sup>questa quantità ha senso solo per sistemi aperti.

**Definizione 1.13** (Processi quasistatici).

Un sistema è **quasi in equilibrio** se è così vicino all'equilibrio che le equazioni di stato si possono considerare valide. Un **processo quasistatico** è descrivibile da una successione di variazioni infinitesime tra stati vicini all'equilibrio.

Se non sono presenti "attriti", un processo quasistatico è detto **reversibile**.

Un processo è detto **totalmente reversibile** se è reversibile e la sua interazione con l'ambiente è reversibile.

## 1.2 Definizione di temperatura

**Fatto 1.14** (0-esimo principio della termodinamica).

*Due sistemi in equilibrio termico con un terzo sono in equilibrio tra loro.*

**Proposizione 1.15** (Temperatura empirica).

*Ogni sistema termodinamico ammette una funzione che è costante in stato di equilibrio. La costante è detta **temperatura empirica**.*

*Dimostrazione.*

Consideriamo tre sistemi, con funzioni di stato  $(x_1, y_1)$ ,  $(x_2, y_2)$  e  $(x_3, y_3)$  in equilibrio tra loro. Esistono dunque equazioni di stato della forma

$$\begin{cases} x_3 = f(x_1, y_1, y_3) \\ x_3 = g(x_2, y_2, y_3) \end{cases}$$

poiché i sistemi 1 e 2 sono in equilibrio, se eguagliamo le due equazioni sappiamo che ciò che otteniamo non dipende da  $y_3$ , quindi

$$\begin{cases} f(x_1, y_1, y_3) = \phi_1(x_1, y_1)\zeta(y_3) + \eta(y_3) \\ g(x_2, y_2, y_3) = \phi_2(x_2, y_2)\zeta(y_3) + \eta(y_3) \end{cases}$$

dunque se 1 e 2 sono in equilibrio si ha che

$$\phi_1(x_1, y_1) = \phi_2(x_2, y_2),$$

ma i due membri dipendono da insiemi di variabili disgiunti, quindi esiste  $\theta_0$  tale che entrambe queste espressioni eguagliano  $\theta_0$  se sono in equilibrio. Il valore  $\theta_0$  è detto la temperatura empirica dei sistemi, i quali sono in equilibrio solo se hanno la stessa temperatura empirica.  $\square$

**Definizione 1.16** (Isoterme).

Dato un sistema termodinamico e un valore  $\theta_0$  di temperatura empirica, chiamiamo **isoterma a livello**  $\theta_0$  l'insieme degli stati del sistema la cui temperatura è  $\theta_0$ .

**Fatto 1.17** (Punto triplo).

Considerando come sistema termodinamico dell'acqua esiste una precisa combinazione di temperatura e pressione tale per cui essa risulta in transizione tra gli stati solido liquido e gassoso simultaneamente.

Questo stato si chiama **punto triplo** e i valori in questione sono una temperatura di  $0.01^\circ\text{C}$  e una pressione di  $0.006 \text{ atm}$ .

### 1.2.1 Definizione di temperatura tramite gas

A bassa pressione i gas si comportano tutti allo stesso modo<sup>5</sup>.

Se fissiamo il volume e la quantità di materia del gas possiamo definire  $\theta$  in modo tale che  $p = p_0(1 + \alpha\theta)$ , cioè poniamo

$$\theta = \frac{1}{\alpha} \frac{p - p_0}{p_0}.$$

Se imponiamo che l'acqua congeli per  $\theta = 0$  e bolli per  $\theta = 100$  allora si ricaviamo  $1/\alpha = 273.15$ . Notiamo inoltre<sup>6</sup>

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{\alpha^{-1} + \theta_2}{\alpha^{-1} + \theta_1} = \frac{\theta'_2}{\theta'_1}.$$

Possiamo dunque definire la temperatura (in Kelvin) come

$$T = \lim_{p^{(PT)} \rightarrow 0} 273.16 \frac{p}{p^{(PT)}}$$

dove  $p^{(PT)}$  è la pressione del gas nel termometro quando questo sistema è in equilibrio con il sistema di punto triplo con l'acqua. Il limite corrisponde a prendere gas sempre più rarefatti, cioè a lavorare nel limite dei gas perfetti dove vale la proporzionalità sopra.

Sfruttando questa definizione possiamo costruire un termometro a gas come in figura  
[FIGURA TERMOMETRO A GAS]

Quando il gas è alla temperatura che vogliamo misurare misuriamo la differenza di altezza tra il livello a contatto con il gas e il livello di controllo posto a pressione atmosferica. Questa differenza è proporzionale alla differenza di pressione e questo ci permette di ricavare la temperatura se la fissiamo per quando è nel punto critico.

## 1.3 Relazione tra parametri indipendenti ed espressioni per l'energia

**Fatto 1.18** (Relazione tra parametri indipendenti e espressioni per l'energia).

*Il numero di parametri di un sistema indipendenti è pari al numero di coppie di variabili che compaiono nelle espressioni per l'energia.*

**Esempio 1.19** (Filo).

Un filo ha come funzioni di stato la lunghezza, la tensione e la temperatura, che indichiamo  $L$ ,  $\tau$  e  $T$  rispettivamente.

Le formule per l'energia contengono  $\tau$  ed  $L$  per il lavoro ( $\delta W = \tau dL$ ) e  $L$  e  $T$  per il calore<sup>7</sup>. Segue che il sistema filo ha due parametri indipendenti, dunque deve esistere una equazione che lega i parametri citati. In questo caso è la legge di Hooke ( $\tau = -k(L - L_0)$ ).

**Esempio 1.20** (Fluidi).

Ragioniamo in modo simile a prima, stavolta i parametri sono volume, pressione e temperatura.

<sup>5</sup>rispettano l'equazione di stato  $pV = f(\theta)$

<sup>6</sup>l'addizione di  $\alpha^{-1}$  corrisponde alla traslazione che trasforma gradi Celsius in gradi Kelvin.

<sup>7</sup> $L$  appare implicitamente in quanto unica grandezza estensiva.

## 1.4 Gas ideali

**Definizione 1.21** (Mole).

Una **mole di una sostanza** corrisponde a  $6.02 \cdot 10^{23}$  particelle di quella sostanza. La costante è detta **numero di Avogadro** e la indichiamo con  $N_a$ .

**Definizione 1.22** (Densità).

Definiamo la **denstità** come

$$\rho = \frac{m}{V}.$$

*Osservazione 1.23.*

Il differenziale della densità è

$$d\rho = -\frac{m}{V^2}dV.$$

**Definizione 1.24** (Condizioni standard).

Un gas è in **condizioni standard (STP)** se è alla temperatura di  $0^\circ\text{C}$  e alla pressione di  $1 \text{ atm} = 101.3245 \text{ kPa}$ .

Per i gas ideali valgono le seguenti leggi:

**Fatto 1.25** (Legge di Boyle).

*Se  $T$  è costante*

$$V \propto \frac{1}{p}$$

**Fatto 1.26** (Legge di Charles).

*Se  $p$  è costante*

$$V \propto (1 + \alpha T)$$

**Fatto 1.27** (Legge di Gay-Lussac).

*Se  $V$  è costante*

$$p \propto T$$

**Fatto 1.28** (Legge di Avogadro).

*Se  $p$  e  $T$  sono fissate, tutti i gas occupano lo stesso volume se consistono della stessa quantità di materia, in particolare*

$$V \propto n.$$

*Una mole di gas in condizioni standard occupa un volume di  $22.4\ell$  (litri).*

Combinando le leggi appena citate arriviamo alla **legge dei Gas perfetti**

$$\boxed{pV = nRT}$$

dove  $p$  è la pressione,  $V$  è il volume,  $n$  è il numero di moli,  $T$  è la temperatura e  $R$  è la **costante fondamentale dei gas** e vale  $8.314 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$ .

**Definizione 1.29** (Costante di Boltzmann).

Definiamo la **costante di Boltzmann**  $k_b$  in modo tale che

$$R = N_a k_b.$$



## 1.5 Esempi principali di processi quasistatici

**Definizione 1.30** (Tipi rilevanti di processi).

Un processo si dice

- **isotermo** se  $T$  resta costante,
- **isobaro** se  $p$  resta costante,
- **isocore** se  $V$  resta costante o
- **adiabatico** se non avviene scambio di calore<sup>8</sup>.

**Definizione 1.31** (Coefficiente di espansione volumetrica).

Definiamo il **coefficiente di espansione volumetrica** come

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p = -\frac{m}{V} \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial T} \Big|_p = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} \Big|_p.$$

L'unità di misura è  $[\alpha] = \text{K}^{-1}$ .

**Definizione 1.32** (Compressibilità isoterma).

Definiamo la **compressibilità isoterma** come

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T.$$

L'unità di misura è  $[\beta_T] = \text{Pa}^{-1}$ .

L'inversa  $k_T = 1/\beta_T$  è detta **modulo di compressibilità isoterma**.

Riportiamo alcuni valori di  $\alpha$  e  $\beta_T$  per dare una intuizione sui valori tipici<sup>9</sup>

Materiale	$\alpha$ [ $\text{K}^{-1}$ ]	$\beta_T$ [ $\text{Pa}^{-1}$ ]
Acqua	$0.2 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-10}$
Diamante	$3 \cdot 10^{-6}$	?
Sitall	$\leq 10^{-7}$	?
Sabbia	?	$\sim 10^{-8}$
Mercurio	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-11}$
Rame	?	$7.2 \cdot 10^{-12}$

*Osservazione 1.33.*

Non è necessario battezzare  $\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V$  in quanto per la proprietà ciclica (A.1)

$$\frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = -\frac{\partial p}{\partial V} \Big|_T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p = \frac{\alpha}{\beta_T}.$$

*Osservazione 1.34* (Relazione differenziale tra  $\alpha$  e  $\beta_T$ ).

Per il teorema di Schwarz si ha che

$$\frac{\partial^2 V}{\partial p \partial T} = \frac{\partial \alpha}{\partial p} \Big|_T = -\frac{\partial \beta_T}{\partial T} \Big|_p.$$

<sup>8</sup>definiremo il calore successivamente. Intuitivamente è lo scambio di energia che deriva da una variazione di temperatura.

<sup>9</sup>il Sitall è materiale fatto apposta per avere coefficiente di espansione volumetrica piccolo

**Proposizione 1.35** ( $\alpha$  e  $\beta_T$  per gas ideali).

Se il sistema in esame è un gas ideale valgono le seguenti identità:

$$\alpha = \frac{1}{T}, \quad \beta_T = \frac{1}{p}.$$

*Dimostrazione.*

Segue calcolando:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{V} \left. \frac{\partial(nRT/p)}{\partial T} \right|_p = \frac{nR}{pV} = \frac{1}{T}, \\ \beta_T &= - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial(nRT/p)}{\partial p} \right|_T = \frac{1}{V} nRT \frac{1}{p^2} = \frac{1}{p}. \end{aligned}$$

□

**Proposizione 1.36** (Differenziale della pressione).

Si ha che

$$dp = \frac{\alpha}{\beta_T} dT - \frac{1}{\beta_T V} dV.$$

*Dimostrazione.*

Osserviamo che

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \stackrel{(A.1)}{=} - \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \frac{\alpha}{\beta_T},$$

dunque ricaviamo

$$dp = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T dV = \frac{\alpha}{\beta_T} dT - \frac{1}{\beta_T V} dV.$$

□

**Corollario 1.37.**

In una trasformazione isocora  $\Delta p = \frac{\alpha}{\beta_T} \Delta T$ .

*Osservazione 1.38* (Differenziale logaritmico nel volume).

Spesso tornerà comodo ricordare il seguente sviluppo differenziale

$$d \log V = \frac{1}{V} dV = \alpha dT - \beta_T dp$$

*Dimostrazione.*

Segue calcolando:

$$\frac{1}{V} dV = \frac{1}{V} \left( \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T dp \right) = \alpha dT - \beta_T dp$$

□

### 1.5.1 Compressione e Lavoro

Immagino di comprimere un sistema come in figura

[FIGURA]

Se spingiamo molto lentamente possiamo con buona approssimazione supporre che il processo sia quasistatico, dunque  $F = pS$ . Segue che

$$\boxed{\delta W = Fdx = pSdx}$$

Se il sistema in questione è un gas ideale allora

$$\delta W = p(-dV) = -pdV$$

Il lavoro totale per passare da uno stato  $A$  ad uno stato  $B$  diventa

$$W = - \int_A^B p(V, T) dV,$$

ma  $p$  come cambia al variare di  $V$ ? Dipende dal tipo di processo.

[QUALCHE GRAFICO]

Questo mostra in particolare che il lavoro non è una funzione di stato.

## Capitolo 2

# Trasferimento di calore

### 2.1 Modalità di trasferimento di calore

Il trasferimento di calore, cioè di energia derivante da una differenza di temperatura, avviene in tre modi: conduzione, convezione ed irraggiamento.

#### 2.1.1 Conduzione

Parliamo di **conduzione** quando il trasferimento di calore avviene per contatto ma senza scambio di materia (attraverso una parete diatermica).

Empiricamente riscontriamo

**Fatto 2.1** (Legge di Fourier).

*Vale la relazione*

$$\frac{1}{A} \frac{\delta Q}{\Delta t} = -\kappa \frac{\Delta T}{\Delta X},$$

dove  $T$  è la temperatura,  $X$  è la distanza tra i punti tra cui stiamo calcolando la differenza di temperatura,  $A$  è l'area ortogonale alla direzione lungo la quale si propaga il calore e  $\kappa$  è una costante detta **conducibilità termica**.

L'unità di misura della conducibilità termica è

$$[\kappa] = \frac{W}{mK} \approx \begin{cases} 10^2 & \text{metalli} \\ 0.1 & \text{gas} \end{cases}.$$

Possiamo precisare la legge di Fourier introducendo la **corrente di calore**  $\vec{J}_Q$ . La legge assume la forma

$$\vec{J}_Q = -k \vec{\nabla} T.$$

Concentrandosi su uno dei sistemi possiamo scrivere

$$\boxed{\delta Q = cm \delta T}$$

dove  $m$  è la massa e  $c$  è il **calore specifico**.

Possiamo calcolare il calore totale che entra dentro una superficie per unità di tempo come

$$\int_V c \frac{\partial T}{\partial t} \rho dV = \frac{1}{\Delta t} \int_{\partial V} \delta Q = - \int_{\partial V} \vec{J}_Q \cdot d\vec{\Sigma} = - \int_V \nabla \cdot \vec{J}_Q dV = \int_V k \nabla^2 T dV.$$

Ricaviamo dunque

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{\rho c} \nabla^2 T}$$

Questa è la famosa *equazione del calore*.

### 2.1.2 Convezione

Parliamo di **convezione** quando il trasferimento di calore avviene tramite lo spostamento di materia.

La formula rilevante in questo caso è

$$\frac{1}{A} \frac{\delta Q}{\Delta t} = h \Delta T,$$

dove  $h$  è il **coefficiente convettivo**.

### 2.1.3 Irraggiamento

Parliamo di **irraggiamento** quando un corpo semplicemente emette energia come radiazione.

La formula rilevante in questo caso è

$$\frac{1}{A} \frac{\delta Q}{\Delta t} = \varepsilon \sigma (T^4 - T_0^4),$$

dove  $T_0$  è la temperatura dell'ambiente,  $\sigma$  è una costante uguale per tutti i materiali e  $\varepsilon$  dipende dai materiali.

## 2.2 Primo principio della termodinamica

**Fatto 2.2** (Primo principio della termodinamica).

*L'energia interna di un sistema di conserva. Esplicitamente*

$$\boxed{\Delta U = Q + W}$$

*Osservazione 2.3.*

Il calore e il lavoro non sono funzioni di stato, ma la loro somma sì.

*Osservazione 2.4* (Primo principio in forma differenziale).

Scrivendo il primo principio in termini di infinitesimi restituisce

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

in particolare per i gas ideali troviamo

$$dU = \delta Q - p dV.$$

**Definizione 2.5** (Caloria).

Una **caloria** è la quantità di calore necessaria per far variare la temperatura di un grammo di acqua da  $14.5^\circ\text{C}$  a  $15.5^\circ\text{C}$ .

In Joule si ha che

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

*Osservazione 2.6.*

In una trasformazione adiabatica, il lavoro è dato dalla differenza di energia interna.

**Esempio 2.7** (Coppia di sistemi dentro un contenitore adiabatico).

Consideriamo due sistemi  $A$  e  $B$  dentro un contenitore adiabatico. Per il primo principio

$$0 = \Delta U = \Delta U_A + \Delta U_B = Q_A + Q_B + \underbrace{W_A + W_B}_{=W}.$$

I trasferimenti di calore possono avvenire solo tra  $A$  e  $B$ , quindi  $Q_A + Q_B = 0$  e  $W = 0$ . Quanto scritto è una “legge di conservazione del calore” in questo tipo di sistema.

## 2.3 Capacità termica

**Definizione 2.8** (Capacità termica).

Definiamo la **capacità termica** come<sup>1</sup>

$$C = \lim_{\delta T \rightarrow 0} \frac{\delta Q}{\delta T}.$$

L’unità di misura è  $[C] = \text{J/K}$ .

La **capacità termica molare** è data da  $c = C/n$ .

Il **calore specifico** è dato da  $C/m$ .

**Definizione 2.9** (Termometro e Termostato).

Un **termostato** è un oggetto ideale con capacità termica infinita<sup>2</sup>.

Un **termometro** è un oggetto ideale con capacità termica nulla<sup>3</sup>.

*Osservazione 2.10.*

Possiamo scrivere la capacità termica in termini di  $U$ ,  $V$ ,  $p$  e  $T$  come segue:

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T} = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V + \left( \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right) \frac{dV}{dT}$$

*Dimostrazione.*

Sviluppando  $dU$  troviamo

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T dV,$$

da cui

$$\delta Q = dU + p dV = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V dT + \left( \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + p \right) dV.$$

Ora possiamo “dividere” per  $dT$  e trovare la tesi. □

**Definizione 2.11** (Capacità termica a volume/pressione costante).

Definiamo la **capacità termica a volume** (risp. **pressione**) **costante** come le due

---

<sup>1</sup>Nota che NON è una derivata in quanto  $Q$  non è una funzione di stato, quindi in particolare non è una funzione di  $T$

<sup>2</sup>intuitivamente è un sistema grande a sufficienza in modo che anche se viene aggiunto calore, la temperatura non cambia.

<sup>3</sup>intuitivamente è un sistema piccolo a sufficienza in modo da poter trascurare gli scambi di calore.

seguenti quantità

$$C_V = \frac{\delta Q}{\delta T} \Big|_V = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V$$

$$C_p = \frac{\delta Q}{\delta T} \Big|_p = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T + p \right) \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T + p \right) V\alpha$$

*Osservazione 2.12* (Disuguaglianza tra capacità termiche).

Vale sempre  $C_p > C_V$ .

*Osservazione 2.13.*

In un gas generale

$$\boxed{\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T = \frac{C_p - C_V}{V\alpha} - p}$$

### 2.3.1 Capacità termica per gas ideali

**Definizione 2.14** (Coefficiente di Joule).

Definiamo il **coefficiente di Joule** come

$$\mu_J = \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_U$$

**Fatto 2.15** (In gas ideale l'energia interna dipende solo dalla temperatura).

*In un gas ideale  $U$  dipende solo da  $T$ .*

*Esperimento: Espansione libera adiabatica di Joule.*

Consideriamo un contenitore adiabatico separato internamente da una parete adiabatica. In uno dei due volumi si trova un gas ideale, il secondo è vuoto.

[DISEGNO]

Improvvisamente eliminiamo la parete interna e lasciamo che il gas si espanda<sup>4</sup>.

Chiaramente  $Q = W = 0$  in quanto il vuoto non subisce/effettua lavoro e non scambia calore, dunque  $\Delta U = 0$ .

Segue che  $\mu_J = \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_U = \frac{dT}{dV}$  e Joule ha misurato che in queste circostanze la seconda è nulla, dunque

$$0 = \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_U \stackrel{(\text{A.1})}{=} - \left( \frac{\partial V}{\partial U} \Big|_T \right)^{-1} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V \right)^{-1} = - \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T \frac{1}{C_V},$$

in particolare  $\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T = 0$ .

Poiché in un gas ideale  $p$  è determinata da  $V$  e  $T$ ,  $U = U(V, T)$ . Per quanto appena detto  $U$  non dipende da  $V$ , quindi dipende solo da  $T$ .  $\square$

**Corollario 2.16.**

*In un gas ideale*

$$dU = nc_V dT.$$

---

<sup>4</sup>notiamo che questo NON è un processo quasistatico.

*Dimostrazione.*

Ricordiamo che

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V,$$

ma poiché  $U$  non dipende da  $V$  possiamo scrivere

$$C_V = \frac{dU}{dT},$$

che è la tesi. □

**Proposizione 2.17** (Relazione di Mayer).

Per gas ideali si ha che  $c_p - c_V = R$ , o equivalentemente  $C_p - C_V = nR$ .

*Dimostrazione.*

Ricordiamo (1.35) che per gas ideali  $\alpha = T^{-1}$ . Poiché  $U$  dipende solo da  $T$  si ha che

$$0 = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \stackrel{(2.13)}{=} \frac{C_p - C_V}{V\alpha} - p,$$

da cui

$$C_p - C_V = pV\alpha = \frac{nRT}{T} = nR.$$

□

**Notazione 2.18.**

Denotiamo il rapporto  $\frac{C_V}{C_p} = \frac{c_V}{c_p}$  con  $\gamma$ .

**Fatto 2.19** (Calore specifico a volume costante in funzione dei gradi di libertà).

In un gas ideale

$$C_V = \frac{\nu}{2}nR$$

dove  $\nu$  è il **numero di gradi di libertà**.

*Osservazione 2.20.*

Per un gas ideale monoatomico  $\nu = 3$ , mentre per un gas biatomico  $\nu = 5$ .

Segue che

$$c_V^{mono} = \frac{3}{2}R \approx 12.47 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}, \quad c_V^{bi} = \frac{5}{2}R \approx 20.74 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}.$$

Da queste scritture segue anche che

$$c_p^{mono} = \frac{5}{2}R, \quad \gamma^{mono} = \frac{5}{3}, \quad c_p^{bi} = \frac{7}{2}R, \quad \gamma^{bi} = \frac{7}{5}.$$

*Osservazione 2.21* (L'aria è un gas ideale biatomico).

L'aria è composta principalmente da particelle biatomiche ( $O_2$  e  $N_2$ ).

**Proposizione 2.22** (Calore infinitesimale con capacità).

Per gas ideali valgono le seguenti equazioni

$$1. \quad \delta Q = C_V dT + p dV$$

$$2. \quad \delta Q = C_p dT - V dp.$$

*Dimostrazione.*

Mostriamo i due punti:



1 Ricordiamo la relazione

$$\delta Q = \underbrace{\frac{\partial U}{\partial T}}_{=C_V} \Big|_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T + p \right) dV,$$

da cui, usando il fatto che  $\frac{\partial V}{\partial U} \Big|_T = 0$ , troviamo che  $\delta Q = C_V dT + p dV$ .

2 Osserviamo che il differenziale di  $pV = nRT$  è

$$nRdT = p dV + V dp,$$

da cui sfruttando la relazione precedente

$$\delta Q = C_V dT + p dV = (C_V + nR) dT - V dp \stackrel{(2.17)}{=} C_p dT - V dp.$$

□

*Osservazione 2.23.*

Osservando la prima equazione ricaviamo nuovamente che  $\delta Q$  non è un differenziale, infatti se lo fosse avremmo il seguente assurdo:

$$0 = \frac{\partial C_V}{\partial V} \Big|_T = \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = \frac{nR}{V} \neq 0.$$

## 2.4 Energia in funzione delle trasformazioni per gas ideali

In questa sezione calcoliamo lavoro, calore e variazione di energia interna per i tipi principali di processi quasistatici.

Notiamo che  $\Delta U = nc_V \Delta T$  in ogni circostanza in quanto  $U$  non dipende da  $V$ .

### 2.4.1 Isobara

**Proposizione 2.24** (Energie per isobara).

*Per una trasformazione isobara valgono le seguenti identità:*

$$W = -nR\Delta T, \quad Q = nc_p\Delta T, \quad \Delta U = nc_V\Delta T.$$

*Dimostrazione.*

Calcoliamo:

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_i}^{V_f} p dV \stackrel{\text{isobara}}{=} -p \Delta V \stackrel{\text{gas ideale}}{=} -nR\Delta T \\ Q &\stackrel{\text{isobara}}{=} \int_{T_i}^{T_f} nc_p dT = nc_p\Delta T \\ \Delta U &= Q + W = n(c_p - R)\Delta T = nc_V\Delta T. \end{aligned}$$

□

### 2.4.2 Isocora

**Proposizione 2.25** (Energie per isocora).

Per una trasformazione isocora valgono le seguenti identità:

$$W = 0, \quad Q = nc_v \Delta T, \quad \Delta U = nc_v \Delta T.$$

*Dimostrazione.*

Calcoliamo:

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_i}^{V_f} p dV \stackrel{V_i=V_f}{=} 0 \\ Q \stackrel{\text{isocora}}{=} \int_{T_i}^{T_f} nc_v dT &= nc_v \Delta T \\ \Delta U &= Q + W = nc_v \Delta T. \end{aligned}$$

□

### 2.4.3 Isoterma

**Proposizione 2.26** (Energie per isoterma).

Per una trasformazione isoterma valgono le seguenti identità:

$$W = -nRT \log \left( \frac{V_f}{V_i} \right), \quad Q = nRT \log \left( \frac{V_f}{V_i} \right), \quad \Delta U = 0.$$

*Dimostrazione.*

Poiché stiamo considerando un gas ideale

$$\Delta U = nc_v \Delta T \stackrel{\text{isoterma}}{=} 0.$$

Per il primo principio si ha  $Q = -W$ , quindi per concludere basta calcolare il lavoro.

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} p dV \stackrel{\text{gas ideale}}{=} -nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV = -nRT \log \left( \frac{V_f}{V_i} \right).$$

□

### 2.4.4 Adiabatica

**Proposizione 2.27** (Equazione di stato per adiabatica).

Poniamo  $\gamma = c_p/c_v$ . Si ha che  $pV^\gamma$  è costante seguendo un processo adiabatico.

*Dimostrazione.*

Poiché il sistema in esame è un gas ideale valgono le seguenti uguaglianze

$$0 \stackrel{\text{adiabatica}}{=} \delta Q = dU - \delta W \stackrel{\text{gas ideale}}{=} nc_v dT + p dV = \frac{nc_v}{nR} d(pV) + p dV.$$

Segue che

$$-\frac{c_v V}{R} dp = \left( \frac{pc_v + pR}{R} \right) dV \stackrel{(2.17)}{=} \frac{pc_p}{R} dV,$$

da cui

$$-\frac{dp}{p} = \gamma \frac{dV}{V}.$$

Integrando troviamo

$$-\log p + \text{Const.} = \gamma \log V \iff \log pV^\gamma = \text{Const.} \iff pV^\gamma = e^{\text{Const.}}$$

che è quello che volevamo mostrare.  $\square$

*Osservazione 2.28.*

Si ha che

$$c_v = \frac{R}{\gamma - 1}.$$

*Dimostrazione.*

Per definizione di  $\gamma$

$$c_v = \frac{c_p}{\gamma} \stackrel{(2.17)}{=} \frac{R + c_v}{\gamma},$$

dunque

$$\gamma c_v = c_v + R$$

e la tesi segue.  $\square$

**Proposizione 2.29** (Energie per adiabatica).

Per una trasformazione adiabatica valgono le seguenti identità:

$$W = \frac{p_f V_f - p_i V_i}{\gamma - 1}, \quad Q = 0, \quad \Delta U = \frac{p_f V_f - p_i V_i}{\gamma - 1}.$$

*Dimostrazione.*

Poiché il processo è adiabatico,  $Q = 0$ . Segue per il primo principio che  $\Delta Q = W$ . Dato che stiamo considerando un gas ideale

$$\Delta U = n c_V \Delta T = n \frac{R}{\gamma - 1} \Delta T = n \frac{R}{\gamma - 1} \Delta(pV) = \frac{p_f V_f - p_i V_i}{\gamma - 1}.$$

$\square$

*Osservazione 2.30.*

Potevamo ricavare energia e lavoro anche sfruttando la relazione

$$pV^\gamma = p_i V_i^\gamma = p_f V_f^\gamma,$$

ma avendola ricavata come sopra sappiamo che l'espressione è **valida anche per processi adiabatici NON quasistatici**.

## 2.5 Processi politropici

**Definizione 2.31** (Processo politropico).

Un processo è **politropico** se la capacità termica è costante.

**Proposizione 2.32** (Curve per processi politropici).

Considerando un processo politropicorelativo ad un gas ideale e definiamo

$$\delta = \frac{C_p - C}{C_V - C},$$

allora seguendo questo processo si ha che  $pV^\delta = \text{cost.}$

*Dimostrazione.*

Poiché  $\delta Q = C dT = C_V dT + p dV = C_p dT - V dp$  ricaviamo che

$$-\frac{V}{C - C_p} dp = dT = \frac{p}{C - C_V} dV,$$

da cui

$$-\frac{V}{p} \frac{dp}{dV} = \frac{C_p - C}{C_V - C} = \delta.$$

Questa espressione restituisce una equazione differenziale

$$-\frac{dp}{p} = \delta \frac{dV}{V},$$

la cui soluzioni hanno la forma voluta. □

Possiamo interpretare processi isocori, isobari, isotermi e adiabatichi come processi politropici:

Processo	Isocoro	Isobaro	Isotermo	Adiabatico
$\delta$	$\infty$	0	1	$\gamma = \frac{c_p}{c_V}$

## 2.6 Processo ciclico

**Definizione 2.33** (Processo ciclico).

Un processo è **ciclico** se lo stato iniziale e finale sono lo stesso. Se qualcosa realizza un processo ciclico è detto **motore**.

*Osservazione 2.34.*

Per un processo ciclico,  $\Delta U = 0$ , dunque  $Q = -W$ .

$$-W = Q = Q_H + Q_L$$

dove  $Q_H$  è il calore che il sistema acquista da una sorgente calda e  $Q_L$  è il calore che acquista da una sorgente fredda<sup>5</sup>. Notiamo che

$$|W| = |Q_H| - |Q_L|.$$

**Definizione 2.35** (Efficienza).

L'**efficienza** di un processo ciclico è data da<sup>6</sup>

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|}.$$

---

<sup>5</sup> $Q_L$  è negativo

<sup>6</sup>Intuitivamente l'efficienza è una misura di quanto lavoro riesco a realizzare in proporzione a quanto calore abbiamo dovuto inserire nel sistema. L'altra forma ci dice che l'efficienza è data dalla perfezione eccetto per il calore che viene disperso senza diventare lavoro ( $Q_L$ ).

# Appendice A

## Richiami matematici

### A.1 Derivate parziali e Jacobiane

Da una relazione  $f(x, y, z) = 0$  possiamo ricavare  $x = x(y, z)$  e  $y = y(x, z)$ . Possiamo dunque sviluppare i differenziali

$$\begin{aligned} dx &= \frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z dy + \frac{\partial x}{\partial z} \Big|_y dz \\ dy &= \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z dx + \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_x dz. \end{aligned}$$

**Proposizione A.1** (Proprietà delle derivate parziali).

Valgono le seguenti proprietà, dette **dell'inversa** e **ciclicità** rispettivamente:

$$\frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z = \left( \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z \right)^{-1}, \quad \frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_x \frac{\partial z}{\partial x} \Big|_y = -1.$$

*Dimostrazione.*

Considerando le espressioni date sopra e sostituendo  $dy$  dentro lo sviluppo di  $dx$  ricaviamo l'equazione

$$\left( 1 - \frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z \right) dx = \left( \frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_x + \frac{\partial x}{\partial z} \Big|_y \right) dz.$$

Se fissiamo  $z$  il membro di sinistra non cambia, mentre quello di destra risulta nullo ( $dz = 0$ ). Poiché questo è vero anche per  $dx \neq 0$  necessariamente ricaviamo

$$1 = \frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z$$

che è la proprietà dell'inversa.

Avendo mostrato questo ricaviamo che il membro di sinistra è sempre nullo, anche per  $dz \neq 0$ , quindi segue l'equazione

$$\frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_x + \frac{\partial x}{\partial z} \Big|_y = 0,$$

la quale corrisponde alla proprietà di ciclicità. □

Consideriamo le seguenti relazioni

$$\begin{cases} x = x(u, v) \\ y = y(u, v) \end{cases}.$$

Poniamo

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = \det \begin{pmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial x}{\partial v} \\ \frac{\partial y}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial v} \end{pmatrix}.$$

*Osservazione A.2* (Jacobiane notevoli).

Si ha che

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(x, y)} = 1, \quad \frac{\partial(x, x)}{\partial(u, v)} = 0, \quad \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = -\frac{\partial(y, x)}{\partial(u, v)} = \frac{\partial(-x, y)}{\partial(u, v)}.$$

Inoltre

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, y)} = \frac{\partial x}{\partial u} \Big|_y, \quad \frac{\partial(x, u)}{\partial(u, v)} = \frac{\partial(x, u)}{\partial(r, s)} \frac{\partial(r, s)}{\partial(u, v)}, \quad \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = \left( \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \right)^{-1}.$$