

anche questa volta troviamo $W_R - W = T_1 \Delta S_u$ essendo T_1 la temperatura della sorgente fredda.

C. Macchina irreversibile che lavora tra due sorgenti.

La macchina assorbe Q_2 a temperatura T_2 , cede Q_1 a temperatura T_1 e produce il lavoro W , inferiore al lavoro W_R prodotto da una macchina reversibile che lavora tra le stesse sorgenti, a parità di calore assorbito:

$$W_R - W = Q_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) - (Q_1 + Q_2) = T_1 \left(-\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}\right) .$$

Il termine tra parentesi è la variazione (12.24) di entropia delle sorgenti durante un ciclo della macchina irreversibile e quindi

$$W_R - W = T_1 \Delta S_u .$$

Questi esempi sono casi particolari di una proprietà che può essere dimostrata in generale: quando avviene un processo irreversibile in cui l'entropia dell'universo aumenta di ΔS_u , la grandezza

$$E_{IN} = T_0 \Delta S_u \quad (12.30)$$

è pari alla differenza tra il lavoro che si sarebbe potuto ottenere se il processo fosse stato reversibile e il lavoro effettivamente ottenuto; T_0 è la temperatura più bassa tra quelle delle sorgenti disponibili nell'ambiente.

E_{IN} viene chiamata energia inutilizzabile: non si tratta di energia persa, ma sprecata, in accordo col primo principio secondo cui l'energia viene convertita e non perduta.

Per chiarire il concetto, riprendiamo in considerazione l'esempio C. È stato assorbito il calore Q_2 che non viene utilizzato al massimo producendo W_R ; la parte che non si riesce a utilizzare viene ceduta alla sorgente a T_1 e diventa inutilizzabile. In effetti, posto

$$W_R = Q_2 + Q_{IR} = Q_2 - |Q_{IR}| , \quad W = Q_2 + Q_1 = Q_2 - |Q_1| ,$$

da $W_R > W$ risulta $|Q_1| > |Q_{IR}|$, il calore veramente ceduto è maggiore in modulo di quello minimo che si sarebbe potuto cedere, e

$$E_{IN} = W_R - W = |Q_1| - |Q_{IR}| .$$

L'energia inutilizzabile è proprio il calore in più ceduto a T_1 a causa dell'irreversibilità della macchina.

Se questa fosse reversibile, si potrebbe riutilizzare W_R per farla funzionare in ciclo inverso riassorbendo $-Q_{IR}$ a T_1 e cedendo $-Q_2$ a T_2 e l'universo non subirebbe modifiche. Invece, avendo ceduto un calore Q_1 maggiore in modulo di Q_{IR} , il lavoro che occorre per riassorbire $-Q_1$, anche operando con un frigorifero reversibile tra T_1 e T_2 , è maggiore in modulo di W_R e la differenza che occorrerebbe in più è proprio E_{IN} : *l'universo ha subito una modifica e l'energia inutilizzabile ne è una misura.*

Quanto detto mostra E_{IN} sotto un altro aspetto: anche rianalizzando gli altri esempi discussi troviamo che l'energia inutilizzabile è pari al lavoro supplementare che bisognerebbe spendere per riportare in modo reversibile il sistema complesso nello stato iniziale.

La pompa di calore

Una macchina reversibile che lavora tra T_1 e T_2 ha il rendimento

$$\eta_R = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{\Delta T}{T_2}$$

Operando a temperatura ordinaria e con ΔT piccolo il rendimento è piccolo (qualche per cento): del calore assorbito Q_2 solo una minima percentuale $\eta_R Q_2$ viene trasformata in lavoro, la maggior parte $(1 - \eta_R) Q_2$ viene ceduta a T_1 , da cui può essere recuperata con un frigorifero reversibile.

Ponendo appunto l'attenzione sul ciclo inverso, Kelvin fece notare che con una modesta spesa di lavoro è possibile far passare notevoli calori da T_1 a T_2 , quando la differenza $T_2 - T_1$ è piccola. Questo è il concetto alla base delle *pompe di calore*.

Una macchina frigorifera reale presenta certamente fattori di irreversibilità, ma se anche l'efficienza effettiva fosse la metà di quella teorica il sistema sarebbe ugualmente conveniente.

Per fissare le idee, consideriamo le temperature $T_1 = 277\text{ K} = 4^\circ\text{C}$ e $T_2 = 295\text{ K} = 22^\circ\text{C}$, tipiche rispettivamente di un ambiente freddo e di una casa riscaldata. Da (11.28) risulta un'efficienza teorica

$$\xi = \frac{Q_0}{|W|} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} = 15.7 \quad \Rightarrow \quad |W| = 0.065 Q_0$$

In modulo, il calore ceduto a T_2 è

$$|Q| = |W| + Q_0 = 1.065 Q_0 \quad \Rightarrow \quad \frac{|W|}{|Q|} = 0.061 = \eta_R$$

Se Q è il calore che bisogna fornire alla casa per compensare le perdite attraverso muri e finestre, utilizzando una pompa di calore possiamo ipotizzare una spesa di lavoro dell'ordine del 10% di Q , prelevando Q_0 da una sorgente fredda (per esempio l'acqua di un fiume o di un lago).

Con un sistema di riscaldamento convenzionale l'energia da spendere è almeno pari a Q ; la pompa di calore consentirebbe un risparmio di circa il 90%.

Ragionando in termini di energia inutilizzabile, lo spreco è piccolo rispetto ai calori in gioco: assumendo un'efficienza pari alla metà di quella teorica, è pur sempre $E_{\text{IN}}/Q \approx 0.06$, mentre nel caso convenzionale $E_{\text{IN}} = Q$, tutta l'energia in gioco è inutilizzabile.

Nella pratica, essendo costruzione e gestione non banali, la pompa di calore è risultata economicamente conveniente per grossi impianti; vi è però un notevole interesse per l'estensione a piccole utenze.

12.10 CONCLUSIONI TERMODINAMICHE SULL'ENTROPIA

Le leggi della termodinamica introducono la definizione di particolari grandezze fisiche legate allo stato di un sistema:

principio dell'equilibrio termico	\Rightarrow	temperatura
primo principio	\Rightarrow	energia interna

secondo principio \Rightarrow entropia

Le proprietà di temperatura ed energia interna sono state ampiamente discusse e anche il loro significato fisico appare chiaro, soprattutto dopo lo studio della teoria cinetica dei gas che, pur se riferita a un particolare sistema, porta a considerazioni di carattere microscopico estendibili almeno in parte ad altri sistemi.

Soffermiamoci adesso sull'entropia per riassumere gli aspetti macroscopici, rinviando al paragrafo 12.11 una discussione sul suo significato microscopico.

In quanto funzione di stato l'entropia in generale cambia al variare delle coordinate termodinamiche del sistema. Non bisogna quindi associare la variazione di entropia esclusivamente a scambi di calore: abbiamo visto che essa varia anche in una trasformazione adiabatica irreversibile. La (12.14) fissa il metodo di calcolo e ci dice che solo nelle trasformazioni reversibili ΔS è sempre conseguenza di uno scambio di calore.

Quando si passa a considerare un universo termodinamico che descrive trasformazioni reali, l'entropia complessiva cresce sempre. *L'aumento di entropia dell'universo è il segnale dell'irreversibilità*, ovvero di una modifica permanente dell'universo: una volta che ΔS_u si è verificata, non è più possibile tornare a uno stato entropico precedente; è questo il significato più profondo dell'irreversibilità.

Le impossibilità enunciate con il secondo principio trovano nella variazione di entropia dell'universo la loro espressione quantitativa. Inoltre ΔS_u ha anche una implicazione energetica: l'energia che l'irreversibilità dei processi costringe a sprecare è proporzionale a ΔS_u secondo (12.30); quindi maggiore è ΔS_u , cioè più lontana la trasformazione da un possibile equilibrio, maggiore è lo spreco di energia.

La trasformazione reversibile di un sistema da uno stato *A* a uno stato *B* rappresenta lo svolgimento ottimale di un processo, in quanto $\Delta S_u = 0$. Nel fenomeno reale, anche se gli stati iniziale e finale del sistema sono gli stessi, sono differenti le situazioni fisiche all'interno del sistema e tra sistema e ambiente, per cui l'universo reale è diverso da quello ideale: in un certo senso ΔS_u misura questa differenza di comportamento.

12.11 ENTROPIA E PROBABILITÀ

Uno stato termodinamico è individuato dai valori delle coordinate termodinamiche; tuttavia esso può corrispondere a un numero molto grande di distribuzioni diverse della posizione e della velocità dei singoli elementi che lo compongono, come abbiamo già detto nel paragrafo 10.1. Ad esempio, ai fini della pressione esercitata da un gas su una parete, è indifferente che l'urto sulla parete avvenga da parte di una molecola o di un'altra, purché con la stessa velocità: le due configurazioni microscopiche sono diverse, lo stato termodinamico è lo stesso.

Possiamo pertanto affermare che *uno stato termodinamico corrisponde a N stati dinamici*: *N* è un numero molto grande che viene anche indicato con il nome di *probabilità termodinamica*. Si ammette che sia più probabile uno stato termodinamico a cui corrisponde un maggior numero di stati dinamici e che un sistema tenda a evolvere naturalmente verso stati più probabili.

Appare allora evidente che deve esistere un legame tra entropia e probabilità termodinamica. Tale relazione è stata enunciata per la prima volta da Boltzmann:

$$S = k_B \ln N + \text{costante} \quad , \quad (12.31)$$

dove k_B è la costante di Boltzmann (11.8).

Il legame logaritmico si spiega intuitivamente tenendo conto che la probabilità è una grandezza moltiplicativa mentre l'entropia è additiva. Se un sistema si trova in uno stato a caratterizzato da un valore S_a dell'entropia e da una probabilità termodinamica N_a e un altro sistema in uno stato b caratterizzato da S_b e N_b , l'insieme dei due ha entropia $S_a + S_b$ e probabilità termodinamica $N_a N_b$. Se c'è una relazione tra probabilità ed entropia, deve essere tale da trasformare un prodotto in una somma: la funzione logaritmo ha questa proprietà.

Un esempio classico sul numero di stati dinamici corrispondenti a un certo stato termodinamico è quello che considera n particelle distinguibili suddivise in due scatole eguali. Nella tabella 12.1 indichiamo per alcuni piccoli valori di n i vari stati termodinamici differenti tra loro sulla base di quante particelle stanno a sinistra e quante a destra; N è il numero di stati dinamici corrispondenti a una certa partizione, cioè il numero di modi per realizzare questa partizione. Si vede che se n è il numero di particelle, $n+1$ è il numero di stati termodinamici e 2^n il numero totale di stati dinamici.

Tabella 12.1

$n = 2$			$n = 6$			$n = 10$		
sinistra	destra	N	sinistra	destra	N	sinistra	destra	N
0	2	1	0	6	1	1	9	10
1	1	2	1	5	6	2	8	45
2	0	1	2	4	15	3	7	120
			3	3	20	4	6	210
			4	2	15	5	5	252
			5	1	6	6	4	210
			6	0	1	7	3	120
						8	2	45
						9	1	10
						10	0	1

Il numero di stati dinamici corrispondenti a uno stato termodinamico con m particelle a destra e $n-m$ a sinistra è dato dalla formula di calcolo combinatorio

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

che rappresenta il numero di combinazioni distinte di n oggetti a gruppi di m . Per esempio, la ripartizione di 6 particelle con 2 in una scatola si può fare in $N=15$ modi diversi:

$$N = \binom{6}{2} = \frac{6!}{2!4!} = \frac{5 \cdot 6}{2} = 15$$

N è massimo quando il numero di particelle è eguale nelle due scatole: *lo stato più probabile corrisponde all'equipartizione*.

Se con 6 particelle il rapporto tra la probabilità di una distribuzione uniforme e quella con una sola particella a destra (o a sinistra) è pari a $20/6$, con 10 particelle sale a $252/10$. Passando a 10^2 , 10^3 , ... particelle i rapporti di probabilità crescono molto

rapidamente. L'esempio si presta molto bene per spiegare la ripartizione di un gas tra due contenitori comunicanti: se il numero di molecole fosse piccolo si potrebbero osservare fluttuazioni di densità nei contenitori, ma con un numero di molecole che è dell'ordine del numero di Avogadro si osservano solo stati assai prossimi all'equilibrio. Gli stati lontani da quelli più probabili non sono impossibili, ma sono talmente improbabili che non riusciremo mai ad osservarli. Concludiamo che non solo il gas non si concentrerà mai spontaneamente in un solo contenitore, ma che nemmeno piccolissime variazioni di densità nei due contenitori saranno osservate.

Un gas che compie un'espansione libera si trova inizialmente nelle condizioni della prima riga della tabella 12.1; alla fine della trasformazione lo troviamo equipartito tra i due contenitori. Il sistema è isolato e la sua entropia è aumentata; d'altra parte la probabilità termodinamica ha raggiunto il massimo valore possibile. La situazione è in realtà più complessa: anche nello stato termodinamico iniziale il numero di stati dinamici è enorme, perché le molecole non sono ferme; tuttavia nell'espansione aumentano. Infatti la temperatura, e quindi l'energia cinetica media del moto molecolare, restano costanti, però aumenta il volume e quindi aumentano le configurazioni geometriche possibili, a parità di distribuzione delle velocità.

Passiamo a considerare un sistema gassoso non isolato, per esempio un gas che compie una trasformazione isocora: l'entropia del gas può aumentare o diminuire a seconda che venga ceduto o sottratto calore. In corrispondenza la probabilità termodinamica aumenta o diminuisce perché, pur restando costante il volume, cambia la velocità media molecolare con la temperatura.

Un diverso esempio di applicazione della (12.31) a un sistema isolato si ha nella determinazione delle differenze di probabilità termodinamica in uno scambio di calore tra due sorgenti. Supponiamo che il calore $Q = 1 \text{ J}$ passi da una sorgente a temperatura $T_2 = 301 \text{ K}$ a una sorgente a temperatura $T_1 = 300 \text{ K}$. Sappiamo che

$$\Delta S_u = -\frac{Q}{T_2} + \frac{Q}{T_1} \cong 10^{-5} \frac{\text{J}}{\text{K}} .$$

Scriviamo questa stessa variazione di entropia come

$$\Delta S_u = (k_B \ln N_{\text{fin}} + \text{costante}) - (k_B \ln N_{\text{in}} + \text{costante}) = k_B \ln \frac{N_{\text{fin}}}{N_{\text{in}}}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{N_{\text{fin}}}{N_{\text{in}}} = \frac{\Delta S_u}{k_B} \cong 10^{18} \quad , \quad \frac{N_{\text{fin}}}{N_{\text{in}}} \cong e^{10^{18}} :$$

tale è il rapporto tra la probabilità dello stato finale e la probabilità dello stato iniziale. L'osservazione del processo inverso, cioè passaggio spontaneo di calore da 300 K a 301 K è estremamente improbabile.

Allo stesso modo si potrebbe calcolare il rapporto di probabilità termodinamica tra stato finale e stato iniziale di una trasformazione adiabatica irreversibile generica: il gas si raffredda, ma si espande e la probabilità termodinamica aumenta.

Accenniamo infine a una sostanza che cambia fase. Premettiamo che in un cambiamento di fase si ha un mutamento della struttura interna: da un solido spazialmente ordinato si passa a un liquido che, pur presentando un certo ordine su piccole distanze, è spazialmente disordinato e a un gas che è completamente disordinato e in cui ogni molecola ha a disposizione un volume notevole (circa 1000 volte maggiore che nel liquido, se guardiamo il rapporto delle densità). Il numero di stati dinamici aumenta in corrispondenza. Anche l'entropia aumenta: per far passare una sostanza dalla fase solida alla fase liquida occorre fornire una certa quantità di

calore per unità di massa e ΔS è dato da (12.16); altrettanto succede nella evaporazione e nella sublimazione. Nei processi inversi l'entropia della sostanza diminuisce e diminuisce la probabilità termodinamica.

Con questi pochi esempi abbiamo messo qualitativamente in evidenza il legame tra entropia e probabilità termodinamica; abbiamo inoltre mostrato come si possa usare quantitativamente la (12.31) per una stima dei rapporti tra probabilità termodinamiche.

La relazione di Boltzmann, che costituisce il collegamento tra la termodinamica macroscopica e la trattazione statistica dei fenomeni termici, suggerisce che le impossibilità sancite dal secondo principio derivino da enormi differenze di probabilità. Da questo punto di vista potremmo correttamente utilizzare il termine *estremamente improbabile al posto di impossibile* per dare maggiore precisione concettuale agli enunciati del secondo principio (però la realtà sperimentale resta quella descritta).

La (12.31) lega l'aumento dell'entropia nell'evoluzione di un sistema isolato alla tendenza del sistema a occupare stati sempre più probabili. Spesso questo fatto viene brevemente riferito come tendenza di un sistema isolato dall'ordine al disordine; però è preferibile parlare di *tendenza verso stati termodinamici in cui è a disposizione il maggior numero di stati dinamici possibili*, il che non comporta necessariamente maggior disordine, a meno che non si intenda disordine come sinonimo di probabilità termodinamica.

Prendiamo per esempio in esame il seguente processo: un blocco di ghiaccio alla temperatura di fusione $T_0 = 273.15$ K si trova dentro un contenitore adiabatico e su di esso viene versata una piccola massa m d'acqua a temperatura $T_0 + \Delta T$, con ΔT piccolo. L'acqua cede al ghiaccio il calore $-Q = -m c \Delta T$ portandosi a T_0 , una massa $m_g = Q/\lambda$ di ghiaccio fonde e alla fine abbiamo acqua e ghiaccio in equilibrio a T_0 . La variazione di entropia dell'universo è

$$\Delta S_u = \Delta S_a + \Delta S_g = m c \ln \frac{T_0}{T_0 + \Delta T} + \frac{m c \Delta T}{T_0} = m c \ln \frac{T_0}{T_0 + \Delta T} + \frac{m_g \lambda}{T_0}$$

ed è positiva. Con $m = 0.1$ kg e $\Delta T = 10$ K risulta $m_g = 12.5 \cdot 10^{-3}$ kg, $\Delta S_a = -15.05$ J/K, $\Delta S_g = 15.33$ J/K, $\Delta S_u = 0.28$ J/K.

Inizialmente avevamo acqua a $T_0 + \Delta T$ e ghiaccio a T_0 , alla fine c'è un po' più d'acqua a T_0 e un po' meno ghiaccio a T_0 . Il numero di stati dinamici dell'acqua iniziale è diminuito perché è scesa la sua temperatura, però nella fusione del ghiaccio la massa m_g è passata in uno stato con maggiore probabilità termodinamica: l'aumento ΔS_u ci dice che il numero di stati dinamici è complessivamente aumentato, malgrado la temperatura di una parte del sistema sia diminuita e, per certi versi, il sistema finale sembri più ordinato di quello iniziale.

A maggior ragione potremmo avere dubbi sul passaggio ordine-disordine se la temperatura iniziale del ghiaccio fosse stata $T < T_0$ e l'acqua fosse solidificata, per cui alla fine avremmo avuto ghiaccio a temperatura T' compresa tra T e T_0 , con un aumento di entropia.

Se però il concetto di maggior disordine a cui porterebbe un aumento di entropia dell'universo non viene legato, come intuitivamente si potrebbe pensare, al valor medio dell'energia molecolare, ma più in generale al numero di configurazioni dinamiche accessibili, che non dipende soltanto dalle velocità, la questione si risolve. In questo senso la (12.31) ci dà anche la corretta definizione di disordine molecolare.

La discussione su entropia e probabilità termodinamica porta alla conclusione che il secondo principio, e il principio di aumento dell'entropia che ad esso equivale, hanno origine dalla stessa composizione atomica della materia e dal fatto che gli

atomi, o le molecole, sono in movimento continuo e incontrollabile. Attraverso gli urti eventuali differenze tendono a scomparire e un sistema isolato si porta verso stati in cui grandezze macroscopiche come temperatura e pressione sono uniformi, segno della completa casualità del moto molecolare. In questi stati più probabili il numero di stati dinamici corrispondenti è massimo e di conseguenza è massima la nostra ignoranza sul piano della conoscenza meccanica del moto molecolare.

La stessa irreversibilità meccanica o termica ha origine da questa situazione: una volta raggiunto l'equilibrio è praticamente impossibile, a causa del gran numero di molecole presenti e del loro moto completamente disordinato, che si verifichino le condizioni per trasferire stabilmente energia da una parte del sistema ad un'altra, come sarebbe necessario per invertire una espansione libera o lo scambio di calore tra due corpi (da cui l'enunciato di Clausius). Si può anche intuire come, in tale contesto, sia praticamente impossibile anche la trasformazione integrale di calore in lavoro, ossia il passaggio completo da una forma di energia più disordinata a una meno disordinata (da cui l'enunciato di Kelvin-Planck).

12.12 CENNI SUL TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Terzo principio della termodinamica

Il terzo principio della termodinamica stabilisce che la variazione di entropia associata ad una trasformazione reversibile di un sistema tende a zero al tendere a zero della temperatura termodinamica assoluta (enunciato di Nernst-Simon). Tale enunciato si applica in particolare ad ogni trasformazione isoterna reversibile durante la quale una variabile di stato intensiva del sistema cambia.

Esso venne proposto, in forma leggermente diversa, da Nernst nel 1906 in conseguenza di una serie di risultati sperimentali. La sua base teorica moderna richiede una formulazione statistico-quantistica dell'entropia ed esula dalla termodinamica classica.

L'entropia di un sistema in un dato stato si può scrivere in generale

$$S(T, X) = S(0, X) + \int_0^T \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}}$$

dove X è una coordinata termodinamica, ad esempio la pressione o il volume, che nel passaggio da 0 a T viene mantenuta costante; $S(0, X)$ è una costante che rappresenta il valore dell'entropia del sistema per $T = 0$. È stata avanzata l'ipotesi che per T tendente a zero non solo le variazioni dell'entropia, ma anche l'entropia stessa tenda a zero, per cui la costante $S(0, X)$ sarebbe nulla per qualsiasi sistema termodinamico allo zero assoluto. In tale ipotesi l'entropia in un generico stato A si scrive

$$S_A = \int_0^{T_A} \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} ;$$

inoltre anche la costante di (12.31) risulta nulla e quindi, da $S = 0$ per $T = 0$, segue $N = 1$: nello stato termodinamico di zero assoluto qualsiasi sistema avrebbe un solo stato dinamico.

In effetti l'ipotesi di nullità dell'entropia per $T = 0$, che appare corretta in moltissimi casi, è valida per quei sistemi che sono in grado di raggiungere uno stato di equilibrio termodinamico interno anche a bassissima temperatura. Esistono però dei sistemi, come ad esempio il vetro di silice e alcuni solidi molecolari (H_2, N_2, CO_2) che presentano un valore dell'entropia diverso da zero anche per $T = 0$.

Per quanto riguarda il vetro di silice tale risultato è conseguenza del fatto che a

bassissime temperature la trasformazione del vetro a quarzo cristallino, dove le molecole di $Si O_2$ sono disposte ordinatamente (unico stato dinamico) è estremamente lenta ovvero improbabile. Il sistema mantiene lo stato amorfo, caratterizzato da un elevato numero di stati dinamici e pertanto $S(0, X)$ è maggiore di zero.

Nel caso dei solidi molecolari avviene che al di sotto di una certa temperatura la probabilità di rotazione delle molecole, che porterebbe ad uno stato finale caratterizzato dalla stessa orientazione di tutte le molecole (stato dinamico unico), è praticamente nulla; il sistema presenta molecole spazialmente ordinate, ma orientate completamente a caso e la sua entropia, anche per $T = 0$, è maggiore di zero.

Questi risultati, che contraddicono la validità generale dell'ipotesi $S(0) = 0$, non sono però in contrasto con l'enunciato del terzo principio.

Dal terzo principio segue il fatto che *i calori specifici devono tendere a zero al tendere a zero della temperatura*, risultato confermato sperimentalmente; così come è confermata un'altra deduzione, *la tendenza a zero per $T \rightarrow 0$ del coefficiente di dilatazione termica di ogni sostanza*.

Per quanto riguarda la proprietà dei calori specifici, osserviamo che il calore specifico molare è dato, nella forma generale, da

$$c_x = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_x = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_x = \left(\frac{\partial s}{\partial \ln T} \right)_x$$

dove X è la coordinata termodinamica che si mantiene costante ed s l'entropia molare. Per $T \rightarrow 0$, $\ln T$ tende a meno infinito e ds , per il terzo principio, tende a zero. Pertanto c_x tende a zero. Ciò è confermato, come si è detto, sperimentalmente: a bassi valori di T , il calore specifico è proporzionale a T^3 per materiali non conduttori e a T per metalli.

La conseguenza forse più importante del terzo principio è l'impossibilità di raggiungere lo zero assoluto. Per $T \rightarrow 0$ la variazione di entropia associata ad una trasformazione isoterma reversibile tende a zero e quindi tende a zero il prodotto $T \Delta S$, che è il valore del calore scambiato. Pertanto, al tendere a zero della temperatura, diventa sempre più arduo sottrarre calore a un corpo. Il risultato che con un numero finito di processi non è possibile raggiungere lo zero assoluto viene assunto come enunciato del terzo principio della termodinamica, alternativo, ma equivalente a quello di Nernst-Simon.

12.13 POTENZIALI TERMODINAMICI

Dall'espressione infinitesima del primo principio (10.7) e da (12.21), scritta come $T dS \geq dQ$, abbiamo $dU + dW = dQ \leq T dS$ ovvero

$$dU + dW - T dS \leq 0 \quad . \quad (12.32)$$

Il segno di eguaglianza vale solo se la trasformazione è reversibile. Supponendo di poter esprimere il lavoro come $p dV$ otteniamo

$$dU + p dV - T dS \leq 0 \quad . \quad (12.33)$$

Questa relazione costituisce la base per la definizione di alcune funzioni di stato, dette *potenziali termodinamici*, che sono utili in particolari trasformazioni per trovare le condizioni di equilibrio di un sistema. Tutte queste funzioni hanno la stessa unità di misura di lavoro e energia.

Entalpia libera

Consideriamo un sistema che compie una trasformazione da uno stato A a uno stato B tali da avere temperatura e pressione eguali tra loro ed eguali, per esempio, a quelle dell'ambiente. Durante la trasformazione T e p dell'ambiente restano costanti mentre i corrispondenti valori del sistema sono in generale diversi, se la trasformazione non è reversibile.

Da (12.33), se p e T sono costanti, abbiamo

$$d(U + pV - TS) \leq 0 \quad \Rightarrow \quad dG \leq 0 \quad ;$$

Entalpia libera o
potenziale di Gibbs

$$G = U + pV - TS \quad (12.34)$$

è una funzione di stato, detta *entalpia libera* o *potenziale di Gibbs*, che ha la proprietà di decrescere per una trasformazione tra stati con la stessa temperatura e pressione. Pertanto *lo stato di equilibrio termodinamico di un sistema in condizioni isotermi e isobare è quello in cui l'entalpia libera del sistema è minima*. È chiaro che le condizioni suddette si riferiscono allo stato iniziale e finale, ma per il calcolo di G non importa come si svolge la trasformazione perché G è funzione di stato; è lecito dunque supporre p e T sempre costanti, come abbiamo fatto per ricavare $G_B \leq G_A$.

Energia libera

Si ripete l'argomento precedente, però in condizioni isotermi e isocore, cioè temperatura e volume eguali negli stati iniziale e finale. In questo caso da (12.33) abbiamo

$$d(U - TS) \leq 0 \quad \Rightarrow \quad dF \leq 0 \quad ;$$

Energia libera o
potenziale di Helmholtz

$$F = U - TS \quad (12.35)$$

è detta *energia libera* o *potenziale di Helmholtz*. Il valore minimo dell'energia libera indica il raggiungimento dello stato di equilibrio termodinamico in condizioni isotermi e isocore.

Nel caso resti costante solo la temperatura dell'ambiente esterno e quindi del sistema nello stato iniziale e finale, da (12.32)

$$dW \leq TdS - dU = -dF \quad ,$$

$$W \leq -\Delta F \quad . \quad (12.36)$$

In queste condizioni isotermi il lavoro massimo ottenibile è eguale alla diminuzione di energia libera, se la trasformazione è reversibile; altrimenti $-\Delta F$ è il limite superiore.

Si verifica subito che per una trasformazione isotermica reversibile di un gas ideale ($\Delta U = 0$) risulta

$$W = -\Delta F = -\Delta(U - TS) = T\Delta S$$

e da (12.29) si ritrova (11.23). Da (12.36) impariamo che in una isotermica irreversibile di un gas ideale calore e lavoro scambiati sono necessariamente minori che nella

reversibile avente gli stessi estremi.

Entalpia

Siano ora eguali, nello stato iniziale e finale, pressione ed entropia. Da (12.33)

$$\begin{aligned} d(U + pV) &\leq 0 \quad \Rightarrow \quad dH \leq 0 \quad ; \\ H &= U + pV \end{aligned} \quad (11.24)$$

è la funzione di stato *entalpia* già introdotta nel paragrafo 11.6. Nei processi isobari e isoentropici lo stato di equilibrio termodinamico è quello di minima entalpia. Da (12.34) e (11.24) abbiamo

$$G = H - TS \quad . \quad (12.37)$$

La principale proprietà dell'entalpia è che la sua variazione è eguale al calore scambiato in una trasformazione isobara, come già rilevato nel paragrafo 11.6. Infatti

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad \text{e se} \quad dp = 0 \quad dH = dU + pdV = dQ \quad .$$

Questo risultato si applica alla maggior parte delle reazioni chimiche, che avvengono in contenitori aperti, sotto la pressione atmosferica. In una reazione chimica lo stato iniziale si riferisce ai reagenti, lo stato finale ai prodotti e abbiamo

$$\Delta H = H_{\text{prod}} - H_{\text{reag}} \quad ;$$

se $\Delta H > 0$ la reazione è endotermica, il sistema assorbe calore, se $\Delta H < 0$ la reazione è esotermica, il sistema cede calore.

Anche i cambiamenti di fase avvengono a pressione costante e le variazioni di entalpia sono quindi eguali ai calori scambiati. Prendiamo come riferimento un processo di evaporazione, rappresentato dal tratto orizzontale di isoterma nella figura 11.24, a cui partecipano n moli di sostanza. Il calore latente è

$$\lambda = \frac{H_2 - H_1}{n} = h_2 - h_1 \quad ,$$

dove h è l'entalpia molare (nel seguito indicheremo con la lettera minuscola i valori molarie delle varie funzioni di stato e delle variabili estensive); gli indici 1 e 2 si riferiscono alle due fasi.

La variazione di entropia è

$$S_2 - S_1 = \frac{n\lambda}{T} = \frac{n(h_2 - h_1)}{T} \quad \Rightarrow \quad s_2 - s_1 = \frac{\lambda}{T} = \frac{h_2 - h_1}{T} \quad .$$

Da questa e da (12.37)

$$h_1 - Ts_1 = h_2 - Ts_2 \quad \Rightarrow \quad g_1 = g_2 \quad :$$

durante l'evaporazione (o la condensazione) l'entalpia libera molare resta costante. Il risultato è in accordo con la proprietà di G : durante la trasformazione p e T sono costanti

② lo poniamo qui per non allargare
minimale entalpia
in altre edizioni
altri potenziali in
qualsiasi caso, se
le velle condizioni
mentre è facile



Fatti effetti sul
per vedere le
altrice e se
non altro
non ti può fare
è altrice proprio

e tutti gli stati sono di equilibrio, in essi G ha il suo valore minimo e non può cambiare.

Se consideriamo lo stesso cambiamento di fase a temperatura $T + dT$ e pressione $p + dp$, deve essere

$$g_1 + dg_1 = g_2 + dg_2 \Rightarrow dg_1 = dg_2 .$$

Da (12.34) per una trasformazione infinitesima reversibile

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT$$

perché $dU + pdV = TdS$. Quindi, sempre per mole,

Formula di Clapeyron

$$v_1 dp - s_1 dT = v_2 dp - s_2 dT \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)} .$$

Abbiamo così ritrovato dalle proprietà dell'entalpia libera durante i cambiamenti di fase la formula di Clapeyron (11.31).

Per completezza, notiamo altri due risultati che si ottengono da (12.32). Se nello stato iniziale e stato finale entropia e volume hanno lo stesso valore, è $dU \leq 0$: in condizioni isoentropiche e isocore lo stato di equilibrio è individuato dal minimo dell'energia interna.

Se U e V sono costanti, con il che $dQ = 0$, cioè la trasformazione è adiabatica, $TdS \geq 0$ e ritroviamo il principio di aumento dell'entropia per i sistemi isolati, come deve essere avendo introdotto in partenza (12.21).

Riassumendo, l'introduzione dei potenziali termodinamici è utile nella ricerca degli stati di equilibrio termodinamico dei sistemi che compiono le trasformazioni descritte; si tratta di casi comuni visto che spesso una trasformazione naturale si svolge in contatto con l'ambiente che è a temperatura e pressione costanti.

Nell'evoluzione verso lo stato di equilibrio abbiamo individuato quali funzioni decrescono, indicando così il verso del fenomeno: precisamente

F	T e V
H	S e p costanti
G	T e p

La decrescita si arresta nello stato di equilibrio quando il potenziale termodinamico considerato ha raggiunto il valore minimo.

Il termine potenziale termodinamico viene usato per queste funzioni che servono a individuare gli stati di equilibrio di un sistema termodinamico in analogia con la terminologia meccanica: infatti la condizione di equilibrio stabile di un sistema meccanico corrisponde al valore minimo dell'energia potenziale.

Nota. Entalpia e reazioni chimiche.

La maggior parte delle reazioni chimiche avviene in condizioni di pressione esterna costante, e pari alla pressione atmosferica, per cui il calore complessivamente scambiato dal sistema formato dai reagenti e dai prodotti di reazione, è eguale alla variazione di entalpia tra stato finale e iniziale:

$$Q = \Delta H = H(\text{prodotti di reazione}) - H(\text{reagenti}).$$

Quando il calore è ceduto all'ambiente ΔH è negativa e si parla di *reazione esotermica* (caso tipico sono i processi di combustione), quando invece il calore è assorbito dal sistema ΔH è positiva e la *reazione* si dice *endotermica* (come ad esempio avviene nella scissione di un composto nei suoi componenti).

Il processo di combustione del metano in presenza di ossigeno porta alla produzione di anidride carbonica e vapor d'acqua:



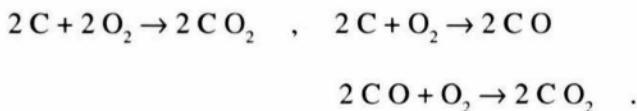
Per ogni mole di metano che brucia (si tratta di 16 grammi) vengono ceduti all'ambiente $802 \cdot 10^3 \text{ J}$ sotto forma di calore e quindi $(\Delta H)_n = -802 \cdot 10^3 \text{ J/mole}$; nella combustione di n moli di metano la variazione di entalpia è $n(\Delta H)_n$, essendo l'entalpia una grandezza estensiva. Se la reazione viene fatta avvenire in senso contrario, produzione di metano e ossigeno da anidride carbonica e vapor d'acqua, la variazione di entalpia è opposta, il processo è endotermico.

Quest'ultima proprietà discende dal fatto che l'entalpia è una funzione di stato; un'altra conseguenza molto importante è che *la variazione di entalpia in una reazione chimica non dipende da come avviene la reazione, cioè direttamente o per stadi intermedi, risultato noto anche come legge di Hess*. Ad esempio, se una reazione può avvenire direttamente dallo stato 1 allo stato 3 oppure con uno stadio intermedio, dallo stato 1 allo stato 2 e poi dallo stato 2 allo stato 3, abbiamo

$$\Delta H_{1,3} = \Delta H_{1,2} + \Delta H_{2,3} \quad .$$

L'aspetto pratico di questa relazione è che può essere utilizzata come equazione in una incognita per calcolare una delle tre variazioni di entalpia, note le altre due, come chiariamo con l'esempio seguente.

Quando una mole di carbonio brucia producendo anidride carbonica $(\Delta H)_{n,1} = -393.5 \cdot 10^3 \text{ J/mole}$, quando invece il risultato è ossido di carbonio, $(\Delta H)_{n,2} = -110.5 \cdot 10^3 \text{ J/mole}$. Scriviamo questi processi:



Complessivamente al processo partecipano due moli di carbonio e due di ossigeno con la formazione di due moli di anidride carbonica, però in un caso avviene la formazione intermedia di ossido di carbonio. Dalla legge di Hess

$$\begin{aligned} -2 \cdot 393.5 \cdot 10^3 &= -2 \cdot 110.5 \cdot 10^3 + \Delta H_{2,3} \\ \Rightarrow \Delta H_{2,3} &= -566 \cdot 10^3 \text{ J} \quad . \end{aligned}$$

Abbiamo così ricavato il risultato che nella combustione di una mole di ossido di carbonio che porta a una mole di anidride carbonica vengono ceduti all'ambiente $283 \cdot 10^3 \text{ J}$, ovvero che per scindere l'anidride carbonica in ossido di carbonio e ossigeno occorre cedere al sistema $283 \cdot 10^3 \text{ J}$ per mole di CO_2 .

Nella reazione appena descritta si parte da due elementi, carbonio e ossigeno, e si forma il composto anidride carbonica; la variazione di entalpia, in questo e nei casi analoghi, si chiama anche *entalpia o calore di formazione* (quindi per CO_2 l'entalpia di formazione è $-393.5 \cdot 10^3 \text{ J/mole}$). Si assume nulla per definizione l'entalpia di formazione degli elementi.

Reazione esotermica

Reazione endotermica

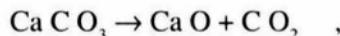
Legge di Hess

Calore di formazione
Entalpia di formazione

Il valore dell'entalpia di formazione in una reazione non dipende solo dalla reazione specifica, ma anche dalla temperatura e pressione a cui è stata realizzata.

Ciò è conseguenza del fatto che lo stato di un sistema dipende dalle coordinate termodinamiche p e T e l'entalpia è una funzione di stato. Pertanto i valori ΔH di varie reazioni possono essere confrontati solo se misurati nelle medesime condizioni di temperatura e pressione. A tal fine sono state fissate alcune condizioni arbitrarie di temperatura e pressione, che sono definite come *condizioni standard*, cioè pressione atmosferica e temperatura di 298 K (= 25°C).

In tabella 12.2 riportiamo le entalpie di formazione per alcuni composti; ne illustriamo l'uso con un esempio. Nella reazione in cui il carbonato di calcio dà ossido di calcio e anidride carbonica,



le entalpie di formazione sono, rispettivamente, $-1207 \cdot 10^3$, $-635.5 \cdot 10^3$, $-393.5 \cdot 10^3$ J/mole. Pertanto l'entalpia di formazione dei prodotti di reazione è $-1029 \cdot 10^3$ J. Nel passaggio dallo stato iniziale allo stato finale l'entalpia varia di

$$\Delta H = (-1029 \cdot 10^3) - (-1207 \cdot 10^3) = 178 \cdot 10^3 \text{ J} .$$

Tabella 12.2 - Entalpie standard di formazione.

Sostanza	ΔH (J/mole)	Sostanza	ΔH (J/mole)
Ag Cl (s)	$-127.00 \cdot 10^3$	H NO ₃ (l)	$-173.20 \cdot 10^3$
Al ₂ O ₃ (s)	$-166.98 \cdot 10^4$	H ₂ SO ₄ (l)	$-811.32 \cdot 10^3$
CO (g)	$-110.50 \cdot 10^3$	K Cl (s)	$-435.89 \cdot 10^3$
CO ₂ (g)	$-393.50 \cdot 10^3$	N H ₃ (g)	$-461.90 \cdot 10^2$
CH ₄ (g)	$-748.48 \cdot 10^2$	NO (g)	$903.70 \cdot 10^2$
C ₂ H ₂ (g)	$226.75 \cdot 10^3$	NO ₂ (g)	$338.00 \cdot 10^2$
C ₂ H ₄ (g)	$522.84 \cdot 10^2$	N ₂ O (g)	$816.00 \cdot 10^2$
Ca CO ₃ (s)	$-120.71 \cdot 10^4$	Na Cl (s)	$-411.00 \cdot 10^3$
Ca Cl ₂ (s)	$-795.00 \cdot 10^3$	Na OH (s)	$-426.80 \cdot 10^3$
Ca O (s)	$-635.50 \cdot 10^3$	Na ₂ SO ₄ (s)	$-138.45 \cdot 10^4$
Cr ₂ O ₃ (s)	$-113.97 \cdot 10^4$	Pb O (s)	$-219.20 \cdot 10^3$
Fe O (s)	$-271.90 \cdot 10^3$	SO ₂ (g)	$-296.90 \cdot 10^3$
Fe ₂ O ₃ (s)	$-822.20 \cdot 10^3$	SO ₃ (g)	$-395.20 \cdot 10^3$
H ₂ O (g)	$-241.80 \cdot 10^3$	Si Cl ₄ (l)	$-640.10 \cdot 10^3$
H ₂ O (l)	$-285.90 \cdot 10^3$	Si O ₂ (s)	$-910.90 \cdot 10^3$
H Cl (g)	$-923.00 \cdot 10^2$	Zn O (s)	$-348.00 \cdot 10^3$

L'entalpia di formazione degli elementi come, ad esempio Ag (s), Al (s), C (s, grafite), Ca (s), Cl₂ (g), Cr (s), Fe (s), H₂ (g), K (s), N₂ (g), Na (s), O₂ (g), Pb (s), S (s), Si (s), Zn (s) sono nulle.

Le lettere s, l, g stanno per solido, liquido, gas.

La reazione è dunque endotermica e avviene solo se viene ceduto dall'ambiente al sistema il calore $178 \cdot 10^3$ J/mole.

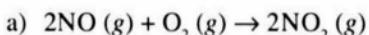
In generale dunque la variazione di entalpia in una reazione chimica può essere scritta

$$\Delta H = \sum_f H_f - \sum_i H_i ,$$

dove $\sum_f H_f$ indica la somma delle entalpie di formazione dei composti nello stato finale, cioè dei prodotti di reazione, e $\sum_i H_i$ la somma delle entalpie di formazioni dei composti nello stato iniziale, cioè dei reagenti; se un reagente o un prodotto di reazione è un elemento la corrispondente entalpia di formazione si assume nulla, come detto.

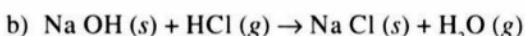
ESEMPIO 12.6

Si calcoli la variazione di entalpia per le seguenti reazioni:

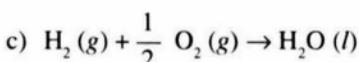


$$\Delta H = (-411.00 - 241.80) - (-426.80 - 92.30) \text{ kJ} =$$

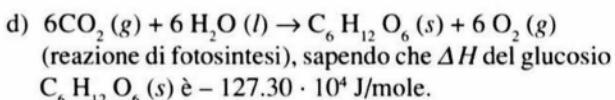
$$= -133.70 \text{ kJ.}$$



In condizioni standard la reazione è esotermica.



c) Le entalpie di formazione per H_2 , O_2 ed $\text{H}_2\text{O}(l)$ sono rispettivamente 0, 0, -285.9 kJ/mole.



$$\Delta H = -285.9 \text{ kJ} .$$

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(s)$ è $-127.30 \cdot 10^4 \text{ J/mole}$.

a) Le entalpie di formazione per N_2O , O_2 e NO_2 sono rispettivamente 90.4, 0, 33.8 kJ/mole.

In condizioni standard la reazione è esotermica.
d) Le entalpie di formazione per CO_2 , $\text{H}_2\text{O}(l)$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ e O_2 sono rispettivamente -393.5, -285.9, -1273.0, 0 kJ/mole.

$$\Delta H = (2 \cdot 33.8 - 2 \cdot 90.4) \text{ kJ} = -112.2 \text{ kJ} .$$

$$\Delta H = -1273 - (-6 \cdot 393.5 - 6 \cdot 285.9) \text{ kJ} = +2803.4 \text{ kJ.}$$

In condizioni standard la reazione è esotermica.

La reazione è endotermica con un elevato valore del calore di formazione per mole di glucosio. La grande quantità di energia richiesta è fornita dalla luce solare.

b) Le entalpie di formazione per NaOH , HCl , NaCl e H_2O sono rispettivamente -426.8, -92.30, -411.00, -241.8 kJ/mole.

L'ultima relazione scritta è molto utile per determinare la variazione di entalpia globale se sono note le entalpie di formazione oppure per calcolare l'entalpia di formazione di un particolare composto se sono note le entalpie di formazione degli altri partecipanti alla reazione e la variazione globale di entalpia. In tutti questi calcoli bisogna prestare attenzione ai numeri di moli delle varie sostanze, cioè ai coefficienti che compaiono davanti ai simboli dei composti.

Osserviamo infine che abbiamo trattato qui per la prima volta un sistema la cui composizione non resta costante durante la trasformazione; lo stato iniziale è di equilibrio termodinamico (per questo basta immaginare separati i reagenti, ciascuno in equilibrio alla data temperatura e pressione) e lo stesso si può dire per lo stato finale, però la composizione del sistema è cambiata, pur restando la stessa la massa totale. Riprenderemo questo argomento da un punto di vista generale nel paragrafo 12.18.

12.14 PROPRIETÀ GENERALI DEI SISTEMI pVT

Le leggi della termodinamica che abbiamo finora esposto, così come le definizioni delle grandezze termodinamiche, si applicano a qualsiasi sistema; in realtà, per esemplificare e capirne il significato in applicazioni pratiche, ci siamo riferiti a trasformazioni in sistemi composti da una o più sostanze pure: un blocco di metallo,

una massa di liquido e, soprattutto, un certo numero di moli di gas, quasi sempre ideale.

Questi sistemi sono descrivibili tramite le coordinate termodinamiche p, V, T , legate tra loro da un'equazione di stato, caratteristica del sistema (si veda il paragrafo 10.2); essi sono chiamati sistemi semplici o sistemi pVT .

Una grandezza termodinamica funzione di stato, come l'energia interna, l'entropia e i potenziali termodinamici, è funzione di una qualsiasi coppia delle variabili di stato p, V, T e può a sua volta essere considerata una coordinata termodinamica: abbiamo visto un esempio nei diagrammi $T S$ del paragrafo 12.6.

All'equazione di stato scritta nella forma esplicita $V = V(p, T)$ si può applicare il teorema del differenziale totale (appendice A):

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT . \quad (12.38)$$

La lettera scritta accanto al simbolo di derivata parziale ricorda esplicitamente che la derivata è eseguita mantenendo costante quella variabile, ad esempio derivata del volume rispetto alla pressione mantenendo costante la temperatura.

I coefficienti della (12.38) sono legati a proprietà elastiche e termiche del sistema. Precisamente ricordiamo dal paragrafo 8.5 che si definisce *modulo di compressibilità isotermica* la grandezza β tale che

$$\frac{1}{\beta} = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T , \quad (8.7)$$

Coefficiente di compressibilità isotermica

ovvero tale che il suo reciproco κ (*coefficiente di compressibilità isotermica*) dà il valore assoluto della variazione relativa del volume con la pressione a temperatura costante (a un aumento della pressione corrisponde sempre una diminuzione di volume, per cui β è sempre positiva).

Coefficiente di dilatazione cubica

Inoltre abbiamo definito nel paragrafo 10.10 il *coefficiente di dilatazione cubica*

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p , \quad (10.24)$$

che dà la variazione relativa di volume con la temperatura a pressione costante; α può essere sia positivo (nella maggior parte delle sostanze) che negativo, come avviene nell'acqua tra 0°C e 4°C (figura 10.15).

Alcuni valori di α e β sono riportati rispettivamente nelle tabelle 10.9 e 8.4.

Dalle definizioni (8.7) e (10.24) ricaviamo che

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = - \frac{V}{\beta} , \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha V \quad (12.39)$$

e quindi la (12.38) può essere scritta

$$dV = - \frac{V}{\beta} dp + \alpha V dT . \quad (12.40)$$

Da questa si ottengono le relazioni

$$dp = - \frac{\beta}{V} dV + \alpha \beta dt , \quad (12.41)$$

$$dT = \frac{1}{\alpha V} dV + \frac{1}{\alpha \beta} dp , \quad (12.42)$$

e per i coefficienti abbiamo espressioni analoghe a (12.39):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = - \frac{\beta}{V} , \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \alpha \beta , \quad (12.43)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{1}{\alpha V} , \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{1}{\alpha \beta} . \quad (12.44)$$

In pratica bastano le due grandezze α e β per caratterizzare le relazioni tra le variazioni infinitesime di volume, pressione e temperatura. Sia α che β sono in generale funzioni delle coordinate termodinamiche, però nei solidi e nei liquidi la dipendenza è piuttosto debole per cui possono essere considerate costanti in intervalli non molto ampi di variabilità delle coordinate.

Assumendo α e β costanti la (12.40) può essere facilmente integrata con il risultato

$$V_B / V_A = e^{\alpha(T_B - T_A)} - \frac{1}{\beta} (p_B - p_A)$$

se A e B sono gli stati iniziale e finale; similmente si possono integrare (12.41) e (12.42).

Ricordiamo infine, con riferimento alla figura 11.24, che al punto critico l'isoterma di un fluido reale presenta un flesso a tangente orizzontale e quindi $(\partial p / \partial V)_T = 0$. Ne segue che in un fluido al *punto critico*

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{(\partial p / \partial T)_V}{V (\partial p / \partial V)_T} = \infty ,$$

$$\beta = \left[- \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right]^{-1} = - V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0 ,$$

avendo usato i risultati dell'appendice A per le derivate parziali.

ESEMPIO 12.7

Calcolare i valori di α e β in un gas ideale.

$$= \frac{n R T}{p^2 V} = \frac{1}{p} .$$

Soluzione

In un gas ideale $p V = n R T$ per cui

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{n R}{p} \Rightarrow \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{n R}{p V} = \frac{1}{T} ,$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = - \frac{n R T}{p^2} \Rightarrow \beta = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T =$$

Quindi $\alpha = 1/T$, $\beta = p$: le relative proprietà termiche ed elastiche sono determinate direttamente dalle coordinate termodinamiche temperatura e pressione. Pertanto i gas reali, sufficientemente lontani dal punto di liquefazione, hanno praticamente gli stessi coefficienti di dilatazione cubica e di compressibilità isotermica.

ESEMPIO 12.8

Una data massa di acqua (o mercurio o rame) si trova alla temperatura ambiente e alla pressione di 10^5 Pa ($= 1 \text{ bar} \approx 1 \text{ atm}$); essa viene riscaldata a volume costante facendo aumentare la temperatura di 1 K . Calcolare il corrispondente aumento di pressione.

Soluzione

A volume costante $dV = 0$ e da (12.41) si ha

$$dp = \alpha \beta dT \Rightarrow \Delta p = \alpha \beta \Delta T$$

assumendo α e β costanti. In base ai valori noti delle costanti abbiamo

ESEMPIO 12.9

Consideriamo le stesse sostanze dell'esempio 12.8, che occupano a pressione atmosferica un volume $V = 10^{-3} \text{ m}^3$, e sottoposte, in modo isotermo reversibile, a una variazione di pressione $\Delta p = 100 \text{ bar} = 10^7 \text{ Pa}$. Calcolare il lavoro fornito nel processo.

Soluzione

Essendo la trasformazione reversibile $dW = pdV$; inoltre da (12.40) se $dT = 0$ si ha $dV = -V dp / \beta$. Pertanto

$$W = \int p dV = - \int \frac{V}{\beta} p dp .$$

Assumiamo nel calcolo del lavoro costante β e trascurabile la variazione di V (considerati i grandi valori del modulo di compressibilità); allora

$$W = - \frac{V}{2\beta} (p_B^2 - p_A^2) \equiv - \frac{V}{2\beta} p_B^2$$

ESEMPIO 12.10

Per un volume $V = 10^{-3} \text{ m}^3$ delle stesse sostanze degli esempi 12.8 e 12.9, a pressione atmosferica e temperatura ambiente, calcolare il lavoro in una trasformazione isobara in cui la temperatura aumenti di $\Delta T = 10 \text{ K}$.

Soluzione

In condizioni isobare $dp = 0$ e da (12.40) $dV = \alpha V dT$; quindi

$$W = \int p dV = \alpha V p \Delta T$$

assumendo α e V costanti per gli stessi motivi dell'esempio

$$\text{acqua } \Delta p = 1.8 \cdot 10^{-4} \cdot 2.1 \cdot 10^9 \Delta T = 3.8 \cdot 10^5 \Delta T ,$$

$$\text{mercurio } \Delta p = 1.8 \cdot 10^{-4} \cdot 2.8 \cdot 10^{10} \Delta T = 5.0 \cdot 10^6 \Delta T ,$$

$$\text{rame } \Delta p = 1.7 \cdot 10^{-5} \cdot 1.4 \cdot 10^{11} \Delta T = 2.4 \cdot 10^6 \Delta T ,$$

e, per un aumento di temperatura di 1 K , rispettivamente

$$\Delta p = 3.8 \text{ bar} , 50 \text{ bar} , 24 \text{ bar} .$$

Questo è l'aumento di pressione sulle pareti del contenitore che mantiene costante il volume.

Il segno meno significa che il lavoro è fatto sul sistema. In modulo:

$$\text{acqua } W = \frac{10^{-3}}{2.1 \cdot 10^9} \frac{10^{14}}{2} = 23.8 \text{ J} ,$$

$$\text{mercurio } W = \frac{10^{-3}}{2.8 \cdot 10^{10}} \frac{10^{14}}{2} = 1.8 \text{ J} ,$$

$$\text{rame } W = \frac{10^{-3}}{1.4 \cdot 10^{11}} \frac{10^{14}}{2} = 0.4 \text{ J} .$$

Le rispettive variazioni di volume ($\Delta V = V \Delta p / \beta$ in modulo) sono $4.8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$, $3.6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$, $0.8 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$, effettivamente molto piccole; l'ordine di grandezza di $\Delta V / V$ va da 10^{-3} a 10^{-4} .

12.9. Abbiamo:

$$\text{acqua } W = 1.8 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-3} \cdot 10^5 \cdot 10 = 0.18 \text{ J} ,$$

$$\text{mercurio come per l'acqua} ,$$

$$\text{rame } W = 1.7 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-3} \cdot 10^5 \cdot 10 = 0.02 \text{ J} .$$

Anche in questo caso le variazioni di volume sono molto piccole, rispettivamente $1.8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ (acqua e mercurio), $1.7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$ (rame).

Il teorema del differenziale totale si può applicare anche alla variazione di una funzione di stato. Per l'energia interna abbiamo tre possibili espressioni,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV , \quad (12.45)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp , \quad (12.46)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p dV ,$$

a seconda della coppia di variabili che si sceglie per esprimere la variazione infinitesima da uno stato di equilibrio ad un altro infinitamente vicino. Delle sei derivate due sole sono indipendenti.

In una trasformazione a volume costante il lavoro è nullo, dal primo principio $dQ = dU$ e si ottiene per il *calore specifico molare a volume costante*

$$c_v = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V . \quad (12.47)$$

Calore specifico molare a volume costante

Se si considera la massa invece del numero di moli basta sostituire m al posto di n e fare attenzione alle unità di misura.

Da (12.47) e (12.45) segue che la variazione di energia interna si può scrivere

$$dU = n c_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV : \quad (12.48)$$

in generale l'energia interna di un sistema pVT dipende dalla temperatura e dal volume, solo in un gas ideale $(\partial U / \partial V)_T = 0$.

Il calore scambiato in un processo reversibile infinitesimo risulta

$$dQ = dU + p dV = n c_v dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV . \quad (12.49)$$

Consideriamo ora la funzione di stato *entalpia*, già introdotta nel paragrafo 12.13 e precedentemente, per i gas ideali, nel paragrafo 11.6. In un processo reversibile, utilizzando (11.24), abbiamo

$$dQ = dU + p dV = d(H - pV) + p dV = dH - p dV - V dp + p dV$$

e quindi

$$dQ = dH - V dp , \quad (12.50)$$

formula strutturalmente analoga a $dQ = dU + p dV$ e con gli stessi limiti di validità. Se la pressione resta costante nella trasformazione la variazione di entalpia egualia il calore scambiato e questa proprietà, già ricavata nel paragrafo 12.13, resta valida anche se la trasformazione isobara è irreversibile.

Da $dQ = dH$ a pressione costante segue per il *calore specifico molare a pressione costante*

Calore specifico molare a
pressione costante

$$c_p = \frac{1}{n} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p . \quad (12.51)$$

Scrivendo la variazione di entalpia in funzione di temperatura e pressione

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

e servendoci di (12.51) otteniamo

$$dH = n c_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp , \quad (12.52)$$

per la quale vale lo stesso commento fatto a proposito di (12.48): in generale l'entalpia di un sistema pVT è funzione di due variabili, solo per un gas ideale $(\partial H / \partial p)_T = 0$.

La (12.52), inserita nella (12.50), permette di scrivere il calore scambiato in un processo reversibile infinitesimo:

$$dQ = n c_p dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] dp , \quad (12.53)$$

espressione alternativa a (12.49).

Riprendiamo ora la definizione (11.24) di entalpia:

$$dH = d(U + pV) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dV + d(pV) ,$$

avendo usato (12.45). Per una trasformazione isobara

$$\begin{aligned} n c_p &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ &= n c_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p . \end{aligned}$$

Ricorriamo a (10.24) e otteniamo

$$c_p - c_V = \frac{1}{n} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \alpha V . \quad (12.54)$$

Eguagliando (12.49) e (12.53) e utilizzando (12.54), (12.39), (12.43) si ottiene anche

$$c_p - c_V = -\frac{1}{n} \left[\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right] \alpha \beta . \quad (12.55)$$

ESEMPIO 12.11

Si consideri un gas reale per cui valgono le proprietà

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT , \quad U = cT - \frac{a}{V} + \text{costante}$$

con riferimento a una mole; a , b , c , R sono costanti. Calcolare c_p e c_v (l'espressione di U verrà giustificata successivamente).

Soluzione

Ricorriamo a (12.47) e (12.54), oltre che a (10.24):

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = c$$

$$\begin{aligned} c_p - c_v &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \alpha V = \left(\frac{a}{V^2} + p \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \\ &= \frac{R T}{V - b} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p . \end{aligned}$$

La derivata del volume rispetto alla temperatura a pressione costante si calcola esplicitando dall'equazione di stato la relazione tra V e T e risulta

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R V^2}{p V^2 + \frac{2 a b}{V} - a} .$$

In definitiva si ottiene

$$c_p - c_v = R \frac{p + \frac{a}{V^2}}{p - \frac{a}{V^2} + \frac{2 a b}{V^3}} = \frac{R}{1 - \frac{2 a (V - b)^2}{R T V^3}}$$

e si vede che la differenza tra i calori specifici dipende dai valori delle coordinate termodinamiche. Solo se $a = b = 0$ $c_p - c_v = R$.

Dopo energia interna ed entalpia prendiamo in esame l'entropia.

Possiamo scrivere, con il solito formalismo,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV ,$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp .$$

Dalla definizione $dS = dQ/T$ abbiamo

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{n c_v}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \frac{n c_p}{T}$$

e quindi

$$dS = n c_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV , \quad (12.56)$$

$$dS = n c_p \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp . \quad (12.57)$$

Se analizziamo l'insieme dei risultati che abbiamo ottenuto, vediamo che nelle varie formule compaiono le derivate dell'energia interna, dell'entalpia o dell'entropia rispetto alle coordinate p, V, T e i parametri α e β , a loro volta espressi tramite derivate del volume rispetto a temperatura e pressione. Per potere eseguire un calcolo effettivo occorre dunque conoscere l'equazione di stato e le espressioni esplicite delle funzioni di stato; dal confronto tra le pressioni teoriche e le misure sperimentali relative a c_p, c_V e al legame tra p, V , e T otterremo così sia una verifica della teoria che ha fornito le espressioni esplicite che la determinazione di eventuali parametri. L'esempio 12.11 mostra appunto questo modo di procedere. Altrimenti è dalle misure sperimentali che si ricavano valori di $(\partial U / \partial T)_V$ e $(\partial U / \partial V)_T$ e si cerca di trovare un'espressione fenomenologica di $U(V, T)$, oppure di $U(p, T)$ se sono state sviluppate le formule in funzione di questa coppia di variabili.

12.15 RELAZIONI DI MAXWELL

Il formalismo del paragrafo precedente può essere ulteriormente sviluppato ricorrendo alle proprietà delle forme differenziali lineari ricordate nel terzo paragrafo dell'appendice A.

Le coordinate termodinamiche direttamente misurabili p, V, T e le funzioni di stato U, S, H, F, G , a loro volta possibili coordinate termodinamiche anche se non direttamente misurabili, formano un insieme di otto variabili ciascuna delle quali può essere espressa come funzione di qualsiasi altre due, essendo appunto due sole le variabili indipendenti, come conseguenza dell'esistenza di una equazione di stato.

Possiamo pertanto scrivere sempre le relazioni

$$f = f(x, y) \quad , \quad df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy \quad ;$$

poiché sappiamo che df è un differenziale esatto, cioè che la forma differenziale lineare è integrabile con risultato univoco, deve valere la condizione di integrabilità

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad (12.58)$$

che costituisce un vincolo aggiuntivo per le nostre grandezze.

Riprendiamo le definizioni dei *potenziali termodinamici*

$$H = U + pV \quad , \quad F = U - TS \quad , \quad G = H - TS$$

e il primo principio $dU = dQ - dW$ che scriviamo

$$dU = TdS - pdV \quad , \quad (12.59)$$

facendo riferimento a una trasformazione infinitesima reversibile (ma il risultato non dipende dalla trasformazione). Deduciamo allora

$$dH = d(U + pV) = dU + pdV + Vdp = TdS - pdV + pdV + Vdp$$

ovvero

$$dH = T dS + V dp , \quad (12.60)$$

che poteva essere dedotta direttamente anche da (12.50). Analogamente

$$dF = d(U - TS) = T dS - p dV - T dS - S dT ,$$

$$dF = -S dT - p dV , \quad (12.61)$$

$$dG = d(H - TS) = T dS + V dp - T dS - S dT ,$$

$$dG = -S dT + V dp . \quad (12.62)$$

Le espressioni trovate per le variazioni infinitesime di U, H, F, G mostrano la dipendenza dalle variazioni di una coppia delle variabili considerate (p, V, T, S), che sono dette naturali; per l'energia interna sono ad esempio variabili naturali S e V , per l'entalpia S e p .

Confrontando (12.59), (12.60), (12.61), (12.62) con l'espressione generale

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

si ottiene

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p , \quad (12.62)$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T , \quad (12.63)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T , \quad (12.64)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p : \quad (12.65)$$

le variabili naturali si possono esprimere come derivate delle funzioni U, H, F, G .

Una conseguenza immediata di (12.65) è la possibilità di stabilire una relazione diretta tra U e F e tra H e G :

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_V ,$$

$$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_p .$$

La rappresentazione tramite le variabili naturali ha un notevole vantaggio concettuale: infatti la conoscenza per una data sostanza della relazione funzionale $U = U(S, V)$, oppure $H(S, p)$, $F(T, V)$, $G(T, p)$, costituisce una descrizione più completa di quella fornita dall'usuale relazione tipo $V = V(p, T)$.

Per esempio se è nota $U(S, V)$ si calcolano subito temperatura e pressione da

(12.62) e (12.63),

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V , \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S ,$$

e così si stabilisce il legame tra T, p e V , cioè l'equazione di stato. Anche H, F, G si calcolano facilmente dalle loro definizioni e da (12.64) e (12.65). Infine possiamo calcolare i calori specifici; ad esempio

$$\begin{aligned} c_V &= \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \\ &= \frac{1}{n} \frac{(\partial U / \partial S)_V}{(\partial T / \partial S)_V} = \frac{1}{n} \frac{(\partial U / \partial S)_V}{(\partial^2 U / \partial S^2)_V} . \end{aligned} \quad (12.66)$$

Malgrado questa semplicità concettuale le espressioni tipo $U(S, V)$ non vengono usate nella pratica in quanto U e S non sono grandezze direttamente misurabili, ma vengono sempre riferite alle più usuali coordinate p, V, T sperimentalmente accessibili, per cui la scrittura dell'equazione $U = U(S, V)$ non è facile. Una descrizione del sistema in termini di $V = V(p, T)$ e $U = U(T, V)$ risulta analiticamente più semplice.

ESEMPIO 12.12

Un sistema obbedisce all'equazione di stato

$$U = U(S, V) = A e^{S/A} / V^B$$

con A e B costanti. Determinare temperatura, pressione e calore specifico a volume costante e trovare a quale condizione devono soddisfare A e B affinché il sistema sia un gas ideale.

Soluzione

Dalle (12.62), (12.63)

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \frac{A}{V^B} \frac{e^{S/A}}{A} = \frac{U}{A} \Rightarrow U = A T ,$$

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = A e^{S/A} \frac{B}{V^{B+1}} = \frac{B}{V} U \Rightarrow p V = A B T :$$

è stata così stabilita la relazione tra p, V, T . Da (12.66)

$$\begin{aligned} n c_V &= \frac{(\partial U / \partial S)_V}{(\partial^2 U / \partial S^2)_V} = \frac{T}{(\partial T / \partial S)_V} = \\ &= \frac{T}{\frac{1}{A} (\partial U / \partial S)_V} = A . \end{aligned}$$

Inoltre da (12.54), essendo $(\partial U / \partial V)_T = 0$,

$$n (c_p - c_V) = p \alpha V = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = A B .$$

Quindi A è la capacità termica a volume costante, mentre $A B$ è la differenza tra le capacità termiche a pressione costante e a volume costante. Da $A = n c_V$ e $A B = n (c_p - c_V)$ risulta poi $B = \gamma - 1$ con $\gamma = c_p / c_V$. Il sistema ha tutte le caratteristiche di un gas ideale con calori specifici costanti; deve però essere $c_p - c_V = R$ ovvero $A B = n R$, cioè $A = n c_V, B = R / c_V$.

La reale utilità della formulazione attraverso le variabili naturali risulta dall'applicazione della condizione di integrabilità (12.58) alle relazioni da (12.59) a (12.62). Si ottiene

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V , \quad (12.67)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p , \quad (12.68)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V , \quad (12.69)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p . \quad (12.70)$$

Queste equazioni, che valgono in qualsiasi stato di equilibrio di un sistema pVT sono dette *relazioni di Maxwell*.

Un aspetto interessante è che esse legano le derivate dell'entropia a grandezze direttamente misurabili e la convenienza di ciò si vede considerando le (12.56) e (12.57), che diventano

$$dS = n c_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = n c_V \frac{dT}{T} + \alpha \beta dV , \quad (12.71)$$

$$dS = n c_p \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = n c_p \frac{dT}{T} - \alpha V dp . \quad (12.72)$$

Abbiamo usato la proprietà $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ (si veda A.2) e le definizioni di α e β . Poiché in generale le grandezze c_V, c_p, α, β sono note per le varie sostanze, si hanno in pratica utili relazioni per il calcolo delle variazioni di entropia.

Moltiplicando (12.71) e (12.72) per T otteniamo due espressioni per il calore scambiato dal sistema durante una trasformazione infinitesima reversibile:

$$dQ = n c_V dT + \alpha \beta T dV = n c_p dT - \alpha V T dp . \quad (12.73)$$

ESEMPIO 12.13

Si riprenda l'esempio 12.9, compressione isoterma reversibile, e si calcoli il calore scambiato, la variazione di entropia e la variazione di energia interna; si supponga $T = 300$ K.

Soluzione

Da (12.73) e nelle stesse ipotesi di costanza di α e V

$$dQ = -\alpha V T dp \Rightarrow Q = -\alpha V T \Delta p ,$$

$$\Delta S = -\alpha V \Delta p ;$$

il calore è ceduto dal sistema, la cui entropia diminuisce. Per l'energia interna utilizziamo il primo principio $\Delta U =$

$Q - W$, prendendo i risultati dell'esempio 12.9.

	Q (J)	ΔS (J/K)	ΔU (J)
acqua	-540	-1.8	-516.2
mercurio	-540	-1.8	-538.2
rame	-51	-0.2	-50.6

Il calore è ceduto quasi completamente a spese dell'energia interna, che diminuisce nel processo: si nota che $W \ll Q$ e quindi $Q \approx \Delta U$, come in pratica è sempre verificato per sistemi solidi o liquidi. Se fosse $\alpha < 0$, come avviene per l'acqua tra 0°C e 4°C, il calore sarebbe assorbito durante la compressione isoterma.

ESEMPIO 12.14

Si consideri una trasformazione adiabatica reversibile di un sistema pVT e si calcoli la relazione tra le variazioni di pressione, volume, temperatura.

Soluzione

Poniamo $dS = 0$ nelle (12.71) e (12.72):

$$\frac{dT}{T} = -\frac{\alpha \beta}{n c_v} dV, \quad \frac{dT}{T} = \frac{\alpha V}{n c_p} dp .$$

Un aumento di pressione causa un aumento di temperatura se α è positivo e una diminuzione se α è negativo; invece il volume diminuisce sempre se aumenta la pressione. Assumendo costanti tutti i coefficienti

$$\frac{T_B}{T_A} = e^{-c_1(V_B - V_A)} = e^{c_2(p_B - p_A)} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow V_B - V_A = -\frac{c_2}{c_1} (p_B - p_A)$$

$$\text{con } c_1 = \alpha \beta / n c_v, \quad c_2 = \alpha V / n c_p .$$

Si tratta di effetti piccoli: se un litro di mercurio, a temperatura ambiente e pressione atmosferica, viene sottoposto adiabaticamente a un aumento di pressione di 100 bar la sua temperatura aumenta di ~ 0.3 K ($\Delta T/T = 10^{-3}$) e il suo volume diminuisce di $0.3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ ($\Delta V/V = 3 \cdot 10^{-4}$).

ESEMPIO 12.15

Calcolare la variazione di entropia di una mole di gas che obbedisce all'equazione di Van der Waals e l'equazione delle adiabatiche reversibili, assumendo c_v indipendentemente da T .

Soluzione

Nella (12.71) calcoliamo $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$: poiché

$$p = \frac{R T}{V - b} - \frac{a}{V^2}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{V - b} \quad \text{e dunque}$$

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V - b} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_{T_A}^{T_B} c_v \frac{dT}{T} + R \ln \frac{V_B - b}{V_A - b} .$$

Se c_v è indipendente da T

$$\Delta S = c_v \ln \frac{T_B}{T_A} + R \ln \frac{V_B - b}{V_A - b}$$

e l'equazione delle adiabatiche reversibili è

$$T (V - b)^{R/c_v} = \text{costante.}$$

L'espressione (12.71) della variazione di entropia può essere utilmente inserita nella (12.59):

$$dU = T \left[n c_v \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \right] - p dV$$

$$= n c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV ;$$

confrontando con (12.48) si vede che il termine tra parentesi quadre è pari a $(\partial U / \partial V)_T$ e quindi

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = \alpha \beta T - p . \quad (12.74)$$

La variazione di energia interna col volume, a temperatura costante, è espressa esclusivamente attraverso la conoscenza dell'equazione di stato $p = p(V, T)$ che permette di calcolare $(\partial p / \partial T)_V$, ovvero attraverso la conoscenza dei parametri α e β .

In un gas ideale $\alpha = 1/T$ e $\beta = p$ (esempio 12.7) e quindi $(\partial U / \partial V)_T = 0$, l'energia interna non dipende dal volume. Invece in un sistema reale l'energia interna è funzione del volume a causa dell'interazione tra le molecole: infatti se viene variato il volume si modifica la distanza media delle molecole e varia l'energia potenziale media di queste.

Per esempio in una mole di gas di Van der Waals

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} ,$$

come visto nell'esempio 12.15 e pertanto

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{TR}{V-b} - p = \frac{TR}{V-b} - \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) = \frac{a}{V^2}$$

$$\Rightarrow dU = c_V dT + \frac{a}{V^2} dV$$

$$U(T, V) = \int c_V dT - \frac{a}{V} + \text{costante} .$$

Il termine negativo $-a/V$ indica il contributo all'energia interna dovuto all'interazione attrattiva tra le molecole; esso decresce all'aumentare del volume. Assumendo c_V indipendente da T si ritrova l'espressione dell'energia interna utilizzata nell'esempio 12.11.

Procedendo allo stesso modo con le equazioni (12.60), (12.72), (12.52) si trova per la variazione di entalpia con la pressione a temperatura costante

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V(1 - \alpha T) , \quad (12.75)$$

che risulta nulla solo per il gas ideale in cui $\alpha = 1/T$.

Le relazioni (12.74) e (12.75), collegate rispettivamente a (12.54) e (12.55) portano entrambe al risultato

$$c_p - c_V = \frac{\alpha^2 \beta T V}{n} , \quad (12.76)$$

che può essere ottenuto anche eguagliando (12.71) con (12.72) e confrontando con (12.42). La (12.76), valida per qualsiasi sistema pVT , è una relazione fondamentale: essa mostra che è sempre $c_p > c_V$ e che la differenza diminuisce al diminuire della temperatura; per $T \neq 0$ $c_p = c_V$ solo se $\alpha = 0$ come avviene per l'acqua a 4°C.

Il rapporto $\gamma = c_p/c_V$ è pertanto sempre maggiore o eguale a uno; si dimostra che vale la relazione

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V} = \frac{(\partial V / \partial p)_T}{(\partial V / \partial p)_S} = \frac{\beta_s}{\beta} \quad (12.77)$$

in cui

$$\frac{1}{\beta_s} = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s \quad (12.78)$$

Modulo di compressibilità adiabatica

Coefficiente di compressibilità adiabatica

è il *modulo di compressibilità adiabatica* ($\kappa_s = 1/\beta_s$ si dice *coefficiente di compressibilità adiabatica*); risulta sempre $\beta_s \geq \beta$ (ovvero $\kappa \geq \kappa_s$). Abbiamo già incontrato β_s nei paragrafi 11.13 e 11.14, in relazione al calcolo della velocità di propagazione di un'onda elastica in un gas. Da (12.76) e (12.77) risulta

$$\frac{1}{\beta} - \frac{1}{\beta_s} = \kappa - \kappa_s = \frac{\alpha^2 T V}{n c_p} .$$

Poiché β_s può essere determinato da misure di velocità del suono, tale relazione può essere usata per calcolare β .

In conclusione, partendo dalle formule generali ricavate nel paragrafo 12.14 e servendoci delle relazioni di Maxwell, abbiamo ottenuto espressioni utili per il calcolo dell'energia interna, dell'entropia e dei potenziali termodinamici. In tali espressioni compaiono le grandezze c_p , c_v , α , β : sperimentalmente c_p , α , β sono misurabili con relativa facilità, mentre la determinazione di c_v , soprattutto per sostanze solide e liquide, è molto difficile; però il problema si risolve con la relazione (12.76). A questo punto tramite (12.71) o (12.72) siamo in grado di calcolare ΔS (e quindi Q in un processo reversibile), mentre (12.74) e (12.75) ci permettono di calcolare ΔU e ΔH .

La condizione di integrabilità (12.58) è essenziale per arrivare ai suddetti risultati; la sua validità nel nostro contesto è assicurata dal fatto che dU e dS sono differenziali esatti, in quanto energia interna ed entropia sono funzioni di stato, come stabilito dal primo e dal secondo principio della termodinamica. Invece nulla di simile si può affermare per dQ , come abbiamo già detto più volte; una semplice verifica si può fare sull'equazione (12.49) che scriviamo

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV .$$

Si vede subito che (12.58) non è soddisfatta; infatti le derivate dei due coefficienti

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} , \quad \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]_V = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

non sono eguali; lo sarebbero solo se fosse $(\partial p / \partial T)_V = 0$, ma ciò non è vero in generale in quanto sappiamo che $(\partial p / \partial T)_V = \alpha \beta$.

12.16 ESPANSIONE DI JOULE-THOMSON

Nel paragrafo 11.8 abbiamo descritto sommariamente l'espansione di Joule-Thomson; riprendiamo ora più in dettaglio l'argomento, anche alla luce delle nuove nozioni sviluppate.

Schematicamente l'esperienza avviene mettendo una massa di fluido in un condotto isolato termicamente, separato in due parti da un setto poroso; due pistoni, pure isolanti, sono liberi di muoversi senza attrito; le pressioni nei due recipienti,

delimitati dal setto e dai pistoni, sono mantenute costanti tramite il movimento dall'esterno dei pistoni stessi. Supponiamo che inizialmente il fluido sia tutto a sinistra, nel volume V_A alla pressione p_A e alla temperatura T_A , e che alla fine esso sia tutto a destra, nel volume V_B alla pressione p_B e alla temperatura T_B (Fig. 12.19); supponiamo inoltre che sia $p_A > p_B$.



Fig. 12.19

Il lavoro compiuto per l'uscita dal recipiente di sinistra della massa di fluido contenuta nel volume V_A e l'entrata in quello di destra della stessa massa, contenuta nel volume V_B , è dato da

$$W = \int_{V_A}^0 p_A dV_A + \int_0^{V_B} p_B dV_B = -p_A V_A + p_B V_B .$$

Data la scelta dei materiali la trasformazione è adiabatica, il calore scambiato è nullo e quindi, dal primo principio,

$$\begin{aligned} \Delta U &= U_B - U_A = -W = p_A V_A - p_B V_B \\ \Rightarrow H_A &= U_A + p_A V_A = H_B = U_B + p_B V_B : \end{aligned}$$

l'entalpia del sistema rimane la stessa nel passaggio attraverso il setto, ovvero l'espansione di Joule-Thomson è un processo isoentalpico.

Con l'aiuto di una pompa che mantiene una differenza di pressione finita $p_A - p_B$ il fenomeno può essere reso continuo: il fluido si muove in regime stazionario nel condotto, subendo una diminuzione di pressione nel passaggio attraverso il setto poroso e senza scambiare calore; la trattazione resta la stessa, se si può trascurare la variazione di energia cinetica della massa fluida.

Storicamente l'esperimento è stato ideato da Joule e Thomson nel 1853 per studiare la dipendenza dell'energia interna dei gas dalle coordinate termodinamiche con un dispositivo più sensibile di quello visto per l'esperienza dell'espansione libera.

In un gas ideale l'entalpia è funzione solo della temperatura e quindi, se un processo è isoentalpico, esso è anche isotermo; invece con i gas reali si trovano, nell'espansione di Joule-Thomson, variazioni di temperatura positive, negative o nulle, a seconda delle condizioni sperimentali.

Una misura può essere effettuata in questo modo: si tengono fisse p_A e T_A , si eseguono varie espansioni con diversi valori di p_B ($< p_A$) e si determina ogni volta T_B , cioè a partire da uno stato iniziale di data entalpia corrispondente alla coppia di valori p_A, T_A si arriva a stati finali di eguale entalpia corrispondenti a diversi valori p_B, T_B . Poi si ripete la misura partendo da un diverso stato iniziale. I risultati possono essere rappresentati graficamente, come è fatto, in maniera solo qualitativa, nella figura 12.20.

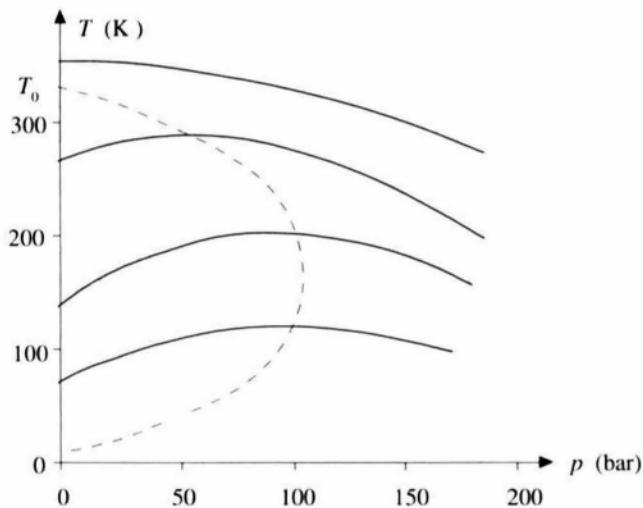


Fig. 12.20

Ciascuna curva continua è una curva isoentalpica; ricordando che il fenomeno procede da pressione alta a pressione bassa, cioè da destra a sinistra, e che gli stati iniziale e finale stanno su una stessa curva, vediamo che a seconda della scelta dello stato iniziale e dell'abbassamento di pressione possono esserci aumenti o diminuzioni di temperatura (e anche $\Delta T = 0$). Alcune curve isoentalpiche presentano un massimo, detto punto di inversione; la curva tratteggiata che collega i punti di inversione si chiama curva di inversione: nella parte di piano a destra della curva di inversione l'espansione di Joule-Thomson comporta sempre riscaldamento, nella parte a sinistra raffreddamento. Per $p = 0$ la curva di inversione determina una temperatura T_0 che è la massima temperatura di inversione; per $T > T_0$ una curva isoentalpica ha sempre pendenza negativa, non si ha mai raffreddamento.

La pendenza di una curva isoentalpica $(\partial T / \partial p)_H$, è detta *coefficiente di Joule-Thomson*. Dalla regola di derivazione

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

e dalle (12.51), (12.75) otteniamo

Coefficiente di Joule-Thomson

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{n c_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] = - \frac{V (1 - \alpha T)}{n c_p} . \quad (12.79)$$

In un gas ideale $(\partial H / \partial p)_T = 0$, quindi $(\partial T / \partial p)_H = 0$, una curva isoentalpica è una retta parallela all'asse delle pressioni.

La variazione di entropia nell'espansione di Joule-Thomson si calcola da (12.60):

$$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dp$$

e se $dH = 0$

$$dS = - \frac{V}{T} dp \quad \text{ovvero} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_H = - \frac{V}{T} .$$

La derivata dell'entropia rispetto alla pressione, a entalpia costante, è negativa e quindi se la pressione diminuisce l'entropia aumenta. Siccome la trasformazione è adiabatica il sistema coincide con l'universo e il risultato dimostra che il processo descritto è irreversibile. Pertanto gli stati intermedi non sono stati di equilibrio e non possono essere rappresentati nel piano T, p : la curva isoentalpica non è la rappresentazione grafica dell'espansione di Joule-Thomson.

Abbiamo già accennato nei paragrafi 11.8 e 11.9 che se il fluido è un liquido saturo si ottiene sempre raffreddamento e evaporazione parziale e che l'effetto è sfruttato nei cicli frigoriferi.

L'applicazione principale dell'effetto di raffreddamento si ha nella liquefazione dei gas. Per gas come l'aria, l'argon, l'anidride carbonica che hanno la massima temperatura di inversione T_0 superiore alla temperatura ambiente (nell'aria $T_0 = 659$ K) non c'è bisogno di raffreddamento iniziale, che invece è necessario per l'idrogeno ($T_0 = 202$ K) e per l'elio ($T_0 = 40$ K). Il processo di liquefazione consiste in una successione di espansioni in cui il gas che si raffredda viene riciclato raffreddando il gas che entra nell'apparecchio fino a che non si raggiunge la temperatura di liquefazione alla data pressione.

Per dare un'idea dell'entità del raffreddamento diciamo che con aria a temperatura ambiente (293 K) e a pressione atmosferica, un'espansione con pressione iniziale di 2 bar comporta $\Delta T = -0.3$ K, mentre se la pressione iniziale è di 204 bar $\Delta T = -47$ K.

La liquefazione dell'aria è un procedimento industriale fondamentale per la produzione di ossigeno, azoto e gas nobili.

12.17 MISCELE DI GAS IDEALI

Un'estensione naturale dello studio delle proprietà dei sistemi pVT riguarda i sistemi composti da sostanze diverse, come una soluzione di un sale in acqua o una miscela di gas. Trattiamo qui soltanto il caso di una miscela di gas ideali inerti, per mostrare come si affronta il problema.

Abbiamo già visto alla fine del paragrafo 11.10 la legge di Dalton (11.39) che riguarda la pressione di una *miscela di gas ideali*. Supponiamo anche adesso di avere un contenitore di volume V in cui è racchiusa la miscela di gas alla temperatura T e di considerare grandezze estensive come l'energia interna U , l'entalpia H , l'entropia S , l'energia libera F e l'entalpia libera G . Si dimostra che in questa situazione sussiste il *teorema di Gibbs*: il valore di una grandezza estensiva relativo ad una miscela in cui le interazioni tra i costituenti elementari siano trascurabili è pari alla somma dei valori relativi a ciascun componente, se questo occupasse da solo lo stesso volume alla stessa temperatura.

Ad esempio, detta U_i l'energia interna dell'i-esimo componente, contenuto da solo nel volume V alla temperatura T , l'energia interna della miscela è data da

$$U = \sum_i U_i .$$

Teorema di Gibbs

Ciascun termine è funzione soltanto della temperatura e quindi anche l'energia interna totale è funzione soltanto della temperatura. Molto spesso ci si riferisce a una mole di sostanza e la relazione precedente si scrive

$$n u = \sum_i n_i u_i ,$$

dove n_i è il numero di moli dell'i-esimo componente, $n = \sum_i n_i$ è il numero totale

di moli, e utilizziamo le lettere minuscole per indicare le grandezze molari, come già fatto nel paragrafo 12.13. Ricordando la definizione di frazione molare r_i del paragrafo 11.10 abbiamo

Energia interna molare di una miscela di gas ideali

$$u = \sum_i r_i u_i \quad (12.80)$$

per l'energia interna molare della miscela.

Analogamente si ottiene per l'entalpia

Entalpia molare di una miscela di gas ideali

$$H = \sum_i H_i \quad , \quad h = \sum_i r_i h_i \quad . \quad (12.81)$$

Siccome i gas sono ideali possiamo scrivere

$$d u_i = c_{v,i} d T$$

$$d u = c_v d T = (\sum_i r_i c_{v,i}) d T$$

$$d h_i = c_{p,i} d T$$

$$d h = c_p d T = (\sum_i r_i c_{p,i}) d T$$

e quindi ricaviamo per i calori specifici molari della miscela

Calori specifici molari di una miscela di gas ideali

$$c_v = \sum_i r_i c_{v,i} \quad , \quad c_p = \sum_i r_i c_{p,i}$$

ovvero per le capacità termiche

$$C_v = n c_v = \sum_i n r_i c_{v,i} = \sum_i n_i c_{v,i} = \sum_i C_{v,i} \quad ,$$

$$C_p = n c_p = \sum_i C_{p,i} \quad .$$

Pertanto anche le capacità termiche della miscela obbediscono al teorema di Gibbs, come del resto deve essere trattandosi di grandezze extensive. Si verifica poi facilmente che $c_p - c_v = R$.

Passando a considerare l'entropia, scriviamo

$$S = \sum_i S_i \quad , \quad n s = \sum_i n_i s_i \quad ,$$

dove ripetiamo che ciascuna S_i è calcolata per l'i-esimo componente nelle condizioni V e T di volume e temperatura e $p_i = r_i p$ di pressione (p_i è la pressione parziale del paragrafo 11.10).

Pertanto il contributo del componente i-esimo all'entropia della miscela è dato, secondo la terza delle relazioni (12.27) da

$$S_i = n_i \sigma_i(T) - n_i R \ln p_i + \text{costante}$$

dove $\sigma_i(T)$ è funzione solo di T . In totale (e tralasciando la costante)

$$S = \sum_i S_i = \sum_i n_i \sigma_i(t) - \sum_i n_i R \ln p_i$$

e ricordando che $p_i = r_i p$

$$S = \sum_i n_i \sigma_i(T) - \sum_i n_i R \ln p_i - \sum_i n_i R \ln r_i .$$

Nella miscela ciascun componente è alla pressione $p = \sum_i p_i$; l'entropia di un gas ideale dipende dalla pressione, per cui l'entropia di ciascun componente immaginato separato dagli altri, alla temperatura T e alla pressione p , sarebbe

$$S'_i = n_i \sigma_i(T) - n_i R \ln p$$

e l'entropia della miscela di gas, considerati separati, sarebbe

$$S' = \sum_i S'_i = \sum_i n_i \sigma_i(T) - \sum_i n_i R \ln p .$$

Confrontando col valore determinato col teorema di Gibbs troviamo

$$\Delta S = S - S' = -R \sum_i n_i \ln r_i$$

Entropia di mescolamento

che risulta sempre positiva perché $r_i < 1$, in accordo con il secondo principio della termodinamica, dato che il processo di mescolamento è irreversibile. La quantità ΔS si chiama *entropia di mescolamento*.

Vediamo in conclusione che l'*entropia della miscela* può essere calcolata sia a partire dalle entropie molari iniziali,

$$S = \sum_i S'_i = \sum_i n_i s_i , \quad s_i = \sigma_i(T) - R \ln p_i$$

$$s = \frac{S}{n} = \sum_i r_i s_i = \sum_i r_i [\sigma_i(T) - R \ln p_i] ,$$

Entropia molare di una miscela di gas ideali

che dalle entropie molari finali (nel senso sopra precisato),

$$S = S' + \Delta S = \sum_i S'_i - R \sum_i n_i \ln r_i = \sum_i n_i s'_i - R \sum_i n_i \ln r_i ,$$

$$s'_i = \sigma_i(T) - R \ln p_i ,$$

$$s = \frac{S}{n} = \sum_i r_i (s'_i - R \ln r_i) . \quad (12.82)$$

Osserviamo che i ragionamenti fatti hanno valore solo se i gas sono diversi tra loro; essi perdono significato se i gas sono identici, perché perde significato il concetto di mescolamento; in tal caso deve essere $\Delta S = 0$, mentre la formula ricavata darebbe $\Delta S \neq 0$. Questo risultato è noto come *paradosso di Gibbs* ed è risolvibile in quanto le due situazioni non sono paragonabili, nemmeno per estrapolazioni: infatti sperimentalmente è sempre possibile separare due gas diversi, ma non c'è maniera di separare due gas identici. Teoricamente la spiegazione del paradosso di Gibbs si basa sull'indistinguibilità di molecole identiche, che è un concetto fondamentale di meccanica quantistica.

La situazione descritta per l'entropia non si presenta per energia interna ed entalpia in quanto tali grandezze non dipendono dalla pressione ($u_i = u'_i$, $h_i = h'_i$).

Invece per il calcolo di *energia libera* ed *entalpia libera*, che dipendono dall'entropia, si hanno risultati analoghi a (12.82):

$$F = U - TS , \quad n_f = n u - T n s$$

Paradosso di Gibbs

$$\Rightarrow f = u - T s = \sum_i r_i u_i - T \sum_i r_i s'_i + R T \sum_i r_i \ln r_i \\ = \sum_i r_i (u_i - T s'_i) + R T \sum_i r_i \ln r_i \\ = \sum_i r_i f'_i + R T \sum_i r_i \ln r_i ,$$

avendo utilizzato (12.80) e (12.82) e definito $f'_i = u_i - T s'_i$, energia libera molare dell'i-esimo componente nella miscela. Pertanto

Energia libera molare di una miscela di gas ideali

$$f = \sum_i r_i f_i = \sum_i r_i (f'_i + R T \ln r_i) \quad (12.83)$$

e analogamente, per l'*entalpia libera molare*,

Entalpia libera molare di una miscela di gas ideali

$$g = \sum_i r_i g_i = \sum_i r_i (g'_i + R T \ln r_i) . \quad (12.84)$$

Le relazioni da (12.80) a (12.84) mostrano che in sostanza le grandezze molari relative alla miscela si calcolano come medie pesate dei valori delle stesse grandezze relative ai singoli componenti, prendendo per pesi le frazioni molari; nel caso di S , F , G bisogna tener conto di termini correttivi se si considerano i valori molari s'_i , f'_i , g'_i , riferiti alle coordinate termodinamiche p, V, T e non i valori s_i, f_i, g_i , riferiti a p_i, V_i, T_i .

ESEMPIO 12.16

Una miscela gassosa è costituita da una mole di gas ideale monoatomico ($c_{V,1} = 3R/2$) e da una mole di gas ideale biatomico ($c_{V,2} = 5R/2$). Essa viene riscaldata isobaricamente dalla temperatura T_1 alla temperatura T_2 . Calcolare le espressioni del calore assorbito, della variazione di energia interna, del lavoro compiuto e della variazione di entropia.

Soluzione

Abbiamo $n_1 = n_2 = 1$, $n = n_1 + n_2 = 2$

$r_1 = r_2 = 1/2$ e quindi

$$c_V = \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} R + \frac{1}{2} \cdot \frac{5}{2} R = 2R \Rightarrow c_p = 3R .$$

Allora

$$Q = n c_p \Delta T = 6R (T_2 - T_1) ,$$

$$\Delta U = n c_V \Delta T = 4R (T_2 - T_1) ,$$

$$W = Q - \Delta U = 2R (T_2 - T_1) = n R \Delta T .$$

Nella variazione di entropia il termine $R \ln r_i$ è costante, per cui

$$\Delta S = n \Delta s = n \sum_i r_i \Delta s'_i = n \sum_i r_i c_{p,i} \ln \frac{T_2}{T_1} \\ = \ln \frac{T_2}{T_1} \sum_i n_i c_{p,i} = nc_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 6R \ln \frac{T_2}{T_1} ,$$

come si poteva calcolare direttamente dalla definizione $dS = (dQ/T)_{rev}$. Vediamo che, una volta stabilito il metodo di calcolo di c_V e c_p , la miscela si può trattare come un unico gas ideale.

12.18 SISTEMI APERTI. POTENZIALE CHIMICO. REGOLA DELLE FASI

In tutte le situazioni esaminate finora il sistema in esame scambiava soltanto energia con l'ambiente, ma la sua massa era ritenuta costante. Pur conservando questa proprietà di costanza della massa totale, sono molto comuni i casi in cui un sistema

è suddiviso in più parti, tra le quali può esserci anche scambio di massa: ciò avviene per esempio nel cambiamento di fase di una sostanza, nella dissoluzione di una sostanza in un'altra, nei processi di diffusione; anche una reazione chimica provoca una situazione di questo tipo, in cui alcune sostanze presenti nello stato iniziale possono scomparire del tutto o in parte per dare luogo ad altre sostanze.

Un *sistema chiuso* può quindi essere composto da *sottoinsiemi aperti*, e si può pensare di essere sempre in tali condizioni anche in presenza di un unico *sistema aperto* se si include l'ambiente. Limitandoci ai sistemi pVT vediamo che per la descrizione di un *sistema aperto* non sono più sufficienti due sole variabili termodinamiche scelte nella terna p, V, T , ma ne è necessaria un'altra per esprimere la quantità di materia contenuta nel sistema (o la massa).

Sistema aperto

La (12.59) deve allora essere scritta in forma più generale,

$$dU = TdS - pdV + \mu dn \quad (12.85)$$

Potenziale chimico

dove l'ultimo termine esprime il contributo alla variazione di energia interna del sistema dovuto al cambiamento dn del numero di moli; assumiamo $dn > 0$ se la materia entra nel sistema. In conseguenza di (12.85) la variazione di entalpia si scrive

$$dH = TdS + Vdp + \mu dn \quad (12.86)$$

e analogamente

$$dF = -SdT - pdV + \mu dn \quad , \quad (12.87)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn \quad . \quad (12.88)$$

La grandezza intensiva μ così definita si chiama *potenziale chimico*. Se confrontiamo le relazioni appena scritte con l'espressione del differenziale totale di una funzione troviamo che

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} \quad . \quad (12.89)$$

Il potenziale chimico del sistema esprime così la variazione di una delle grandezze U, H, F, G rispetto alla variazione del numero di moli, calcolata mantenendo costanti le relative variabili naturali.

Considerando in particolare l'energia libera e l'entalpia libera, la loro natura di grandezze estensive permette di scrivere $F = nf$ e $G = ng$ per cui, da (12.89),

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V} = f \quad , \quad (12.90)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = g \quad . \quad (12.91)$$

In un processo a temperatura e volume costanti il potenziale chimico coincide con l'energia libera molare, mentre in un processo a temperatura e pressione costanti esso coincide con l'entalpia libera molare.

Prendiamo in esame un sistema chiuso formato da due sottosistemi, costituiti dalla stessa sostanza e messi a contatto, cosicché possano scambiare materia (contatto chimico o diffusivo); essi sono posti in un recipiente a pareti rigide, di volume totale

V , e sono separati da una parete porosa permeabile alla sostanza; inoltre essi sono alla stessa temperatura T , che è mantenuta costante tramite il contatto termico con un serbatoio. Sappiamo dal paragrafo 12.13 che lo stato di equilibrio, a T e V costanti, è quello in cui l'energia libera del sistema è minima, fatto che si esprime con la condizione $dF = 0$.

L'energia libera varia durante il processo per effetto del cambiamento del numero di moli n_1 e n_2 delle due parti, cambiamento però soggetto alla condizione $n_1 + n_2 = \text{costante}$. Pertanto, all'equilibrio abbiamo

$$dF = dF_1 + dF_2 = \left(\frac{\partial F_1}{\partial n_1}\right)_{T,V} dn_1 + \left(\frac{\partial F_2}{\partial n_2}\right)_{T,V} dn_2 = 0 \quad .$$

Questa relazione è compatibile con $dn_1 + dn_2 = 0$ solo se

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial n_1}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial F_2}{\partial n_2}\right)_{T,V}$$

ovvero, da (12.89), solo se

$$\mu_1 = \mu_2 \Rightarrow f_1 = f_2 \quad .$$

Nello stato di equilibrio del processo considerato i potenziali chimici delle due parti, ovvero le energie libere molari, devono essere uguali.

Il flusso spontaneo di materia, in assenza di forze esterne, avviene dalla zona a potenziale chimico maggiore a quella a potenziale chimico minore. Infatti in una fase intermedia del processo deve essere $dF < 0$, cioè

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial n_1}\right)_{T,V} dn_1 + \left(\frac{\partial F_2}{\partial n_2}\right)_{T,V} dn_2 < 0 \quad .$$

Da $dn_1 + dn_2 = 0$ si ha $dn_2 = -dn_1$ e quindi

$$(\mu_1 - \mu_2) dn_1 < 0 \quad .$$

Il flusso di materia dalla parte 1 alla parte 2, che comporta $dn_1 < 0$, si ha solo se $\mu_1 > \mu_2$; esso termina quando il potenziale chimico, ovvero l'energia libera molare, sono uniformi in tutto il sistema. In questi processi il potenziale chimico rispetto al flusso di materia gioca lo stesso ruolo della temperatura rispetto al flusso di calore.

ESEMPIO 12.17

Un gas ideale è contenuto in un recipiente a pareti rigide di volume V , suddiviso in due parti separate da una parete rigida permeabile al gas; nella parte 1, di volume V_1 , ci sono $n_{1,0}$ moli di gas alla pressione p_1 , nella parte 2, di volume V_2 , $n_{2,0}$ moli di gas alla pressione p_2 . La temperatura del sistema è mantenuta costante al valore T . Determinare, nello stato finale di equilibrio, la distribuzione del numero di moli.

Soluzione

In equilibrio deve essere $\mu_1 = \mu_2$, cioè $f_1 = f_2$, ovvero

$$u_1 - T s_1 = u_2 - T s_2 \quad .$$

Siccome il gas è lo stesso e la temperatura è la stessa ovunque, l'energia interna molare, che dipende solo dalla temperatura, deve essere la stessa dalle due parti, $u_1 = u_2$; ciò comporta $s_1 = s_2$. L'entropia molare dipende da due variabili, per esempio temperatura e pressione: ne segue che la pressione nelle due parti deve essere la stessa

e quindi

$$\frac{n_1 R T}{V_1} = \frac{n_2 R T}{V_2} \Rightarrow \frac{n_1}{n_2} = \frac{V_1}{V_2}, \quad \frac{n_1}{V_1} = \frac{n_2}{V_2}.$$

Nello stato di equilibrio il numero di moli di una parte è proporzionale al volume di quella parte, cioè la densità è costante in tutto il sistema.

Il flusso avviene dalla parte a pressione maggiore a quella a pressione minore: infatti, sappiamo che durante il processo $dF < 0$, cioè $(f_1 - f_2) d n_1 < 0$, ovvero $f_1 > f_2$ se il flusso è dalla parte 1 alla parte 2. Poiché è sempre $u_1 = u_2$, abbiamo

$$u_1 - T s_1 > u_2 - T s_2 \Rightarrow -T s_1 > -T s_2 \Rightarrow s_1 < s_2.$$

Per l'espressione dell'entropia ricorriamo a (12.27):

$$c_p \ln T - R \ln p_1 < c_p \ln T - R \ln p_2 \Rightarrow p_1 > p_2.$$

Notiamo che, per tutto il sistema, la condizione $dF = dU - T dS < 0$ corrisponde a $dS > 0$ essendo $dU = 0$: ciò è in accordo col fatto che il processo è irreversibile e avviene senza scambio di calore (oltre a $dU = 0$ è anche $dW = 0$). Bisogna dire che i risultati si potevano ottenere direttamente dalla definizione di equilibrio termodinamico (che deve essere anche meccanico); però così abbiamo verificato, in un caso semplice, l'applicazione di un metodo generale.

Quando un processo si svolge a temperatura e pressione costanti lo stato di equilibrio è quello in cui è minima l'entalpia libera ($dG = 0$). In un sistema formato da due parti come quelli analizzati negli esempi relativi all'energia libera ciò comporta $\mu_1 = \mu_2$ ovvero $g_1 = g_2$: l'entalpia libera molare è eguale nelle due parti. Abbiamo già trovato tale risultato in un tipico processo a T e p costanti, come l'evaporazione di una sostanza pura (paragrafo 12.13). Le applicazioni più comuni si hanno nelle reazioni chimiche, che di norma avvengono a temperatura e pressione costanti.

Regola delle fasi

Una conseguenza molto importante della formulazione delle condizioni di equilibrio tramite il potenziale chimico è la cosiddetta *regola delle fasi*.

Premettiamo la definizione di fase di un sistema: si chiama così una qualsiasi parte di un sistema che sia omogenea e che abbia limiti geometrici ben definiti; essa può essere composta anche da più specie chimiche diverse. Per esempio, una miscela di gas è un'unica fase gassosa, una soluzione liquida un'unica fase liquida, un liquido in equilibrio col suo vapore è un sistema a due fasi (ma con un solo componente). Per ciascuna fase in equilibrio meccanico e termico è possibile definire il volume, la pressione, la temperatura e la composizione, dando il numero di moli delle varie specie chimiche.

Osserviamo che questa definizione di fase contiene in sé quella più restrittiva usata in precedenza, riferita soltanto a una sostanza pura (p.e. acqua in fase solida, liquida o gassosa).

Supponiamo ora di avere un sistema formato da f fasi che contengono in totale c componenti, in equilibrio meccanico (p uniforme), termico (T uniforme) e chimico. Ciascun componente può essere distribuito nelle varie fasi, però deve esserci equilibrio e di conseguenza il potenziale chimico, ovvero l'entalpia libera molare, di ciascun componente devono essere gli stessi ovunque (accenniamo soltanto al fatto che in questa trattazione si suppongono trascurabili eventuali energie associate alle superficie di contatto tra le diverse fasi). Pertanto devono valere le egualanze

$$\begin{aligned}
 \mu_1^1 &= \mu_1^2 = \dots = \mu_1^f \\
 &\dots \dots \dots \dots \dots \\
 \mu_i^1 &= \mu_i^2 = \dots = \mu_i^f \quad . \\
 &\dots \dots \dots \dots \dots \\
 \mu_c^1 &= \mu_c^2 = \dots = \mu_c^f
 \end{aligned} \tag{12.92}$$

Ciascuna riga è composta da $f - 1$ equazioni che affermano appunto l'egualanza del potenziale chimico di un dato componente nelle f fasi; le righe sono c e in totale il numero di equazioni è $c(f - 1)$.

I potenziali chimici sono funzioni di p, T e delle frazioni molari $r_i = n_i/n$ (n_i è il numero di moli dell' i -esimo componente); le frazioni molari sono c , ma devono soddisfare alla condizione $\sum_i r_i = 1$, per cui quelle indipendenti sono $c - 1$; il ragionamento va esteso a tutte le fasi e quindi in totale abbiamo $(c - 1)f$ variabili indipendenti più pressione e volume, cioè $(c - 1)f + 2$.

La differenza tra il numero di variabili indipendenti e il numero di equazioni è detta *varianza del sistema* (o numero di gradi di libertà del sistema): essa dà il numero di variabili che possono essere fissate arbitrariamente in uno stato di equilibrio del sistema. Dalla differenza di $(c - 1)f + 2$ e $c(f - 1)$ risulta

Regola delle fasi

$$v = c - f + 2 \quad . \tag{12.93}$$

La (12.93), dovuta a Gibbs, si dice *regola delle fasi*. Vediamo alcuni esempi per chiarirne il significato.

- 1) Sistema omogeneo chimicamente definito: c'è un solo componente ed una sola fase, quindi $v = 2$, si possono fissare arbitrariamente le variabili p e T .
- 2) Sistema omogeneo miscela di due sostanze pure: $c = 2, f = 1, v = 3$; si possono fissare arbitrariamente p, T e il rapporto n_1/n_2 . Se le sostanze sono $m, f = 1, v = m + 1$ in corrispondenza a p, T e $m - 1$ frazioni molari.
- 3) Sostanza pura solida o liquida in equilibrio col suo vapore: $c = 1, f = 2, v = 1$; se è data la temperatura la pressione è fissata e corrisponde alla tensione di vapore a quella temperatura secondo una formula tipo (11.29).
- 4) Sostanza pura in tre fasi diverse (solida, liquida, gassosa) in equilibrio: $c = 1, f = 3, v = 0$. Non c'è alcun grado di libertà, l'equilibrio si ha solo per una particolare coppia valori di temperatura e pressione (*punto triplo*).
- 5) Sistema costituito da due sostanze solubili allo stato liquido, ma insolubili allo stato solido: ci sono due componenti e quattro fasi (solido a , solido b , soluzione liquida, vapore) per cui $v = 0$. Esiste un solo insieme di valori $p, T, n_a/n_b$ per cui le quattro fasi possono coesistere in equilibrio. Tali valori determinano il cosiddetto *punto eutettico* e il rapporto n_a/n_b di equilibrio si dice *composizione eutettica*.

Punto eutettico
Composizione eutettica

L'insieme degli argomenti trattati fa capire l'importanza del concetto di potenziale chimico nella ricerca degli stati di equilibrio di un sistema $p V T$, soprattutto a temperatura e pressione costanti.

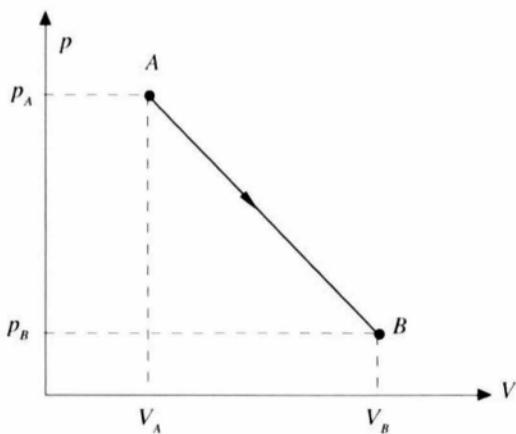
Come abbiamo già avuto modo di rilevare in altri casi simili, le leggi trovate sono poi di utilità pratica se abbiamo a disposizione espressioni analitiche dei potenziali chimici in funzione di coordinate termodinamiche misurabili. A questo proposito, se si tratta di miscele di gas ideali, tornano utili le espressioni ricavate nel paragrafo

12.17; negli altri casi occorrono opportuni modelli, derivati da ipotesi teoriche o da misure sperimentali. Ricordiamo quanto detto alla fine del paragrafo 10.1: la trattazione termodinamica, per la sua grande generalità, può essere applicata a qualsiasi sistema, però, proprio per questo, non può dare risultati che tengono conto di particolari strutture atomiche o molecolari.

PROBLEMI DI TERMODINAMICA

- 81.** Una mole di gas ideale monoatomico compie una espansione reversibile regolata dall'equazione $p(V - V_0) = -K$, con $V_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ e $K = 456 \text{ J}$, dallo stato iniziale $V_1 = 10^{-3} \text{ m}^3$, $p_1 = 1.14 \text{ bar}$ allo stato finale $V_2 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, p_2 . Calcolare il lavoro e il calore scambiati.

- 82.** n moli di gas ideale compiono la trasformazione reversibile indicata in figura dallo stato V_A , p_A allo stato V_B , p_B (con $V_B > V_A$, $p_B < p_A$). Determinare se nella trasformazione c'è uno stato del gas in cui la temperatura è massima oppure se questa varia monotonamente da A a B .

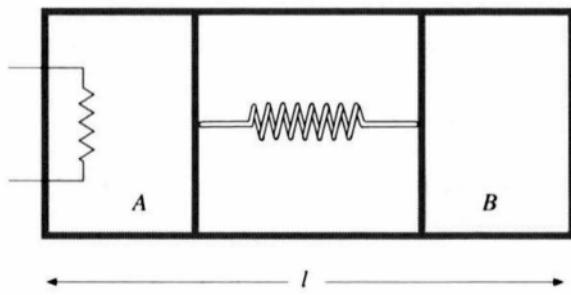


- 83.** 0.42 moli di gas ideale biatomico si trovano dentro un cilindro con pareti adiabatiche di volume $V = 10^{-2} \text{ m}^3$, alla pressione atmosferica p . Un piccolo oggetto solido alla temperatura $T_0 = 580 \text{ K}$ viene immesso molto rapidamente nel cilindro; il suo volume è trascurabile rispetto a V . Una volta raggiunto l'equilibrio termico alla temperatura T_1 si toglie, sempre molto rapidamente, il corpo e si lascia muovere una delle basi del cilindro fino a che il gas raggiunge uno stato di equilibrio alla pressione p , che all'esterno è rimasta sempre costante, compiendo un lavoro $W = 705.4 \text{ J}$. Calcolare la capacità termica del corpo e la variazione complessiva dell'entropia del gas.

- 84.** Un recipiente termicamente isolato contiene $m = 70 \text{ kg}$ d'acqua alla temperatura $T_1 = 20^\circ \text{ C}$. Si immerge nell'acqua un blocco di ghiaccio, di massa $M = 20 \text{ kg}$ e temperatura $T_2 = -4^\circ \text{ C}$.

Calcolare la temperatura di equilibrio e la variazione di entropia dell'universo (calore specifico dell'acqua $c = 4186.8 \text{ J/kg K}$, del ghiaccio $c/2$, calore latente di fusione $\lambda = 334.4 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$).

- 85.** Un cilindro adiabatico lungo $l = 1.8 \text{ m}$ e di sezione $S = 10^{-2} \text{ m}^2$ è diviso in tre parti da due setti adiabatici mobili collegati da una molla di costante elastica $k = 5 \cdot 10^3 \text{ N/m}$ e lunghezza a riposo $l_0 = 0.5 \text{ m}$. Sia in A che in B ci sono $n = 0.2$ moli di gas ideale biatomico a temperatura T_0 e pressione p_0 ; la lunghezza della molla è $l_m = 0.4 \text{ m}$. Nella zona centrale dove c'è la molla non c'è gas. Calcolare i valori di T_0 e p_0 . Si riscalda elettricamente il gas in A molto lentamente finché la lunghezza della molla diventa $l'_m = 0.3 \text{ m}$. Calcolare il volume e la temperatura del gas in A e in B e il calore ceduto al gas.



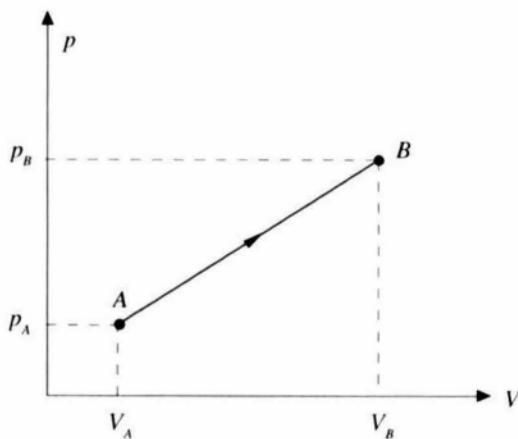
- 86.** In un cilindro a pareti adiabatiche può scorrere senza attrito un pistone, pure adiabatico. Nello stato iniziale due moli di gas ideale monoatomico occupano il volume V_0 e si trovano alla temperatura T_0 . Con una compressione reversibile il volume viene portato al valore $V_1 = V_0/10$, poi viene aperta una valvola nel pistone e il gas si espande liberamente in V_0 . Il lavoro complessivo vale in modulo $W = 27.7 \cdot 10^3 \text{ J}$. Calcolare la temperatura iniziale e quella finale del gas.



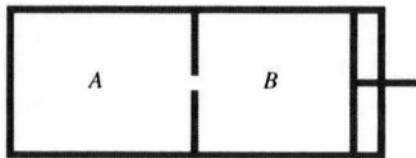
- 87.** Tre moli di gas ideale passano dallo stato A ($V_A = 30 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, $p_A = 2 \text{ bar}$) allo stato B ($V_B = 100 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, $p_B = 4 \text{ bar}$) compiendo la trasforma-

zione reversibile indicata in figura.

- 1) Determinare se il gas è monoatomico o biatomico sapendo che $\Delta S_{AB} = 148.2 \text{ J/K}$.
- 2) Calcolare il calore scambiato dal gas.



88. Cinque moli di gas ideale biatomico sono contenute, alla temperatura $T_1 = 250^\circ \text{ C}$, nel volume V_1 di un cilindro collegato ad un altro cilindro da un rubinetto chiuso. Il gas compie nel primo cilindro un'espansione adiabatica reversibile occupando il volume $V'_1 = 4V_1$. Si apre poi il rubinetto e il gas fluisce nel secondo cilindro, di volume $V_2 = V'_1$, inizialmente vuoto. Il sistema è termicamente isolato e con pareti rigide. Calcolare ΔU e ΔS in ciascuna trasformazione.
89. Un recipiente rigido e adiabatico è diviso in due parti eguali, di volume 10^{-2} m^3 ciascuna, da un setto diatermico fisso. In A è contenuta una mole di gas ideale monoatomico a 300 K , in B c'è il vuoto. All'estremità di B c'è un pistone che può scorrere senza attrito. Nel setto viene aperto un foro e il gas si espande fino ad occupare tutto il volume. A equilibrio raggiunto si comprime reversibilmente il gas in A . L'operazione viene ripetuta due volte. Calcolare se il modulo del lavoro fatto sul gas nella seconda compressione è eguale, maggiore o minore di quello della prima, e la temperatura finale.



90. Un contenitore con pareti adiabatiche è diviso in due parti A e B da un setto diatermico fisso; in A ,

il cui volume è $2V_0$, si trovano $n = 0.57$ moli di gas ideale monoatomico alla temperatura dell'ambiente esterno T_0 ; in B , il cui volume è $V_0 = 3.24 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, si trova lo stesso numero di moli dello stesso gas alla temperatura T_0 . Tramite un opportuno riscaldatore elettrico viene ceduto al sistema il calore Q ed esso si porta alla temperatura T . Successivamente viene praticato un foro nel setto e si attende il raggiungimento dell'equilibrio. Si constata che, passando dallo stato iniziale a quello finale, nella parte A c'è stato un aumento di pressione $\Delta p(A) = 1.033 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ e che nella parte B c'è stata una diminuzione di pressione $\Delta p(B) = -1.054 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Calcolare i valori di T_0 , T e Q .

A causa dell'imperfetta adiabaticità delle pareti il gas nel contenitore, dopo un certo tempo, ritorna alla temperatura T_0 dell'ambiente. Calcolare la variazione di entropia dell'universo in quest'ultima trasformazione.

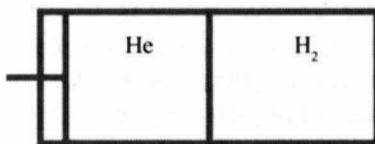
$2V_0$	V_0
A	B

91. Un contenitore adiabatico è diviso in due parti da un setto diatermico fisso; nella parte A ci sono 2 moli di gas ideale monoatomico ($V_A = 20 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$), nella parte B 1 mole di gas ideale biatomico ($V_B = 10 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$). Il sistema è in equilibrio termico a $T_0 = 290 \text{ K}$. Con il rapido spostamento di una parete mobile nella parte A il volume V_A viene ridotto a $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$: il lavoro necessario è $W = -12.7 \cdot 10^3 \text{ J}$. Ristabilito l'equilibrio termico V_A viene riportato reversibilmente al valore iniziale. Calcolare la temperatura finale del sistema e la variazione di entropia dell'universo in tutto il processo.

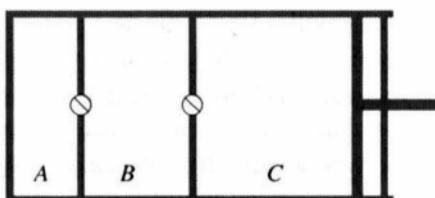
92. Un cilindro con pareti adiabatiche è chiuso da un pistone isolante scorrevole senza attrito. Il volume interno è di $72 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ ed è diviso a metà da una parete diatermica fissa: ambedue le metà sono piene di un gas ideale ($c_V = 16.6 \text{ J/mole K}$) alla pressione di 1 bar e a 0° C . Si comprime reversibilmente il gas nella parte A fino a che la pressione del gas nella parte B è di 2 bar. Calcolare, per il gas contenuto nella parte A , la variazione di entropia, la variazione di volume, il lavoro subito.

- 93.** Un contenitore adiabatico di volume $2 V_1$ è diviso in due parti eguali A e B da una parete diatermica fissa. Da entrambe le parti ci sono $n = 3$ moli di gas ideale biatomico alla temperatura $T_1 = 300$ K. Con una trasformazione adiabatica reversibile il gas nella parte A viene compresso spendendo un lavoro $W = -12.47 \cdot 10^3$ J (si ammette pertanto che durante questa trasformazione non ci sia scambio di calore tra il gas in A e il gas in B). Si attende poi il ristabilirsi dell'equilibrio termico alla temperatura T ; infine con una trasformazione reversibile si riporta il gas in A al volume iniziale. Calcolare il valore della temperatura T , il valore della temperatura finale del sistema T' , la variazione di entropia dell'universo durante tutto il processo.

- 94.** Un contenitore adiabatico è diviso in due parti di egual volume $V_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ m 3 da una parete adiabatica fissa; da entrambe le parti pressione e temperatura hanno gli stessi valori $p_0 = 10.13$ bar e $T_0 = 273.2$ K; nella parte di destra c'è idrogeno, nell'altra elio. Tramite un riscaldatore elettrico viene ceduto all'idrogeno il calore $Q = 2 \cdot 10^3$ J. Successivamente l'elio viene compresso in modo adiabatico reversibile fino a che la sua pressione eguaglia quella dell'idrogeno. A seguito del non perfetto isolamento termico dopo un certo tempo i due gas raggiungono l'equilibrio termico. Calcolare la temperatura finale del sistema, la differenza di pressione finale tra le due parti, la variazione complessiva di energia interna e di entropia del sistema.



- 95.** Un cilindro è diviso in tre comparti A , B , C di volumi rispettivamente $10 \cdot 10^{-3}$ m 3 , $15 \cdot 10^{-3}$ m 3 , $20 \cdot 10^{-3}$ m 3 . Inizialmente una mole di gas ideale biatomico si trova nei comparti B e C , collegati da un rubinetto tenuto aperto, alla

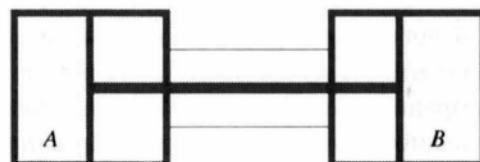


pressione $p = 2$ bar. Il comparto A , che comunica con B tramite un rubinetto inizialmente chiuso, è vuoto. Il gas viene compresso reversibilmente in B a pressione costante, dopo di che si chiude il rubinetto tra B e C e si apre quello tra A e B , lasciando espandere il gas. A causa del non perfetto isolamento termico il gas si porta infine alla temperatura $T_0 = 300$ K dell'ambiente. Calcolare il calore scambiato in totale, la variazione di energia interna del gas, la variazione di entropia dell'universo.

- 96.** Nel contenitore della figura il gas in A , monoatomico, ha le coordinate termodinamiche $V_0 = 10 \cdot 10^{-3}$ m 3 , $p_0 = 10^5$ Pa, $T_0 = 290$ K; esso non può scambiare calore con l'esterno. Il gas in B ha le stesse coordinate, ma è biatomico e può scambiare calore. Il pistone può scorrere senza attrito. Con una trasformazione reversibile il gas in B viene portato alla temperatura T e al volume $V = 12 \cdot 10^{-3}$ m 3 . Calcolare il valore di T e il calore ceduto al gas in B .

Successivamente il gas in B viene posto a contatto termico con una sorgente a T_0 , mantenendo bloccato il pistone, finché viene raggiunto l'equilibrio termico. Calcolare la pressione del gas in B e la variazione di entropia dell'universo nell'intero processo.

Si sblocca il pistone lasciando che il volume in B ritorni al valore V_0 ; in quell'istante si blocca di nuovo il pistone e si attende il raggiungimento dell'equilibrio termico con la sorgente a T_0 , che è sempre a contatto col gas in B . Se ora si sbloccasse il pistone, da che parte si muoverebbe?



- 97.** Una mole di gas ideale ($c_p = 29.3$ J/mole K) è contenuta in un recipiente chiuso da un pistone mobile. Il recipiente è termicamente isolato e ha una capacità termica $C = 75.4$ J/K. Inizialmente il sistema è in equilibrio alla temperatura $T_A = 300$ K e alla pressione $p_A = 25$ bar. Si opera una espansione reversibile che porta a una pressione $p_B = 1$ bar. Calcolare la temperatura finale T_B del sistema.

- 98.** 0.9 kg di ghiaccio alla temperatura di 250 K vengono introdotti in un recipiente vuoto di 0.1 m³ di volume, che viene messo in contatto termico con una sorgente a 500 K. Calcolare:
 1) la pressione nel recipiente a equilibrio termico raggiunto;
 2) le variazioni di entropia dell'acqua e della sorgente.

L'acqua viene poi riportata reversibilmente alla temperatura di 250 K.

3) Calcolare la variazione di entropia dell'universo in tutto il processo. La massa molecolare dell'acqua è 18, il calore specifico è 2093.4 J/kg K per $T < 273.2$ K, 4186.8 J/kg K per $T > 273.2$ K. Il calore latente di fusione è $\lambda_f = 334.4 \cdot 10^3$ J/kg, il calore latente di ebollizione è $\lambda_E = 225.7 \cdot 10^4$ J/kg. Si supponga che l'evaporazione avvenga tutta a 373.2 K e che il vapore si comporti come un gas ideale diatomico.

- 99.** Un blocco di stagno, di massa $m = 1.5$ kg, è nella temperatura ambiente $T_A = 20^\circ$ C. Esso viene posto a contatto con una sorgente alla temperatura di fusione dello stagno $T_F = 232^\circ$ C. A equilibrio raggiunto la variazione di entropia dell'universo vale $\Delta S_u = 42.2$ J/K.

1) Calcolare il calore specifico dello stagno. Successivamente lo stagno viene posto a contatto con un cilindro pieno di gas ideale, a temperatura T_A , chiuso da un pistone mobile. Si osserva che il gas si espande e che, restando alla temperatura T_A , compie un lavoro $W = 160.1 \cdot 10^3$ J.

2) Calcolare il calore latente di fusione dello stagno.

- 100.** Un gas ideale diatomico, a pressione $p_0 = 1.013$ bar, volume $V_0 = 10 \cdot 10^{-3}$ m³, temperatura $T_0 = 293.2$ K, viene compresso adiabaticamente e reversibilmente fino a $V = 1.5 \cdot 10^{-3}$ m³. Dopo un certo tempo il gas ritorna alla temperatura iniziale T_0 a causa dell'imperfetto isolamento termico. Calcolare la massima pressione raggiunta, la massima temperatura, la pressione finale del gas, la variazione di entropia del gas e l'energia inutilizzabile.

- 101.** Una mole di gas ideale passa dallo stato A allo stato B con una trasformazione isobara, in cui $\Delta H = 2269.72$ J, $\Delta U = 1621.23$ J e $\Delta S = 6.931$ J/K. Determinare i valori di T_A e T_B .

- 102.** Un frigorifero reversibile funziona tra $T_2 = 25^\circ$

C e $T_1 = -4^\circ$ C, assorbendo $W = -400$ J in un ciclo. Vi si pone all'interno $m = 1$ kg di acqua a 20° C. Calcolare quanti cicli deve compiere la macchina per trasformare tutta l'acqua in ghiaccio a -4° C.

- 103.** Una macchina termica reversibile lavora tra due sorgenti, una costituita dall'ambiente a $T_1 = 290$ K e l'altra da una grande massa di stagno fuso alla temperatura T_2 di fusione. Ad ogni ciclo della macchina solidificano 8.4 grammi di stagno, viene compiuto il lavoro $W = 209.6$ J e viene ceduto alla sorgente a T_1 il calore $Q_1 = -282.7$ J. Calcolare i valori di T_2 e del calore latente di fusione dello stagno.

- 104.** Una mole di gas ideale ($p_0 = 1$ bar, $V_0 = 30 \cdot 10^{-3}$ m³) assorbe reversibilmente da una sorgente a T_0 il calore $Q = 4186$ J. Calcolare il volume finale occupato dal gas.

Il lavoro prodotto dal gas durante l'espansione viene interamente ceduto sotto forma di calore a una sorgente a $T_1 = 600$ K e viene poi sottratto alla sorgente da una macchina reversibile che lavora tra T_1 e T_0 . Calcolare il lavoro prodotto dalla macchina, la variazione di entropia dell'universo nell'intero processo, l'energia inutilizzabile.

- 105.** Una macchina termica irreversibile lavora tra due sorgenti alle temperature $T_2 = 434.5$ K e $T_1 = 290$ K. La sostanza lavorante è costituita da $n = 1.2$ moli di gas ideale diatomico e il ciclo ha le seguenti caratteristiche. Il gas viene fatto espandersi reversibilmente a contatto con la sorgente a T_2 dal volume $V_A = 5 \cdot 10^{-3}$ m³ al volume V_B . A questo punto si interrompe il contatto termico e si fa espandere il gas in modo adiabatico irreversibile fino al volume V_C e alla temperatura T_1 . Si pone quindi il gas in contatto termico con la sorgente a T_1 e lo si comprime reversibilmente fino al volume V_A . Infine si rimette il gas a contatto termico con la sorgente a T_2 mantenendo costante il volume. Il rendimento del ciclo vale 0.216 e ΔS_u in un ciclo è pari a 2.67 J/K. Calcolare i calori scambiati dal gas in un ciclo e i valori dei volumi V_B e V_C .

- 106.** Una macchina termica reversibile assorbe $Q_2 = 2 \cdot 10^5$ J da una sorgente a $T_2 = 973.2$ K, cede Q_1 a una sorgente a $T_1 = 573.2$ K e $Q_3 = Q_1$ a una sorgente a temperatura $T_3 = 373.2$ K. Calcolare

il valore di Q_1 , il lavoro totale, il rendimento e le variazioni di entropia di ciascuna sorgente.

- 107.** Una macchina termica reversibile lavora con quattro sorgenti. Dalla prima, a temperatura $T_1 = 500$ K, la macchina assorbe il calore $Q_1 = 5000$ J, alla quarta sorgente, a temperatura $T_4 = 280$ K, la macchina cede il calore $Q_4 = -1400$ J. Con la seconda e terza sorgente, rispettivamente alle temperature $T_2 = 400$ K e $T_3 = 300$ K, la macchina scambia i calori Q_2 e $Q_3 = -Q_2$. Calcolare il rendimento della macchina.

- 108.** Un gas ideale è contenuto nel volume $V_A = 39.84 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ alla pressione $p_A = 10^5 \text{ Pa}$ e alla temperatura $T_A = 300 \text{ K}$. Con una compressione isoterma il gas viene portato al volume $V_B = V_A / 3$ assorbendo dall'esterno il lavoro $W_{AB} = -4482 \text{ J}$. Mantenendo V_B costante il gas è posto a contatto termico con una sorgente a temperatura $T_C = 600 \text{ K}$ fino al raggiungimento dell'equilibrio. Successivamente, in modo adiabatico irreversibile, il gas viene portato al volume V_A e ad una temperatura $T_D > T_A$: in questa espansione il gas compie il lavoro $W_{CD} = 5976 \text{ J}$. Infine, mantenendo costante V_A , il gas viene riportato allo stato iniziale ponendolo a contatto con una sorgente a temperatura T_A . Il rendimento del ciclo è $\eta = 0.15$.

1) Calcolare Q_{AB} , Q_{BC} , Q_{DA} .

2) Determinare se il gas è monoatomico o biatomico.

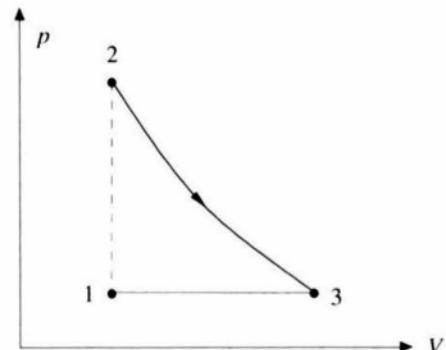
3) Calcolare il valore di T_D , la variazione di entropia ΔS_{CD} del gas e l'energia inutilizzabile in un ciclo.

- 109.** Una mole di gas ideale biatomico compie un ciclo reversibile costituito da una espansione adiabatica da $T_A = 600 \text{ K}$ a $T_B = 300 \text{ K}$, una compressione isoterma fino al volume iniziale V_A ed una trasformazione isocora fino a che la temperatura ritorna al valore T_A . Calcolare il rendimento del ciclo.

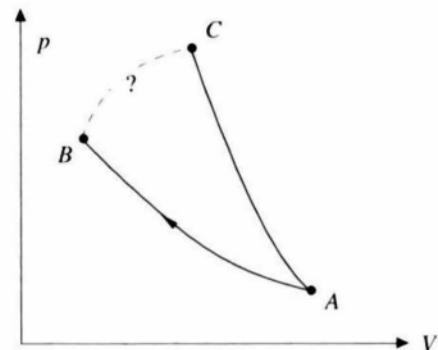
- 110.** Una mole di gas ideale descrive il ciclo in figura: 1–2 è un'isocora irreversibile ottenuta ponendo il gas, inizialmente nello stato 1, a contatto termico con una sorgente a $T_2 = 800 \text{ K}$; 2–3 è un'isoterma reversibile, 3–1 un'isobara reversibile in cui $V_3/V_2 = 2$. Il calore specifico a pressione costante del gas può essere scritto

$$\frac{C_p}{R} = 2 + 0.02 T.$$

Determinare il calore assorbito durante il ciclo e il rendimento.



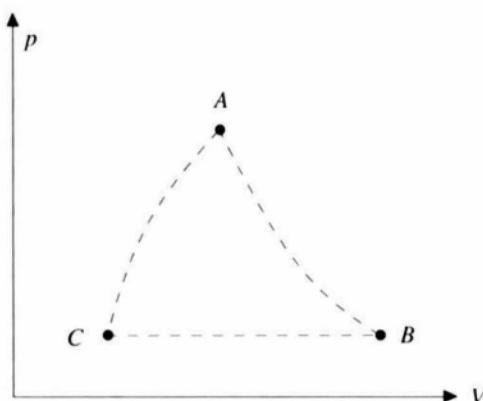
- 111.** Un gas ideale biatomico si trova in equilibrio nello stato A ($p_A = 1 \text{ bar}$, $V_A = 20 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, $T_A = 288 \text{ K}$). Con una compressione isoterma reversibile il volume viene ridotto a $V_B = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$; dallo stato B il gas passa successivamente allo stato C e infine di qui ritorna allo stato A con una espansione adiabatica reversibile. Il gas assorbe nella trasformazione B C il calore $Q_{BC} = 4560 \text{ J}$; la variazione di entropia dell'ambiente nella stessa trasformazione è $\Delta S_{\text{amb}, BC} = -9.63 \text{ J/K}$. Calcolare il lavoro scambiato in un ciclo e il rendimento. Dire inoltre se la trasformazione B C è reversibile o irreversibile.



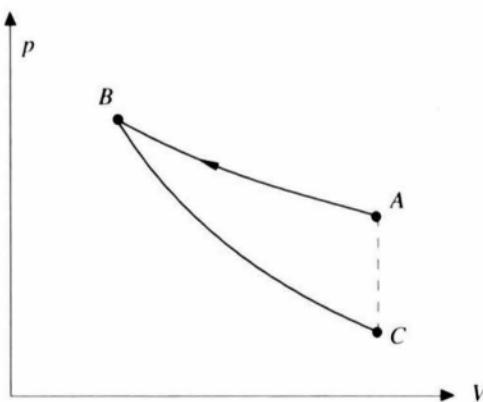
- 112.** Cinque moli di gas ideale monoatomico si trovano inizialmente nello stato di equilibrio A; di qui con una adiabatica irreversibile il gas si porta nello stato B ($T_B = T_A$). La successiva trasformazione B C è un'isobara irreversibile. Infine il gas ritorna nello stato iniziale con una generica trasformazione irreversibile. Si conoscono $Q_{BC} = -15.6 \cdot 10^3 \text{ J}$ e $W_{CA} = 8.74 \cdot 10^3 \text{ J}$. I volumi degli stati A, B, C obbediscono alle relazioni

$$V_B/V_C = 1.5 \quad , \quad V_B - V_A = V_A - V_C.$$

Calcolare il rendimento del ciclo e la variazione di entropia del gas nella trasformazione $C \rightarrow A$.



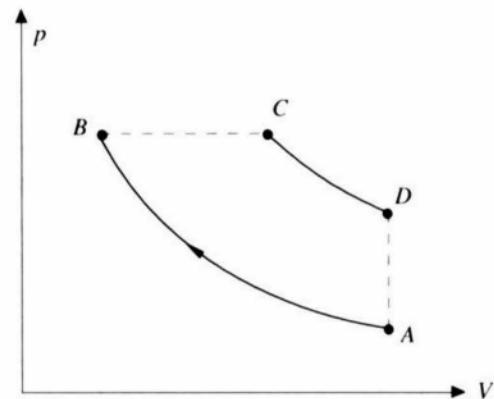
113. Un cilindro con pistone, contenente 3 moli di gas ideale biatomico, si trova in equilibrio termico con 1 kg d'acqua a 373.2 K. Il gas viene compresso in modo isotermo reversibile, sempre a contatto con l'acqua, in modo che il suo volume si riduca a $1/3$ del volume iniziale. Un'adiabatica reversibile riporta il gas al suo volume iniziale e infine anche la temperatura viene riportata a 373.2 K ponendo di nuovo il cilindro in contatto termico con l'acqua e mantenendo costante il volume. Calcolare:
- 1) il lavoro richiesto per ogni ciclo;
 - 2) quanti cicli sono necessari per fare evaporare tutta l'acqua (calore latente $\lambda = 225.7 \cdot 10^4$ J/kg);
 - 3) le variazioni di entropia del gas e dell'acqua durante l'isocora;
 - 4) l'energia inutilizzabile in un ciclo.



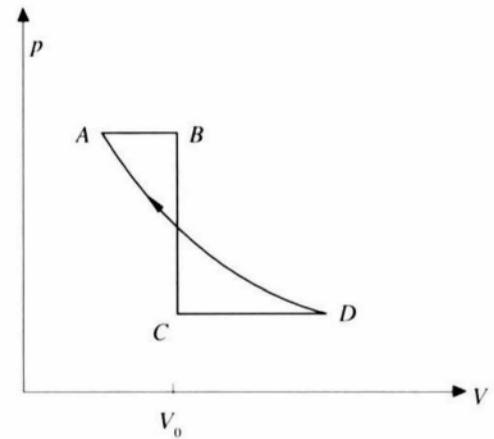
114. Due moli di gas ideale monoatomico, inizialmente nello stato di volume $V_A = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ e temperatura $T_A = 273.2 \text{ K}$, eseguono una trasformazione isoterna reversibile, a contatto con una miscela d'acqua e ghiaccio, fino al volume

$V_B = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. Successivamente il gas viene posto a contatto con una sorgente a temperatura $T_C = 519 \text{ K}$ fino a raggiungere, a pressione costante, l'equilibrio termico. Quindi, per mezzo di una adiabatica reversibile, il gas ritorna al volume iniziale e infine, posto a contatto con la miscela di acqua e ghiaccio, ritorna tramite un'isocora anche alla temperatura iniziale. Calcolare per un ciclo

- 1) quanti grammi di ghiaccio si sciolgono ($\lambda = 334.4 \text{ J/g}$);
- 2) il lavoro compiuto dal gas e il rendimento del ciclo;
- 3) la variazione di entropia dell'universo.



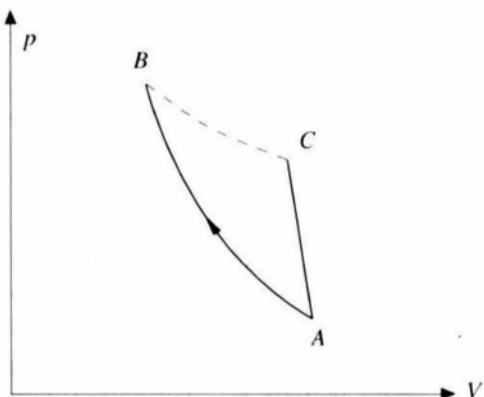
115. Un gas ideale biatomico compie il ciclo descritto in figura (DA è una isoterma). I valori dei volumi sono $V_1 = 10^{-3} \text{ m}^3$, $V_2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. Calcolare per quale valore di V_0 il lavoro complessivo è nullo. Calcolare inoltre il rapporto tra la variazione complessiva dell'entropia lungo le isobare e la variazione dell'entropia lungo l'isocora.



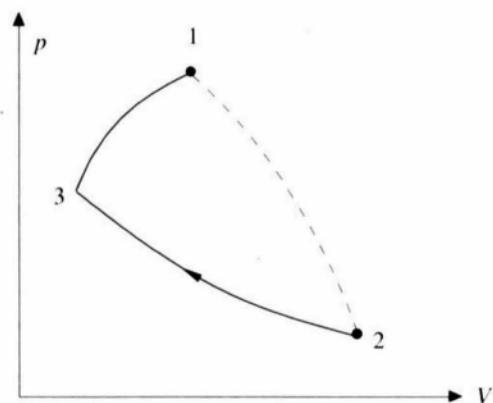
116. $32.62 \cdot 10^{-2}$ moli di gas ideale biatomico descrivono il seguente ciclo:

- a) dallo stato iniziale A ($p_A = 10^5 \text{ Pa}$, $V_A = 8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$) trasformazione adiabatica reversibile fino allo stato B ($V_B = 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$);
 b) dallo stato B trasformazione isoterma irreversibile fino allo stato C ($V_C = 7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$); durante la quale il gas assorbe il calore $Q_1 = 550 \text{ J}$;
 c) dallo stato C allo stato iniziale A trasformazione reversibile rettilinea in cui la pressione decresce linearmente col volume.

Calcolare il rendimento del ciclo e la variazione di entropia dell'universo in un ciclo.

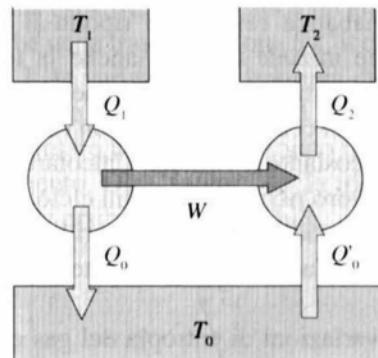


- 117.** Una mole di gas ideale biatomico, inizialmente in equilibrio alla pressione p_1 e al volume $V_1 = 12 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, si espande adiabaticamente contro la pressione esterna costante $p_2 = 1.013 \text{ bar}$ fino al volume $V_2 = 25 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. Il gas viene poi compresso isometricamente e reversibilmente e in tale processo cede il calore $Q_{2,3} = -6280 \text{ J}$. Infine il gas ritorna allo stato iniziale mediante una trasformazione reversibile in cui compie il lavoro $W_{3,1} = 6500 \text{ J}$. Calcolare i valori di T_1 , V_3 , $Q_{3,1}$ e la variazione di entropia dell'universo in un ciclo.

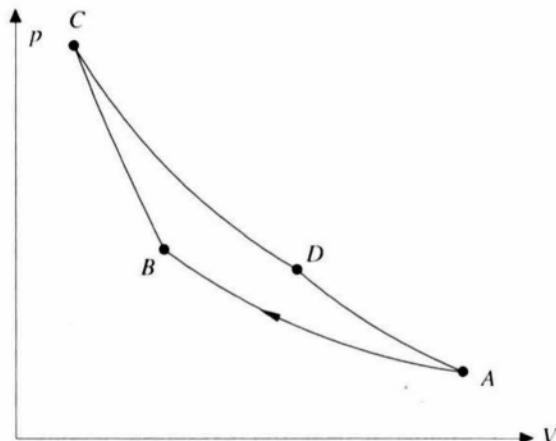


- 118.** Una macchina frigorifera compie 3 cicli al secondo assorbendo la potenza $P = 1256 \text{ W}$. Essa lavora scambiando calore soltanto con due sorgenti alle temperature $T_1 = 200 \text{ K}$ e $T_2 = 300 \text{ K}$. Sapendo che ad ogni ciclo l'entropia dell'universo aumenta di $\Delta S_u = 0.7 \text{ J/K}$ si determini il tempo necessario per sottrarre alla sorgente fredda il calore $Q = 10^4 \text{ J}$. Si ripeta il calcolo nel caso in cui la macchina lavori in condizioni di reversibilità, assorbendo la stessa potenza.

- 119.** Una macchina termica preleva da una sorgente a $T_1 = 323 \text{ K}$ il calore Q_1 , produce il lavoro W e cede il calore Q_0 ad una sorgente a $T_0 = 280 \text{ K}$. Il lavoro W viene integralmente usato per far funzionare un frigorifero che preleva a T_0 il calore Q'_0 e cede ad una sorgente a $T_2 = 373 \text{ K}$ il calore Q_2 . Si sa che al termine di un ciclo delle due macchine $\Delta S_u = 87.1 \text{ J/K}$ e $Q'_0 + Q_0 = -2.95 \cdot 10^5 \text{ J}$. Calcolare i valori di Q_1 e Q_2 .



- 120.** Un gas ideale monoatomico descrive un ciclo di Carnot. Nello stato A $V_A = 10 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, $p_A = 1.013 \text{ bar}$, $T_1 = 290 \text{ K}$. Il calore assorbito in un ciclo è $Q_2 = 8933 \text{ J}$ e il lavoro prodotto è $W =$

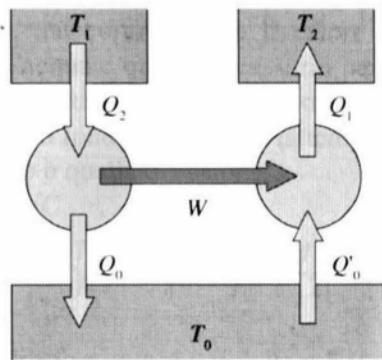


1930 J. Calcolare la temperatura superiore T_2 e il volume minimo del gas.

Se il contenitore è un cilindro di sezione $S = 200 \text{ cm}^2$ e se tra pistone e cilindro c'è una forza di attrito $F = 10^3 \text{ N}$, calcolare la diminuzione di rendimento.

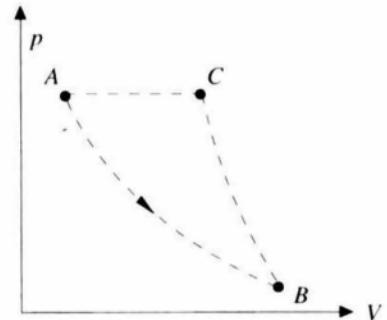
- 121.** 0.2 moli di gas ideale biatomico sono chiuse dentro un contenitore di volume V_A alla pressione $p_A = 1.013 \text{ bar}$ e alla temperatura ambiente $T_A = 293.2 \text{ K}$. Il volume viene rapidamente portato al valore $V_B = 3 V_A$; raggiunto l'equilibrio si riporta il gas, a volume costante, alla temperatura T_A assorbendo dall'ambiente il calore $Q = 355.9 \text{ J}$. Infine con una trasformazione isoterma reversibile alla temperatura ambiente il gas ritorna allo stato iniziale. Calcolare la variazione di entropia del gas nella prima trasformazione, il lavoro complessivo scambiato dal gas, la variazione di entropia dell'universo al termine del ciclo.

- 122.** Nel complesso in figura le temperature sono $T_2 = 500 \text{ K}$, $T_1 = 300 \text{ K}$, $T_0 = 275 \text{ K}$; il valore assoluto del lavoro prodotto dalla prima macchina e assorbito dalla seconda è $|W| = 6 \cdot 10^3 \text{ J}$. Le macchine sono sincrone e ad ogni ciclo completo dell'insieme l'energia inutilizzabile vale $E_{\text{IN}} = 3 \cdot 10^3 \text{ J}$. Infine si sa che il rapporto Q_1/Q'_0 vale in modulo 1.091. Determinare se una delle due macchine è reversibile e calcolare il rendimento della macchina a sinistra e il valore di Q_1 .

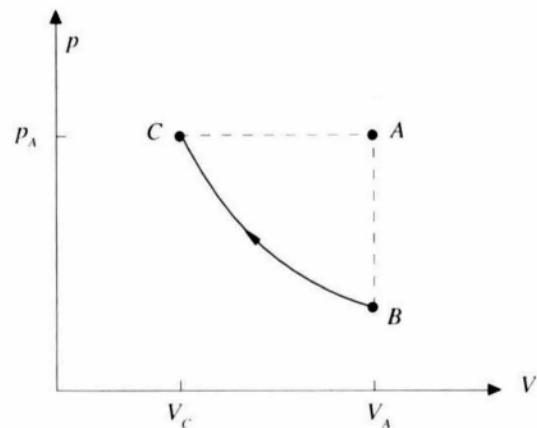


- 123.** Tre moli di gas ideale biatomico sono in equilibrio alla pressione $p_A = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ e alla temperatura $T_A = 290 \text{ K}$. Da questo stato il gas si porta, con una espansione adiabatica nel vuoto, nello stato di equilibrio B con $V_B = 0.144 \text{ m}^3$ e successivamente, con una compressione adiabatica irreversibile, nello stato di equilibrio C :

nella trasformazione $B \rightarrow C$ viene compiuto sul gas il lavoro $W_{BC} = -3.7 \cdot 10^4 \text{ J}$. Infine il gas viene posto a contatto termico con una sorgente a temperatura T_A e ritorna, in modo isobaro, allo stato A . Calcolare il valore di V_C e la variazione di entropia dell'universo nel ciclo.



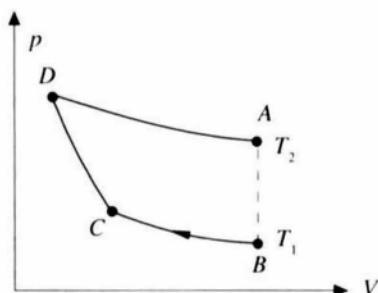
- 124.** Un cilindro chiuso da un pistone scorrevole senza attrito contiene $V_A = 3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ di aria in equilibrio con l'ambiente ($T_A = 300 \text{ K}$, $p_A = 1 \text{ bar}$). Il cilindro col pistone bloccato viene posto a contatto con una sorgente a $T_B = 250 \text{ K}$ fino a raggiungere l'equilibrio; si sposta ora molto lentamente il pistone, mantenendo il contatto termico, fino a che la pressione ritorna a p_A . Tolto il contatto termico con la sorgente si lascia libero il pistone fino a che il sistema non ritorna in equilibrio alla temperatura T_A . Calcolare:
 1) i calori scambiati dall'aria nei tre processi e il lavoro complessivo;
 2) le variazioni di entropia dell'aria nei tre processi;
 3) la variazione di entropia dell'universo in un ciclo, se la capacità termica del cilindro e del pistone è $C = 25 \text{ J/K}$.



- 125.** Due moli di gas ideale biatomico alla temperatura $T_2 = 100^\circ\text{C}$ vengono messe in contatto ter-

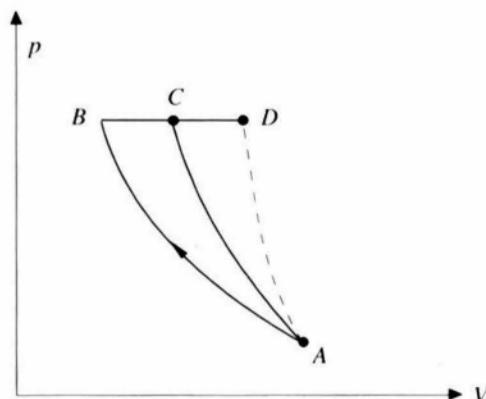
mico con un blocco di ghiaccio di massa $m = 2.18 \text{ kg}$ a temperatura $T_1 = 0^\circ \text{C}$, mantenendo costante il volume. Quando il gas si è portato a T_1 , il suo volume viene ridotto a metà in modo reversibile e restando sempre a contatto termico col ghiaccio. Successivamente il gas viene riportato a T_2 con una compressione adiabatica reversibile e infine anche il volume ritorna al valore iniziale con una espansione reversibile a contatto termico con una sorgente a T_2 . Calcolare:

- 1) la quantità di ghiaccio sciolta in un ciclo ($\lambda = 334.4 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$);
- 2) il lavoro totale fino al completo scioglimento del ghiaccio;
- 3) la variazione di entropia dell'universo in un ciclo.



- 126.** 0.86 moli di gas ideale biatomico occupano il volume $V_A = 20 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ alla temperatura $T_A = 280 \text{ K}$. Con una trasformazione isoterma reversibile il gas viene portato dallo stato A allo stato B con $V_B = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. Da B si passa con una trasformazione isobara reversibile a uno stato C tale che con una successiva trasformazione adiabatica reversibile si possa ritornare allo stato iniziale A . Calcolare i valori di T_C e V_C e il rendimento del ciclo.

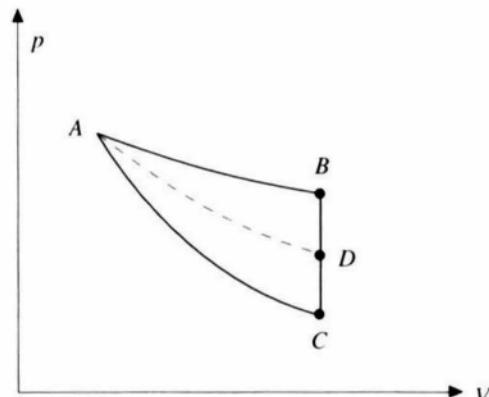
Si consideri ora uno stato D , con pressione $p_D =$



p_B e volume $V_D = \frac{V_A + V_C}{2}$, e si prenda in esame il ciclo $ABDA$ in cui la trasformazione DA sia adiabatica irreversibile, mentre AB e BD restano isoterma e isobara reversibili. Determinare se tale ciclo $ABDA$ è fisicamente possibile.

- 127.** Una mole di gas ideale descrive il seguente ciclo: dallo stato iniziale A ($T_A = 560 \text{ K}$) passa allo stato B con una trasformazione isoterma reversibile; di qui con una trasformazione isocora reversibile passa allo stato C ($T_C = 280 \text{ K}$); infine dallo stato C ritorna allo stato A con una trasformazione adiabatica reversibile. Calcolare il rendimento del ciclo.

Si consideri lo stato D ($T_D = 420 \text{ K}$) sull'isocora B C e si supponga che il gas descriva invece il ciclo $ADCA$ in cui la trasformazione A D è adiabatica irreversibile; in tale ciclo $\Delta S_{\text{amb}} = 8.4 \text{ J/K}$. Determinare se il gas è monoatomico o biatomico e calcolare il lavoro complessivo svolto nel ciclo $ADCA$.



GUIDA ALLA RISOLUZIONE DEI PROBLEMI. RISULTATI NUMERICI

- 81.** Il lavoro viene calcolato con un integrale, utilizzando la dipendenza della pressione dal volume, mentre tramite il primo principio si ottiene il valore del calore scambiato.

R: $W = 632 \text{ J}$, $Q = 3218 \text{ J}$ ($p_2 = 4.56 \text{ bar}$).

- 82.** L'equazione della trasformazione è $p = aV + b$, dove le costanti a e b vengono determinate tramite le coordinate termodinamiche degli stati A e B . Utilizzando l'equazione di stato si ottiene $T = T(p, V)$. Si applica la condizione $dT/dV = 0$, verificando che $d^2T/dV^2 < 0$ e si ottiene il valore massimo T^* . Occorre verificare anche che la soluzione si trovi all'interno del segmento AB .

R: $T^* = (p_A V_B - p_B V_A)^2 / [4nR(p_A - p_B)(V_B - V_A)]$.

- 83.** All'equilibrio termico tra il gas e il corpo si ha $C(T_1 - T_0) = -nc_V(T_1 - T)$. Il lavoro del gas nell'adiabatica irreversibile è svolto contro la pressione esterna costante: $W = p(V_2 - V) = -nc_V(T_2 - T_1)$. Di qui si ricava prima V_2 , poi T_2 con l'equazione di stato, quindi T_1 e infine C . La variazione di entropia del gas si calcola, noti gli stati iniziali e finali, applicando le relazioni generali.

R: $C = 413 \text{ J/K}$, $\Delta S = 6.5 \text{ J/K}$.

- 84.** Si valuti inizialmente se tutto il ghiaccio può fondere, dal confronto tra il calore che può cedere l'acqua e quello necessario per fondere tutto il ghiaccio. Si ottiene che solo $M' = 17 \text{ Kg}$ di ghiaccio fondono e quindi la temperatura di equilibrio è quella di fusione.

R: $T_c = 0^\circ\text{C}$,

$$\Delta S_u = mc \ln \frac{T_e}{T_1} + M \frac{c}{2} \ln \frac{T_e}{T_2} + \frac{M \lambda}{T_e} = 723 \text{ J/K.}$$

- 85.** In equilibrio $p_0 = k \Delta l_m / S$, $V_0 = S(l - l_m) / 2$, $T_0 = p_0 V_0 / nR$. Dopo il riscaldamento $p = k \Delta l_m / S$; il volume del gas in B si calcola applicando l'equazione delle adiabatiche reversibili e da questo si ricava geometricamente il volume del gas in A . Dal primo principio, tenendo conto del lavoro della molla, si calcola il calore assorbito.

R: $p_0 = 0.5 \text{ bar}$, $T_0 = 210.5 \text{ K}$,

$$V_A = 10.73 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \quad , \quad T_A = 645.3 \text{ K} \quad , \\ V_B = 4.27 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \quad , \quad T_B = 256.8 \text{ K} \quad , \\ Q = 2075 \text{ J} \quad .$$

- 86.** La prima trasformazione è una adiabatica reversibile e applicando la relativa equazione si ottiene $T_1 = 10^{x_1} T_0$. La seconda trasformazione è un'espansione libera ($W = Q = 0$, $T = \text{costante}$). Quindi il lavoro complessivo è $W = n c_V(T_1 - T_0)$.

R: $T_0 = 304.7 \text{ K}$, $T_1 = 1415.3 \text{ K}$.

- 87.** Si utilizzi l'espressione generale della variazione di entropia di un gas ideale in funzione di p e V e la relazione di Mayer: si trova $c_V = 20.8 \text{ J/mole K}$. Il calore si calcola con il primo principio, sfruttando il fatto che il lavoro è dato dall'area sotto la trasformazione.

R: il gas è biatomico, $Q = 106 \text{ KJ}$.

- 88.** Dall'equazione delle adiabatiche reversibili $T'_1 = 300.5 \text{ K}$; $\Delta U_1 = n c_V(T'_1 - T_1)$ e $\Delta S_1 = 0$. La seconda trasformazione è un'espansione libera, $\Delta U_2 = 0$ e ΔS_2 si calcola lungo l'isoterma reversibile con gli stessi estremi.

R: $\Delta U_1 = -23144 \text{ J}$, $\Delta S_2 = 28.8 \text{ J/K}$.

- 89.** Nella prima trasformazione (espansione libera) il lavoro è nullo e la temperatura costante. Nella successiva compressione adiabatica reversibile si ottiene $T_1 = 476.3 \text{ K}$ e $|W_1| = n c_V \Delta T$. Nella seconda espansione $W = 0$ e la temperatura si mantiene costante al valore T_1 ; infine dopo la seconda compressione il gas raggiunge la temperatura $T_2 = 756.3 \text{ K}$ e $|W_2| = n c_V \Delta T$.

R: $|W_1| = 2198.6 \text{ J}$, $|W_2| = 3491.9 \text{ J}$.

- 90.** Si esprimano, tramite l'equazione di stato, i valori delle pressioni iniziali e di quella finale (in questo caso il numero di moli è $2n$). Note le variazioni di pressione si ottengono T_0 e T . Il lavoro meccanico è nullo e quindi $Q = \Delta U$. Nell'ultima trasformazione Q è assorbito dall'ambiente e il gas torna con una trasformazione isocora alla temperatura iniziale.

R: $T_0 = 285.4 \text{ K}$, $T = 320.0 \text{ K}$,

$$Q = 491.9 \text{ J} ,$$

$$\Delta S_u = 2 n c_v \ln \frac{T_0}{T} + \frac{Q}{T_0} = 0.09 \frac{\text{J}}{\text{K}} .$$

91. La prima trasformazione è una compressione adiabatica irreversibile; da $W = -\Delta U$ si ottiene $T_1 = 799 \text{ K}$. La temperatura di equilibrio è data da

$$T = (2 c_v^A T_1 + c_v^B T_0) / (2 c_v^A + c_v^B) = 567.6 \text{ K}.$$

La successiva trasformazione è reversibile e quindi la variazione di entropia complessiva del gas nei due recipienti è nulla:

$$\Delta S = n_A c_v^A \ln \frac{T_F}{T} + n_A R \ln \frac{V_F^A}{V_A} + n_B c_v^B \ln \frac{T_F}{T} = 0$$

da cui si ricava T_F . La variazione di entropia dell'universo nel processo complessivo, in cui i due gas si trovano alla fine ad occupare il volume iniziale, ma con una variazione di temperatura da T_0 a T_F , è data da

$$\Delta S_u = n_A c_v^A \ln \frac{T_F}{T_0} + n_B c_v^B \ln \frac{T_F}{T_0} .$$

$$\mathbf{R: } T_F = 342.9 \text{ K} , \quad \Delta S_u = 7.66 \text{ J/K} .$$

92. Il gas in B compie un'isocora reversibile, ricevendo calore da A : $T/T_0 = p/p_0$ da cui $T = 546.4 \text{ K}$, temperatura finale di tutto il sistema. Nel complesso la trasformazione è adiabatica reversibile per cui $\Delta S = 0$ e quindi $\Delta S_A = -\Delta S_B = -n c_v \ln (T/T_0)$, dove n si determina con l'equazione di stato ($n = 1.58$ moli). D'altra parte ΔS_A può essere calcolato con l'espressione generale valida per i gas ideali, da cui si ricava V_A/V_0 ovvero V_A . Infine $W = -\Delta U = -2 n c_v (T - T_0)$.

$$\mathbf{R: } \Delta S_A = -18.2 \text{ J/K} , \quad V_A - V_0 = -33.73 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 , \quad W = -14331 \text{ J} .$$

93. Nella trasformazione adiabatica reversibile in A $W = -\Delta U$, da cui $T_2 = 500 \text{ K}$, temperatura finale del gas in A ; inoltre $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$ e quindi $V_1/V_2 = 3.586$. Dall'equazione del successivo equilibrio termico si ottiene T . L'ultima trasformazione è, per il sistema, adiabatica reversibile per cui

$$\Delta S = n c_v \ln \frac{T'}{T} + n c_v \ln \frac{T'}{T} + n R \ln \frac{V_1}{V_2} = 0$$

e da questo si calcola T' . La variazione di entropia dell'universo è dovuta all'unica trasformazione irreversibile, quella che porta all'equilibrio termico dopo la prima trasformazione:

$$\Delta S_u = n c_v \ln \frac{T}{T_2} + n c_v \ln \frac{T}{T_1} .$$

$$\mathbf{R: } T = 400 \text{ K} , \quad T = 310 \text{ K} , \quad \Delta S_u = 4.1 \text{ J/K} .$$

94. L'idrogeno assorbe, in una trasformazione isocora, il calore Q portandosi alla temperatura $T_1 = 381.1 \text{ K}$ e alla pressione $p_1 = 14.13 \text{ bar}$. A seguito della trasformazione adiabatica reversibile l'elio occupa il volume $V_2 = 1.64 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ alla temperatura $T_2 = 312.5 \text{ K}$ (e $p_2 = p_1$). Dall'equazione dell'equilibrio termico si ricava T_F e quindi $p(\text{H}_2) = 13.18 \text{ bar}$ e $p(\text{He}) = 16.07 \text{ bar}$. La variazione di energia interna è $\Delta U = \Delta U(\text{H}_2) + \Delta U(\text{He})$ e analogamente la variazione di entropia è data dalla variazione di entropia dell'idrogeno, che passa da T_0 a T_F a volume costante, sommata a quella dell'elio, che sempre a volume costante passa da T_2 a T_F (la compressione dell'elio è isoentropica).

$$\mathbf{R: } T_F = 355.4 \text{ K} , \quad \Delta p = 2.89 \text{ bar} , \quad \Delta U = 2438.4 \text{ J} , \quad \Delta S = 6.31 \text{ J/K} .$$

95. La temperatura iniziale del gas nel volume $V_B + V_C$ è $T_1 = 842 \text{ K}$; dopo la compressione isobara $T_2 = 361 \text{ K}$. In questa trasformazione $\Delta U = -9998 \text{ J}$ e $W = p \Delta V = -p V_C = -4000 \text{ J}$ e il gas cede $Q_1 = -13998 \text{ J}$. Nell'espansione libera il gas passa dal volume V_B al volume $V_A + V_B$, a temperatura costante (T_2). Infine il gas si raffredda irreversibilmente a volume costante cedendo il calore $Q_2 = -1268 \text{ J}$. La variazione di energia interna del gas è $\Delta U = n c_v (T_0 - T_1)$. La variazione di entropia dell'universo è data dalla somma della variazione di entropia del gas nell'espansione libera e nell'isocora irreversibile e di quella dell'ambiente nell'isocora:

$$\begin{aligned} \Delta S_u &= n R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} + n c_v \ln \frac{T_0}{T_2} + \\ &+ \frac{n c_v (T_2 - T_0)}{T_0} . \end{aligned}$$

R: $Q = Q_1 + Q_2 = -15266 \text{ J}$,
 $\Delta U = -11265 \text{ J}$, $\Delta S_u = 4.63 \text{ J/K}$.

- 96.** Il numero di moli in A e in B è $n = 0.415$ (dall'equazione di stato). La prima trasformazione, per il gas in A , è adiabatica reversibile: essendo $V_A = 8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ si ricava $p_A = 1.45 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $T_A = 336.2 \text{ K}$. In B $p_B = p_A$, $V_B = 12 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ e $T_B = 504.3 \text{ K}$. Dato che il lavoro fatto dal gas in B è $W_B = -W_A = \Delta U_A$, il calore assorbito dal gas in B è $Q = \Delta U_B + W_B = \Delta U_B + \Delta U_A$. La seconda trasformazione, che si riferisce solo al gas in B , è isocora irreversibile: $p'_B/p_B = T_0/T_B$.

$$\Delta S_u = (\Delta S_{\text{gas}}^B + \Delta S_{\text{amb}})_{\text{isoc}} = \\ = n c_V^B \ln \frac{T_0}{T} + n c_V \frac{T_B - T_0}{T_0} .$$

Nell'ultima trasformazione il gas in B ritorna nello stato iniziale di coordinate p_0 , V_0 , T_0 , mentre il gas in A compie una trasformazione adiabatica irreversibile fino al volume iniziale V_0 , ma non riassume i valori p_0 e T_0 perché deve essere $\Delta S > 0$: pressione e temperature sono maggiore di p_0 e T_0 e pertanto il pistone si sposta verso destra.

- 97.** La trasformazione complessiva è una trasformazione adiabatica reversibile per cui $\Delta S = \Delta S_{\text{gas}} + \Delta S_{\text{rec}} = 0$. Si osservi che il gas non compie una trasformazione adiabatica perché scambia calore con il recipiente. Pertanto

$$\Delta S_u = n c_p \ln \frac{T_B}{T_A} - n R \ln \frac{p_B}{p_A} + C \ln \frac{T_B}{T_A} = 0 .$$

R: $T_B = 232.3 \text{ K}$.

- 98.** Il numero di moli d'acqua è $n = 50$ e quindi dall'equazione di stato, applicata al vapore considerato gas ideale, si ottiene p per $T = 500 \text{ K}$. L'acqua nel passaggio da $T_1 = 250 \text{ K}$ a $T_2 = 273.2 \text{ K}$, nella fase di ghiaccio, assorbe il calore $Q_1 = 43.7 \text{ kJ}$, nella fusione $Q_2 = 301.0 \text{ kJ}$, nel passaggio da T_2 a $T_3 = 373.2 \text{ K}$, nella fase liquida, $Q_3 = 376.8 \text{ kJ}$, nell'ebollizione $Q_4 = 2031.3 \text{ kJ}$ e infine nel riscaldamento del vapore fino a $T = 500 \text{ K}$ $Q_5 = 131.8 \text{ kJ}$ (trasformazione isocora). In totale $Q = 2884.6 \text{ kJ}$, ceduti dalla sorgente a temperatura T . Quindi $\Delta S_{\text{amb}} =$

$-Q/T$, mentre per l'acqua bisogna sommare cinque contributi:

$$\Delta S_a = m \frac{c}{2} \ln \frac{T_2}{T_1} + m c \ln \frac{T_3}{T_2} + \frac{Q_4}{T_3} + \\ + n c_V \ln \frac{T}{T_3} .$$

$\Delta S_u = \Delta S_a + \Delta S_{\text{amb}}$ perché non c'è contributo nel processo reversibile.

R: $p = 20.8 \text{ bar}$, $\Delta S_a = 8192.2 \text{ J/K}$, $\Delta S_{\text{amb}} = -5769.2 \text{ J/K}$, $\Delta S_u = 2422.0 \text{ J/K}$.

- 99.** A equilibrio raggiunto lo stagno è fuso, avendo assorbito dalla sorgente il calore $Q = m c (T_F - T_A) + m \lambda$. Si scriva la variazione di entropia dello stagno, che subisce prima un riscaldamento da T_A a T_F e poi il cambiamento di fase alla temperatura costante T_F , e quella della sorgente che cede Q ; eguagliando la variazione totale a ΔS_u si ricava il calore specifico dello stagno. Nel secondo processo il gas assorbe dallo stagno, che ritorna alla temperatura T_A , il calore Q e compie il lavoro W . Noto W e avendo calcolato prima c si ottiene λ .

R: $c = 226.9 \text{ J/kg K}$, $\lambda = 5.86 \cdot 10^4 \text{ J/kg}$.

- 100.** Dall'equazione delle adiabatiche reversibili si ottengono p_{max} e T_{max} ; il numero di moli è $n = p_0 V_0 / R T$ e $p_{\text{fin}} = n R T_0 / V$. La variazione di entropia del gas si ha nella trasformazione isocora reversibile con cui il gas ritorna alla temperatura iniziale. In questa trasformazione $\Delta S_{\text{amb}} = n c_V (T_{\text{max}} - T_0) / T_0$, $\Delta S_u = \Delta_{\text{gas}} + \Delta S_{\text{amb}}$ e l'energia inutilizzabile vale $E_{\text{IN}} = T_0 \Delta S_u$.

R: $p_{\text{max}} = 14.424 \text{ bar}$, $T_{\text{max}} = 625.6 \text{ K}$, $p_{\text{fin}} = 6.760 \text{ bar}$, $\Delta S_{\text{gas}} = -6.55 \text{ J/K}$, $E_{\text{IN}} = 952.9 \text{ J}$.

- 101.** Ricordando che $\Delta H = c_p (T_B - T_A)$, $\Delta U = c_V (T_B - T_A)$, $\Delta S = c_p \ln T_B / T_A$, si ha $\Delta H / \Delta U = \gamma = 1.4$ per cui il gas è biatomico e $T_B - T_A = 78 \text{ K}$. Inoltre $T_B / T_A = e^{\Delta S / c_p} = 1.2689$.

R: $T_A = 290 \text{ K}$, $T_B = 368 \text{ K}$.

- 102.** Il rendimento di una macchina reversibile che lavora tra $T_2 = 298.2 \text{ K}$ e $T_1 = 269.2 \text{ K}$ è $\eta = 0.097 = W/Q_2$ da cui $Q_2 = 4123.7 \text{ J}$ e $Q_1 = W - Q_2 = -3723.7 \text{ J}$. Quando funziona come frigorifero la macchina assorbe $-Q_1 = 3723.7 \text{ J}$ a T_1

e cede $-Q_2 = -4123.7 \text{ J}$ a T_2 , con l'apporto del lavoro $-W$. Per far passare l'acqua da $T_3 = 293.2 \text{ K}$ a T_1 bisogna sottrarre il calore $Q = m c (T_3 - T_0) + m \lambda + m c' (T_0 - T_1)$ con $c = 4186.8 \text{ J/kg K}$, $c' = c/2$ e $\lambda = 334.4 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$. Risulta $Q = 426.51 \cdot 10^3 \text{ J}$ e il numero di cicli è Q/Q_1 .

R: circa 115 cicli.

- 103.** Il calore scambiato dalla macchina è $Q_2 + Q_1 = W$: da qui si calcola $Q_2 = m\lambda$ e quindi λ . Essendo la macchina reversibile $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ e si ottiene T_2 .
R: $\lambda = 5.86 \cdot 10^4 \text{ J/kg}$, $T_2 = 505 \text{ K}$.

- 104.** $T_0 = p_0 V_0 / n R = 360.8 \text{ K}$; dall'espressione del calore scambiato in una isoterma reversibile da un gas ideale si calcola V_{fin} . Il rendimento della macchina reversibile che lavora tra T_1 e T_0 è $\eta = 0.399$ per cui $W_R = \eta Q$. La variazione di entropia dell'universo avviene durante la trasformazione irreversibile del lavoro, ottenuto durante l'isoterma reversibile, in calore assorbito dalla sorgente a temperatura T_1 : $\Delta S_u = W/T_1 = Q/T_1$. L'energia inutilizzabile è $E_{\text{IN}} = T_0 \Delta S_u (= W - W_R)$.
R: $V_{\text{fin}} = 121.1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, $W_R = 1670.2 \text{ J}$, $\Delta S_u = 6.98 \text{ J/K}$, $E_{\text{IN}} = 2518.4 \text{ J}$, eguale a $W - W_R$ entro le approssimazioni di calcolo.

- 105.** Il rendimento di una macchina termica è pari per definizione a $\eta = 1 + \frac{Q_c}{Q_A}$ mentre la variazione di entropia dell'universo è data da quella delle sorgenti: $\Delta S_u = -\frac{Q_A}{T_2} - \frac{Q_c}{T_1}$. Da queste due espressioni si ricavano Q_A e Q_c . La macchina assorbe calore nell'espansione isoterma reversibile e nell'isocora irreversibile, mentre cede calore nella compressione isoterma reversibile. Da

$$Q_A = n R T_2 \ln \frac{V_B}{V_A} + n c_v (T_2 - T_1),$$

$$Q_c = n R T_1 \ln \frac{V_A}{V_C}$$

si calcolano i valori dei volumi V_B e V_C .

$$\begin{aligned} \mathbf{R:} \quad & Q_A = 6642.6 \text{ J}, \quad Q_c = -5207.8 \text{ J}, \\ & V_B = 10.08 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3, \quad V_C = 30.25 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3. \end{aligned}$$

- 106.** Dal teorema di Clausius $\sum_i Q_i / T_i = 0$ si ha Q_1 e $W = Q_2 + 2 Q_1$; il rendimento vale $\eta = W/Q_2$. Per ciascuna sorgente $\Delta S_i = -Q_i / T_i$.
R: $Q_1 = -0.46 \cdot 10^5 \text{ J}$, $W = 1.08 \cdot 10^5 \text{ J}$, $\eta = 0.54$, $\Delta S_1 = 80.3 \text{ J/K}$, $\Delta S_2 = -205.5 \text{ J/K}$, $\Delta S_3 = 123.3 \text{ J/K}$ ($\Delta S_u = 0$ entro le approssimazioni).
- 107.** Seguendo il metodo del problema 106 si ottiene $Q_2 = 6000 \text{ J}$ e il rendimento vale $\eta = 1 + \frac{Q_3 + Q_4}{Q_1 + Q_2} = 0.327$.

- 108.** Il gas scambia lavoro nella compressione isoterma $A B$ e nell'espansione adiabatica irreversibile $C D$, pertanto $W_{\text{tot}} = 1494 \text{ J} = Q_A + Q_c$: il calore assorbito è Q_{BC} , quello ceduto è $Q_{AB} + Q_{DA}$. $Q_A = Q_{BC} = W_{\text{tot}}/\eta$, assorbito nell'isocora irreversibile a contatto con la sorgente a T_C . Il calore Q_{AB} ceduto nell'isoterma è eguale a W_{AB} ; da $Q_c = W_{\text{tot}} - Q_A$ e da $Q_c = Q_{AB} + Q_{DA}$ si ottiene Q_{DA} , ceduto nell'isocora irreversibile a contatto con la sorgente a T_A . Da $Q_{BC} = n c_v (T_C - T_A)$ si ricava c_v . La temperatura T_D si ottiene dall'espressione di W_{CD} o di Q_{DA} , la variazione di entropia del gas nella trasformazione $C D$ dalla relazione generale che fornisce ΔS per un gas

ideale. Infine $\Delta S_u = -\frac{Q_A}{T_C} - \frac{Q_c}{T_A}$ e quindi $E_{\text{IN}} = T_A \Delta S_u$. Se calcoliamo W_R per una macchina reversibile che lavora tra T_C e T_A otteniamo $W_R = 4980 \text{ J}$ a parità di calore assorbito e si verifica $E_{\text{IN}} = W_R - W$.
R: $Q_{AB} = -4482 \text{ J}$, $Q_{BC} = 9960 \text{ J}$, $Q_{DA} = -3984 \text{ J}$; il gas è biatomico.
 $T_D = 420 \text{ K}$, $\Delta S_{CD} = 2.75 \text{ J/K}$, $E_{\text{IN}} = 3486 \text{ J}$.

- 109.** Il gas assorbe calore nell'isocora e cede calore nella compressione isoterma. Scrivendo il rendimento in funzione dei calori scambiati e utilizzando l'equazione delle adiabatiche reversibili si ottiene $\eta = 1 - \frac{T_B}{T_A - T_B} \ln \frac{T_A}{T_B}$.
R: $\eta = 0.307$.

- 110.** Dalla relazione di Mayer $c_v = c_p - R = R (1 + 0.02 T)$. Il calore assorbito nell'isocora è $Q_{1,2} = \Delta U_{1,2} = \int_{T_1}^{T_2} c_v dT$, quello assorbito nell'isoterma è $Q_{2,3} = R T_2 \ln V_3 / V_2$, quello ceduto nell'isobara è $Q_{3,1} = \int_{T_2}^{T_1} c_p dT$.

$$\mathbf{R: } Q_A = 47843 \text{ J} \quad , \quad Q_C = -46558 \text{ J} \quad ; \quad \eta = 0.027 .$$

- 111.** Dall'equazione di stato in A si ottiene $n = 0.835$ moli. Il calore ceduto nella compressione isoterma reversibile è $Q_{AB} = -2772 \text{ J}$; il calore scambiato in totale è $Q = Q_{AB} + Q_{BC}$, pari al lavoro fatto in un ciclo. Il rendimento è $\eta = W/Q_{BC}$. Se la trasformazione B C è reversibile si deve avere $\Delta S_{\text{amb}, BC} = -\Delta S_{\text{gas}, BC} = \Delta S_{\text{gas}, AB}$; infatti nel ciclo $\Delta S_{\text{gas}} = 0$ e $\Delta S_{\text{gas}, CA}$ è nulla. Poiché $\Delta S_{\text{gas}, AB} = n R \ln V_B/V_A = -9.63 \text{ J/K}$, si conclude che la trasformazione B C è reversibile.

$$\mathbf{R: } W = 1788 \text{ J} \quad , \quad \eta = 0.392 .$$

- 112.** Il gas assorbe Q_{CA} e cede Q_{BC} per cui $\eta = 1 + \frac{Q_{BC}}{Q_{CA}}$. Dal primo principio $Q_{CA} = W_{CA} + \Delta U_{CA}$ e $\Delta U_{CA} = n c_v (T_A - T_C) = n c_v (T_B - T_C) = -Q_{BC}/\gamma$ in quanto $Q_{BC} = n c_p (T_C - T_B)$. Noto Q_{CA} si calcola η . La variazione di entropia nella trasformazione C A è

$$\Delta S_{CA} = n c_v \ln \frac{T_A}{T_C} + n R \ln \frac{V_A}{V_C} \quad ,$$

con $T_A/T_C = V_B/V_C$ e $V_A/V_C = (V_B + V_C)/2 V_C$.

$$\mathbf{R: } \eta = 0.138 \quad , \quad \Delta S_{CA} = 34.6 \text{ J/K} .$$

- 113.** La temperatura dello stato C si ottiene con l'equazione delle adiabatiche reversibili, $T_C = 240.5 \text{ K}$. Nell'isoterma reversibile A B il gas cede all'acqua il calore $Q_{AB} = -10226 \text{ J}$, mentre nell'isocora irreversibile C A assorbe dall'acqua il calore $Q_{CA} = 8275 \text{ J}$. In un ciclo viene ceduto complessivamente $Q_{AB} + Q_{CA}$, pari al lavoro assorbito, W . Per far evaporare 1 kg d'acqua occorrono $\lambda / |W|$ cicli. Nell'isocora $\Delta S_{\text{gas}} = n c_v \ln T_A/T_C$, $\Delta S_a = -Q_{CA}/T_A$; la somma dà ΔS_u (infatti l'isocora è l'unica trasformazione irreversibile del ciclo), $E_{\text{IN}} = T_A \Delta S_u$.

$$\mathbf{R: } W = -1951 \text{ J, 1157 cicli} \quad ,$$

$$\Delta S_{\text{gas}} = 27.40 \text{ J/K} \quad , \quad \Delta S_a = -22.17 \text{ J/K} \quad , \\ E_{\text{IN}} = 1951 \text{ J} = |W| .$$

- 114.** Utilizzando le equazioni valide per le singole trasformazioni e l'equazione di stato si ottengono le coordinate termodinamiche dei vari stati di equilibrio:

stato A	$p_A = 9.086 \text{ bar}$
	$V_A = 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$
	$T_A = 273.2 \text{ K}$

stato B	$p_B = 22.715 \text{ bar}$
	$V_B = 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$
	$T_B = 273.2 \text{ K}$

stato C	$p_C = 22.715 \text{ bar}$
	$V_C = 3.8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$
	$T_C = 519.0 \text{ K}$

stato D	$p_D = 14.373 \text{ bar}$
	$V_D = 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$
	$T_D = 432.2 \text{ K}$

Il gas assorbe il calore $Q_A = Q_{BC}$ lungo l'isobara e cede il calore $Q_C = Q_{AB} + Q_{DA}$ lungo l'isoterma e l'isocora. Si trova $Q_A = 10218 \text{ J}$, $Q_C = -8128 \text{ J}$. La massa di ghiaccio sciolti in un ciclo è $m = |Q_C|/\lambda$, il lavoro totale è $W = Q_A + Q_C$, il rendimento è $\eta = W/Q_A$. La variazione di entropia dell'universo è quella delle sorgenti.

$$\mathbf{R: } m = 24.3 \text{ g} \quad , \quad W = 2090 \text{ J} \quad , \\ \eta = 0.205 \quad , \quad \Delta S_u = 10.1 \text{ J/K} .$$

- 115.** Il lavoro complessivo nel ciclo è dato da

$$W = p_1 (V_2 - V_0) + p_2 (V_0 - V_1) + n R T \ln \frac{V_1}{V_2} .$$

Si utilizza l'equazione di stato in A e D e si ottiene, ponendo $W = 0$,

$$V_0 = \frac{V_1 V_2}{V_2 - V_1} \ln \frac{V_2}{V_1} .$$

Per le variazioni di entropia si usano le note relazioni per i gas ideali e il rapporto risulta $-\gamma$.

$$\mathbf{R: } V_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \quad , \quad (\Delta S)_p / (\Delta S)_V = -1.4 .$$

- 116.** Nello stato A $T_A = 294.98 \text{ K}$; dall'equazione delle adiabatiche reversibili $T_B = 389.25 \text{ K} = T_C$

e quindi $p_C = 1.508 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Il calore assorbito è $Q_1 = Q_{BC}$, quello ceduto è $Q_{CA} = \Delta U_{CA} + W_{CA}$, con W_{CA} dato dall'area sotto il segmento CA ; risulta $Q_{CA} = -513.6 \text{ J}$ e si calcola subito il rendimento. La variazione di entropia dell'universo è data dalla somma della variazione di entropia del gas e dell'ambiente nell'unica trasformazione irreversibile BC .

$$\mathbf{R:} \eta = 0.066, \quad \Delta S_u = 0.105 \text{ J/K}.$$

- 117.** Dall'equazione di stato si ha $T_2 = 304.6 \text{ K}$. Nell'adiabatica irreversibile il lavoro fatto dal gas contro la pressione esterna costante è $W_{1,2} = p_2(V_2 - V_1) = 1317 \text{ J}$; egualando a $-\Delta U_{1,2}$ si calcola T_1 . Da $Q_{2,3}$ si ottiene direttamente V_3 . Il calore $Q_{3,1}$ è dato da $W_{3,1} + \Delta U_{3,1}$, con $\Delta U_{3,1} = -\Delta U_{1,2}$ perché in un ciclo $\Delta U = 0$ e $\Delta U_{2,3} = 0$. La variazione di entropia dell'universo è eguale alla variazione di entropia del gas nell'adiabatica irreversibile.

$$\mathbf{R:} T_1 = 368.0 \text{ K}, \quad V_3 = 2.09 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3, \quad Q_{3,1} = 7817 \text{ J}, \quad \Delta S_u = 2.17 \text{ J/K}.$$

- 118.** In un ciclo il lavoro assorbito è $W = P/3 = -418.7 \text{ J}$. Esso è pari a $Q_1 + Q_2$. D'altra parte $\Delta S_u = -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}$. Si ottiene $Q_1 = 417.7 \text{ J}$, $Q_2 = -836.4 \text{ J}$. In un secondo viene sottratto alla sorgente fredda il calore $3|Q_1|$ e quindi $t = |W|/|Q_1|$. Se la macchina fosse reversibile avrebbe il rendimento $\eta = 0.33$, sottrarrebbe $Q'_2 = |W|/\eta = 1268.8 \text{ J}$ a T_2 e cederebbe $Q'_1 = |W| - Q'_2 = -850.1 \text{ J}$ a T_1 . Funzionando come frigorifero assorbirebbe in un secondo $-3|Q'_1|$ e quindi $t' = |Q'|/3|Q'_1|$.

$$\mathbf{R:} t = 8.0 \text{ s}, \quad t' = 3.9 \text{ s}.$$

- 119.** La variazione di entropia dell'universo è

$$\Delta S_u = -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_0}{T_0} - \frac{Q'_0}{T_0}.$$

Per ciascuna macchina $Q_1 + Q_0 = W$, $Q_2 + Q'_0 = -W$, da cui $Q_1 + Q_2 = -(Q_0 + Q'_0)$. Risolvendo si ottengono i valori di Q_1 e Q_2 .

$$\mathbf{R:} Q_1 = 4.23 \cdot 10^5 \text{ J}, \quad Q_2 = -1.28 \cdot 10^5 \text{ J}.$$

- 120.** Il rendimento è $\eta = W/Q_2 = 0.216 = 1 - \frac{T_1}{T_2}$ e si ottiene T_2 . Dall'equazione di stato in A si ha $n =$

4.2. Il calore ceduto è $Q_1 = W - Q_2 = n R T_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$ e si calcola V_B ; dall'equazione delle adiabatiche reversibili si ha il volume minimo V_C . La corsa del pistone è data da $h = (V_A - V_C)/S = 0.3265 \text{ m}$ e $W_{att} = 2 F h = 653 \text{ J}$ in un ciclo. Il lavoro utile è $W' = W - W_{att}$ e il rendimento è $\eta' = W'/Q_2$.

$$\mathbf{R:} T_2 = 370 \text{ K}, \quad V_c = 3.47 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3, \quad \eta - \eta' = 0.073 \text{ con una diminuzione del } 34\%.$$

- 121.** Noto il calore Q assorbito nell'isocora irreversibile BC si calcola $T_B = 207.6 \text{ K}$ e quindi, note le coordinate termodinamiche degli stati A e B , la variazione di entropia del gas ΔS_{AB} . Il calore ceduto è quello lungo l'isoterma reversibile, $Q_{CA} = -535.6 \text{ J}$ e quindi $W = Q + Q_{CA}$, negativo. Il ciclo infatti è monotermo in quanto il calore è scambiato con una sola sorgente, la cui variazione di entropia coincide con quella dell'universo.

$$\mathbf{R:} \Delta S_{AB} = 0.39 \text{ J/K}, \quad W = -179.7 \text{ J}, \quad \Delta S_u = 0.61 \text{ J/K}.$$

- 122.** Osserviamo che il rapporto T_1/T_0 è pari al rapporto $|Q_1|/|Q'_0|$ e questo indica che la macchina frigorifera è reversibile. Allora la macchina termica è certamente irreversibile visto che $E_{IN} \neq 0$. Dal sistema di equazioni $Q_2 + Q_0 = W$, $E_{IN} = T_0 \Delta S_u = \left(-\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q'_0}{T_0} \right) T_0$ si ottiene $Q_2 = 20 \cdot 10^3 \text{ J}$, $Q'_0 = -14 \cdot 10^3 \text{ J}$ e si determina il rendimento. Il rendimento della macchina a destra, quando funziona come macchina termica, è $\eta_R = 0.083$ per cui $|Q_1| = |W|/\eta_R$.

$$\mathbf{R:} \eta = 0.3, \quad Q_1 = -72 \cdot 10^3 \text{ J}.$$

- 123.** Nella trasformazione adiabatica irreversibile BC $W_{BC} = -\Delta U_{BC}$ e, noto $T_B = T_A$ (AB è una espansione libera), si calcola $T_C = 883.7 \text{ K}$ e $V_C = n R T_C / p_A$. La variazione di entropia dell'universo nel ciclo coincide con quella dell'ambiente, che si verifica soltanto nella trasformazione CA in cui l'ambiente a temperatura T_A assorbe il calore $Q = n c_p (T_C - T_A)$.

$$\mathbf{R:} V_C = 0.11 \text{ m}^3, \quad \Delta S_u = 178.6 \text{ J/K}.$$

- 124.** Dall'equazione di stato in A si ottiene $n = 0.12$. Da $V_C/V_A = T_B/T_A$ si ha $V_C = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ e si possono calcolare i calori scambiati dall'aria nelle tre trasformazioni. Il cilindro e il pistone

non scambiano calore nell'isoterma, assorbono nell'isobara $Q_0 = C(T_A - T_B)$ e cedono nell'isocora $-Q_0$. Le variazioni di entropia dell'aria si calcolano con le note formule e si verifica che la somma è nulla. Anche la variazione di entropia del cilindro e del pistone è nulla e quindi la variazione di entropia dell'universo coincide con quella dell'ambiente, costituito dalle due sorgenti alle temperature T_A e T_B :

$$\Delta S_u = -\frac{Q_{AB}}{T_B} - \frac{Q_{BC}}{T_B} - \frac{Q_{CA}}{T_A} - \frac{Q_0}{T_A} + \frac{Q_0}{T_B} .$$

R: $Q_{AB} = -124.7 \text{ J}$, $Q_{BC} = -45.5 \text{ J}$,
 $Q_{CA} = 174.6 \text{ J}$, $W = 4.4 \text{ J}$,
 $\Delta S_{AB} = -0.455 \text{ J/K}$, $\Delta S_{BC} = -0.182 \text{ J/K}$,
 $\Delta S_{CA} = 0.637 \text{ J/K}$, $\Delta S_u = 0.932 \text{ J/K}$.

- 125.** Sappiamo che $V_C = V_B / 2$ e dall'equazione delle adiabatiche reversibili ricaviamo anche $V_D = V_B / 4.362$. Possiamo pertanto calcolare $Q_{DA} = 9140.4 \text{ J}$, $Q_{BC} = -3148.8 \text{ J}$ e $Q_{AB} = -4157.0 \text{ J}$, $W = 1834.6 \text{ J}$. Il ghiaccio assorbe il calore $Q = -Q_{AB} - Q_{BC} = 7305.8 \text{ J}$ e in un ciclo fonde la quantità $m' = Q / \lambda$. Il numero di cicli è dato da $N = m/m'$ e il lavoro totale è $N W$. La variazione di entropia dell'universo si verifica nell'isocora.
R: $m' = 21.8 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$, $W_{\text{tot}} = 183460 \text{ J}$, $\Delta S_u = 2.25 \text{ J/K}$.

- 126.** Da $V_C/V_B = T_C/T_B = T_C/T_A$ e dall'equazione delle adiabatiche reversibili applicata tra gli stati C e A si ottengono T_C e V_C . Il gas assorbe calore

nell'isobara $B C$ e cede calore nell'isoterma $A B$; calcolati tali calori si ottiene il rendimento. Si determinano le coordinate termodinamiche dello stato D ($V_D = 11.93 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, $T_D = 1670.2 \text{ K}$) e si calcola ΔS_{DA} che risulta -28.2 J/K , mentre invece la variazione di entropia in una trasformazione adiabatica irreversibile deve essere positiva: il ciclo è impossibile.

R: $T_C = 540.6 \text{ K}$, $V_C = 3.86 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$,
 $\eta = 0.293$.

- 127.** Il gas assorbe Q_{AB} nell'isoterma e cede Q_{BC} nell'isocora. Per il calcolo di $Q_{AB} = n R T_A \ln \frac{V_B}{V_A}$ si utilizzi l'equazione delle adiabatiche reversibili con lo scopo di esprimere $V_B / V_A = V_C / V_A$ in funzione di T_A e T_C . Il rendimento è

$$\eta = 1 + \frac{Q_{BC}}{Q_{AB}} = 1 - \frac{T_A - T_C}{T_A \ln \frac{T_A}{T_C}} .$$

Nel ciclo $ADC A$ la variazione di entropia dell'universo è pari a quella del gas nella adiabatica irreversibile $A D$. Poiché in un ciclo $\Delta S_{\text{gas}} = 0$ e inoltre $\Delta S_{CA} = 0$, $\Delta S_{AD} = -\Delta S_{DC} = -c_V \ln \frac{T_C}{T_D}$, da cui si determina c_V . Il lavoro è svolto nelle adiabatiche, $W = -\Delta U_{AD} - \Delta U_{CA} = c_V (T_C - T_D)$.

R: $\eta = 0.28$, $c_V = 20.75 \text{ J/mole K}$ (gas biatomico) , $W = -2905 \text{ J}$.

APPENDICE A

RICHIAMI MATEMATICI

In questa appendice ricordiamo concetti noti di Analisi Matematica I e anticipiamo nozioni di Analisi Matematica II. Nel fare ciò non abbiamo alcuna pretesa di completezza o rigore; vogliamo solo richiamare l'attenzione su argomenti matematici essenziali per la comprensione di varie proprietà e leggi fisiche. Con lo stesso scopo è scritta l'appendice C, dedicata all'introduzione del calcolo vettoriale.

A.1 CHIARIMENTO SUI SIMBOLI

Supponiamo noti tutti i concetti di base, in particolare quelli di funzione, derivata, integrale, almeno per le funzioni di una variabile. Dobbiamo però spiegare la simbologia usata, che è quella normale in Fisica Generale.

Nella (1.1) col simbolo $\frac{d}{dt}$ indichiamo l'operazione di derivazione rispetto al tempo; analogamente con $\frac{d}{dx}, \frac{d}{dy}$, ecc. per la derivazione rispetto ad altre variabili. Utilizziamo questo simbolo, e quindi la scrittura completa dx/dt o df/dx più in generale,

- sia per ricordare esplicitamente il significato del processo di derivazione, limite del rapporto tra la variazione della funzione e quella della variabile;
- sia perché, visto il significato fisico che hanno gli infinitesimi dx e dt , ovvero df e dx , noi usiamo la (1.1) e le altre relazioni simili come relazioni algebriche.

Da (1.1) infatti scriviamo $dx = v dt$, oppure da (1.5) $dv = a dt$, che ci servono non solo come base per integrare e calcolare le variazioni finite di x e v , ma anche come espressione dei processi elementari con cui schematizziamo il moto. Sottolineamo che sia $dx = v dt$ che $dv = a dt$ corrispondono al ben noto risultato secondo cui il *differenziale di una funzione è eguale al prodotto della derivata per l'incremento infinitesimo della variabile indipendente*:

$$df = \left(\frac{df}{dx} \right) dx \quad . \quad (\text{A.1})$$

Differenziale di una
funzione

Anche nell'operazione di derivazione di una funzione di funzione o funzione composta, come $v(x(t))$, il risultato, che è il prodotto della derivata di v rispetto a x per la derivata di x rispetto a t , si scrive facilmente

$$\frac{dv}{dt} = \frac{dv}{dx} \frac{dx}{dt}$$

che equivale a moltiplicare in $d v/d t$ numeratore e denominatore per $d x$. Sappiamo che scrivendo $a = \frac{dv}{dx}$ v si elimina la dipendenza esplicita dal tempo, si ricava $a d x = v d v$ e si arriva a (1.9). Si può anche procedere così: da $d x = v d t$ e $d v = a d t$ si ricava $d t = d v/a$ nella seconda, si sostituisce nella prima e si riottiene $a d x = v d v$.

Ancora, quando abbiamo uno spostamento infinitesimo $d r$ o $r d \theta$ dividiamo per il tempo $d t$ impiegato a percorrerlo e abbiamo la velocità $d r/d t$ o $r d \theta/d t$, ottenute direttamente senza eseguire materialmente derivate.

Se una forza \mathbf{F} agisce per un tempo $d t$, la variazione di quantità di moto è $d \mathbf{p} = \mathbf{F} d t$; se agisce un momento \mathbf{M} , la variazione di momento angolare è $d \mathbf{L} = \mathbf{M} d t$; si tratta di applicazioni di (A.1), estesa a funzioni vettoriali (appendice C).

Da questi esempi si capisce cosa intendiamo per uso algebrico della relazione che intercorre tra l'incremento della funzione, l'incremento della variabile e la derivata della funzione rispetto alla variabile.

Per le derivate di ordine superiore usiamo i simboli $\frac{d^2 f}{dx^2}, \frac{d^3 f}{dx^3}, \dots$. Scrivendo per esteso, sarebbe $g = \frac{df}{dx}, h = \frac{dg}{dx} = \frac{d^2 f}{dx^2}$; alla $h = \frac{dg}{dx}$ si può applicare quanto appena detto, ma non alla relazione $h = \frac{d^2 f}{dx^2}$, cioè non ha senso scrivere $h d x^2 = d^2 f$: $d^2 f$ e $d x^2$ sono simboli che non hanno significato a sé, ma indicano soltanto che l'operazione di derivazione è stata iterata.

A.2 SVILUPPI IN SERIE

In varie occasioni si presenta il problema di calcolare la differenza tra i valori di una funzione in due punti molto vicini, per esempio di coordinate x_0 e x ; si utilizza in questo caso uno *sviluppo in serie di Taylor*:

$$f(x) = f(x_0) + \left. \frac{df}{dx} \right|_{x=x_0} (x - x_0) + \dots$$

Sviluppo in serie di Taylor

per cui risulta

$$f(x) - f(x_0) = \Delta f = \left. \frac{df}{dx} \right|_{x=x_0} (x - x_0) + \dots$$

Se i termini successivi, che contengono $(x - x_0)^2, (x - x_0)^3, \dots$, si possono trascurare perché la differenza $x - x_0$ è piccola rispetto al valore di x_0 , l'incremento della funzione è proporzionale a $x - x_0$, con una certa approssimazione. Al limite, per $x \rightarrow x_0$, si ottiene (A.1). Quando $f(x_0) = 0$ la funzione risulta lineare in x in un intorno di x_0 ; è quanto accade, per esempio, alla forza elastica in una dimensione che, per piccoli spostamenti dalla posizione di equilibrio, è proporzionale allo spostamento, o alla componente tangente della forza peso nel pendolo semplice.

A.3 FUNZIONI DI PIU' VARIABILI. DERIVATE PARZIALI

Dalla nozione di funzione di una variabile si passa in modo naturale a quella di *funzione di più variabili*. Una grandezza fisica definita in una certa regione dello spazio è normalmente funzione della posizione e quindi di tre variabili, $f(x, y, z)$, se non anche del tempo, $f(x, y, z, t)$. In generale si scrive $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$.

Per esprimere le variazioni della funzione f al variare delle variabili da cui dipende si introduce il concetto di *derivata parziale*. L'operazione consiste nell'effettuare la normale derivazione rispetto a x_i , mantenendo costanti tutte le altre

$n - 1$ variabili, e si indica col simbolo $\frac{\partial f}{\partial x_i}$. Derivando ancora si ottiene $\frac{\partial^2 f}{\partial x_i^2}$, però

ci sono altre possibilità, $\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}$, ecc.: si parla di *derivate seconde miste* e vale la notevole proprietà che *il risultato è lo stesso se si deriva rispetto a x_i e poi a x_j o viceversa*. Il tutto si estende agli ordini superiori.

Limitandoci a considerare una funzione di due variabili, che possiamo scrivere $x = x(y, z)$, valgono le due seguenti relazioni:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z}, \quad (\text{A.3})$$

che assicura la reciprocità delle derivazioni parziali e

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = - \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x, \quad (\text{A.4})$$

relazione ciclica, che permette l'espressione di una particolare derivazione parziale in termini di altre. Con la lettera scritta in basso accanto alla parentesi si indica in modo esplicito la variabile che viene mantenuta costante nella derivazione.

La variazione complessiva della funzione per un incremento dx_i di ciascuna variabile x_i è data dal *teorema del differenziale totale*:

$$\begin{aligned} df &= f(x_1 + dx_1, x_2 + dx_2, \dots, x_n + dx_n) - f(x_1, x_2, \dots, x_n) = \\ &= \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} dx_n = \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Teorema della differenziazione totale

Si chiama forma differenziale lineare in due variabili un'espressione differenziale del tipo

$$g(x, y) dx + h(x, y) dy.$$

Questa è il differenziale di una funzione $f(x, y)$ solo se

$$g(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y, \quad h(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x,$$

come è evidente confrontando con (A.2). Dall'identità delle derivate seconde miste

segue allora che deve essere:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)_y .$$

Si dimostra che questa condizione, oltre che necessaria, è sufficiente affinché esista la funzione $f(x, y)$, purché il dominio delle funzioni considerate sia semplicemente connesso. La suddetta condizione si chiama anche *condizione di integrabilità della forma differenziale lineare*.

A.4 CALCOLI DI INTEGRALI DI SUPERFICIE E DI VOLUME

Nel calcolo della posizione del centro di massa di un corpo continuo o del momento d'inerzia capita di dover eseguire operazioni di integrazione nel piano o nello spazio, del tipo

$$\int_S f dS, \quad \int_V g dV ,$$

dove f e g sono le funzioni integrande, dS e dV gli elementi della superficie e del volume su cui si integra.

In generale il calcolo può essere notevolmente complicato e richiedere nozioni che non abbiamo. Però in problemi dotati di una qualche simmetria geometrica si riesce a ricondursi al più semplice calcolo di integrali in una variabile. Facciamo solo alcuni esempi tipici: in ogni caso occorre trovare l'espressione appropriata per dS e per dV .

Supponiamo di dover integrare una funzione $f(r)$ su un'area circolare di raggio R , essendo r la distanza dal centro; cioè di dover calcolare l'integrale $\int_S f(r) dS$.

Ricordiamo che per l'integrale $\int f(x) dx$ si suddivide l'intervallo di integrazione in intervalli dx infinitesimi all'interno dei quali si calcola $f(x)$ e si formano i prodotti $f(x) dx$: l'intervallo dx è così piccolo che non importa dove si calcola $f(x)$, in quanto il valore è praticamente lo stesso all'interno di dx . Nel nostro caso l'area in cui $f(r)$ è praticamente costante è la *corona circolare* compresa tra il raggio r e il raggio $r + dr$, di cui calcoliamo il valore. Ci sono vari metodi:

1) l'area della corona circolare si ottiene sommando gli elementi infinitesimi indicati in figura A.1 con il quadrigliato: per ciascuno, assimilabile a un rettangolo l'area è $r d\theta dr$ e si vede la dipendenza da due variabili; però lungo la corona r e dr sono sempre gli stessi, per cui in totale

$$dS = r dr \int d\theta = 2\pi r dr ;$$

2) l'area è data da

$$dS = \pi(r + dr)^2 - \pi r^2 = \pi r^2 + 2\pi r dr + \pi (dr)^2 - \pi r^2 = 2\pi r dr$$

in quanto $(dr)^2$ è un infinitesimo di ordine superiore;

3) poiché $S = \pi r^2$, da (A.1) abbiamo

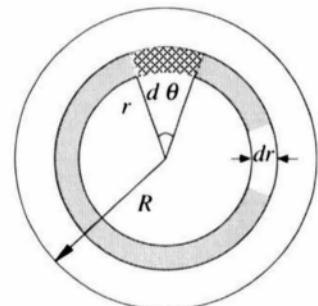


Fig. A.1

$$dS = \frac{dS}{dr} dr = 2\pi r dr .$$

In definitiva

$$\int_S f(r) dS = 2\pi \int_0^R f(r) r dr .$$

e ci siamo ricondotti ad un integrale in una sola variabile. Quello esposto non è l'unico metodo di scrivere dS , però, vista la simmetria di $f(r)$, è il più comodo.

Come secondo esempio integriamo la funzione $g(r)$ su una sfera di raggio R , $\int_V g(r) dV$. Ragionando in modo simile a quello appena visto, dV è il volume di un guscio sferico compreso tra i raggi r e $r + dr$ e quindi

$$dV = \frac{dV}{dr} dr = \frac{d}{dr} \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) dr = 4\pi r^2 dr ,$$

per cui

$$\int_V g(r) dV = 4\pi \int_0^R g(r) r^2 dr .$$

Se invece l'integrazione fosse estesa al volume di un cilindro alto h , il guscio cilindrico avrebbe il volume $dV = h 2\pi r dr$.

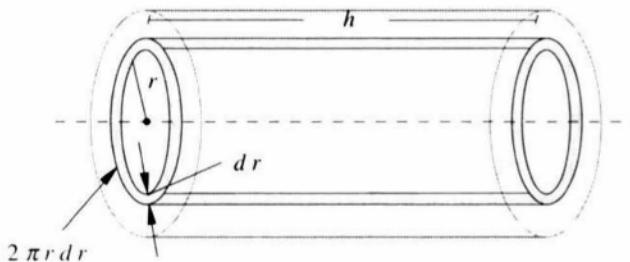


Fig. A.2

A.5 EQUAZIONI DIFFERENZIALI

La (1.1) può essere considerata il primo esempio che incontriamo di equazione differenziale: in essa $x(t)$ è l'incognita e l'equazione non dà x direttamente, ma dice a cosa è eguale la sua derivata. Il problema specifico consiste allora nella determinazione di una funzione se è nota la sua derivata prima e abbiamo visto che si risolve con una integrazione eseguita sulla derivata.

Più in generale un'equazione differenziale è una espressione in cui possono comparire la funzione incognita, le sue derivate (di qualsiasi ordine) ed eventuali termini noti: essa rappresenta una condizione alla quale deve soddisfare la funzione e la sua soluzione permette di determinare quali sono le funzioni che soddisfano a quella condizione.

Con riferimento ai moti rettilinei che abbiamo studiato possiamo allora dire quanto segue.

1. Moto uniforme, velocità costante:

equazione differenziale $\frac{dx}{dt} = v = \text{costante}$

soluzione $x = x_0 + v t$

abbiamo perciò risolto questo problema: quali sono le funzioni che hanno derivata costante? Sono le funzioni lineari tipo $x = A t + B$, dove A è il valore costante della derivata e B la costante di integrazione, coincidente col valore di x all'istante $t = 0$. Ovvero:

se $\frac{df}{dx} = A$, $f(x) = A x + B$ con $B = f(0)$

2. Moto uniformemente accelerato, accelerazione costante:

equazione differenziale $\frac{d^2x}{dt^2} = a = \text{costante}$

soluzione $x = x_0 + v_0 t + \frac{1}{2} a t^2$;

pertanto le funzioni che hanno derivata seconda costante sono quadratiche nella variabile indipendente:

se $\frac{d^2f}{dx^2} = A$, $f(x) = \frac{1}{2} A x^2 + B x + C$ con $B = \left(\frac{df}{dx}\right)_{x=x_0}$, $C = f(0)$

3. Moto armonico semplice, accelerazione proporzionale a $-x$:

equazione differenziale $\frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2 x$

soluzione $x = A \sin \omega t + B \cos \omega t$

con $B = x(0)$ e $A = \frac{1}{\omega} \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t=0}$.

L'integrazione esplicita che porta alla soluzione esula da quanto ora conosciamo; ricordiamo però il risultato: le funzioni che soddisfano alla condizione che la loro derivata seconda è proporzionale alla funzione stessa con segno negativo sono solo le funzioni seno e coseno (nel campo reale).

4. Moto esponenziale smorzato, accelerazione proporzionale a $-v$: