

Le molecole di un gas ideale monoatomico presentano *tre gradi di libertà* e la loro energia, esclusivamente cinetica, ha tre termini quadratici:

$$E_k = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2 \quad .$$

Per esse il principio dell'equipartizione dell'energia prevede

$$\bar{E}_k = \bar{E}_x + \bar{E}_y + \bar{E}_z = \frac{3}{2} k_B T$$

che è la (11.33). Si noti che \bar{E}_x non indica una componente dell'energia, che è una grandezza scalare, ma l'energia associata al moto lungo la direzione x .

Una molecola di un gas ideale biatomico può essere visualizzata come due punti (i due atomi) vincolati a restare a una data distanza tra loro e ha *cinque gradi di libertà* (si riveda il paragrafo 6.1). Tre sono legati al moto del centro di massa e ad essi compete l'energia $\frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$, due sono legati alla rotazione della molecola rispetto ad un asse passante per il centro di massa e ortogonale all'asse della molecola; la velocità angolare ha due componenti e l'energia di rotazione è $\frac{1}{2} I \omega_1^2 + \frac{1}{2} I \omega_2^2$. Quindi da (11.35) $\bar{E}_k = \frac{5}{2} k_B T$. Ad alta temperatura entra in gioco un termine ulteriore dovuto al moto di vibrazione dei due atomi lungo l'asse della molecola.

Se consideriamo un *cristallo* formato da atomi distribuiti con regolarità nello spazio, che oscillano attorno alle loro posizioni di equilibrio interagendo con gli atomi circostanti tramite forze di tipo elastico, l'energia di ogni atomo è esprimibile come

$$U = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + \frac{1}{2} k_x x^2 + \frac{1}{2} k_y y^2 + \frac{1}{2} k_z z^2 \quad ,$$

dove k_x , k_y , k_z indicano le costanti elastiche caratteristiche del cristallo, associate alle tre componenti di oscillazione. Pertanto per l'atomo nel cristallo l'energia è data da tre termini quadratici legati all'energia cinetica e tre legati all'energia potenziale, corrispondenti a *sei gradi di libertà*. L'energia media, che coincide con l'energia interna, è quindi data da $U = 3 k_B T$ per atomo.

Le energie cinematiche medie calcolate per le molecole monoatomiche e biatomiche sono l'unica forma di energia interna di un gas e allora, per una mole di gas, deve sussistere l'eguaglianza

$$\Delta U = c_V \Delta T = \Delta \bar{E}_k = \frac{l}{2} N_A k_B \Delta T = \frac{l}{2} R \Delta T$$

da cui si ricava per il calore specifico molare a volume costante

$$c_V = \frac{l}{2} R \quad .$$

Pertanto:

molecole monoatomiche	$l = 3$	$c_V = \frac{3}{2} R \quad ,$
-----------------------	---------	-------------------------------

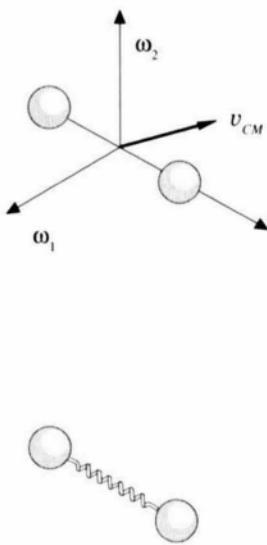


Fig. 11.31

$$\text{molecole biatomiche} \quad l = 5 \quad c_v = \frac{5}{2} R \quad ,$$

previsioni che sappiamo verificate sperimentalmente (paragrafo 11.5). Il fatto che non tutti i gas a molecola biatomica abbiano c_v pari a $5R/2$ suggerisce che per essi il contributo vibazionale sia importante anche a temperatura ambiente.

Per una mole di solido

$$U = 3 N_A k_B T = 3 R T \quad , \quad c_v = 3 R \quad :$$

in effetti il calore specifico molare a volume costante tende, ad alte temperature e per tutti i solidi, al valore $3 R$ (paragrafo 10.7, figura 10.5). La previsione dell'equipartizione dell'energia, dovuta a Maxwell e Boltzmann, venne anche confermata dalle osservazioni di Perrin sul *moto browniano*, moto disordinato di particelle macroscopiche in una sospensione colloidale. L'interpretazione del fenomeno è che le particelle siano urtate dalle molecole e che quindi esse riflettano con il loro moto il moto molecolare.

Osserviamo che

$$\frac{1}{2} k_B T = 2.07 \cdot 10^{-21} \text{ J} = 1.29 \cdot 10^{-2} \text{ eV} \quad \text{con } T = 300 \text{ K} \quad ;$$

l'*elettronvolt* (eV) è l'unità di energia usata in fisica atomica:

$$1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad . \quad \text{Elettronvolt}$$

Alla temperatura della superficie del sole ($T \approx 6000 \text{ K}$) $\frac{1}{2} k_B T \approx 0.26 \text{ eV}$; in un plasma, utilizzato per ricerche di fusione termonucleare controllata, $\frac{1}{2} k_B T \approx 10^3 \text{ eV}$, corrispondente a $T \approx 2.3 \cdot 10^7 \text{ K}$.

Distribuzione delle velocità

Finora abbiamo parlato di energia cinetica media, però è possibile calcolare come sono distribuite le velocità delle singole molecole in un gas alla temperatura T . Tale calcolo è dovuto a Maxwell.

Consideriamo un gas formato da N_0 molecole e dN rappresenti il numero di molecole con il modulo della velocità compreso tra v e $v + dv$. Il calcolo di Maxwell porta alla relazione

$$dN = 4 \pi N_0 \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T} dv = F(v) dv \quad ; \quad (11.36) \quad \text{Funzione di Maxwell}$$

$F(v) = dN/dv$ si chiama *funzione di distribuzione di Maxwell delle velocità*.

La *velocità più probabile* v_p corrisponde al massimo della funzione $F(v)$ e si ottiene annullando la derivata di $F(v)$ rispetto a v :

$$v_p = \sqrt{\frac{2 k_B T}{m}} \quad .$$

Velocità più probabile

Introduciamo la variabile $x = v / v_p$ che esprime la velocità delle molecole in unità v_p (quindi $d v = v_p d x$) e riscriviamo (11.36):

$$\frac{dN}{N_0} = \frac{F(v)}{N_0} d v = y(x) d x$$

avendo indicato con

Densità di probabilità

$$y(x) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} x^2 e^{-x^2} \quad (11.37)$$

la percentuale di molecole con velocità tale da essere compresa tra v/v_p e $(v + d v)/v_p$.

La funzione $y(x)$, che ha il significato di una *densità di probabilità*, è mostrata in figura 11.32. L'area colorata sotto la curva vale

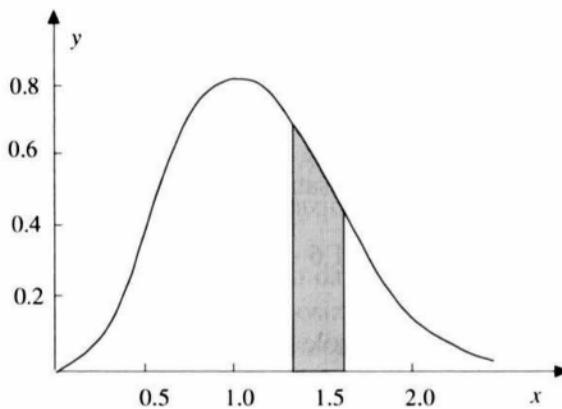


Fig. 11.32

$$\int_{x_1}^{x_2} y(x) d x$$

ed è la percentuale di molecole con x compreso tra x_1 e x_2 ; l'area complessiva sotto la curva vale 1.

Per $x = 0$ ($v = 0$) $y(x)$ è nulla, è massima per $x = 1$ ($v = v_p$) e tende asintoticamente a zero per $x \gg 1$ ($v \gg v_p$): anche se poco probabili, velocità molto elevate sono possibili.

Dall'espressione di $F(v)$ o di $y(x)$ si può calcolare il valore della *velocità media* (cioè la media dei moduli delle velocità),

Velocità media

$$v_m = \frac{1}{N_0} \int v F(v) d v = v_p \int x y(x) d x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_p = 1.128 v_p ,$$

e della *velocità media quadratica*

$$\bar{v} = \left[\frac{1}{N_0} \int v^2 F(v) d v \right]^{1/2} = v_p \left[\int x^2 y(x) d x \right]^{1/2} = \sqrt{\frac{3}{2}} v_p$$

$$= 1.225 v_p = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}} .$$

Velocità media quadratica

La velocità media è maggiore di v_p a causa dell'asimmetria della funzione di distribuzione rispetto al massimo, cioè a causa della coda di $F(v)$ verso alti valori di velocità; per la stessa ragione \bar{v} è maggiore di v_m .

Dalla tabella 11.3 possiamo dedurre i valori di v_p : per l'idrogeno a 300 K troviamo $v_p = 1579$ m/s. Poiché la velocità di fuga dalla terra è circa 10⁴ m/s (paragrafo 7.4, esempio 7.2), le molecole di idrogeno nell'atmosfera che abbiamo $v \gg v_p$ possono sfuggire all'attrazione terrestre; una stima basata su un calcolo meno qualitativo dà una perdita di circa 600 Kg di idrogeno all'anno.

La distribuzione maxwelliana delle velocità è stata verificata sperimentalmente tramite i raggi molecolari e il selettore di velocità.

L'apparato sperimentale è mostrato in figura 11.33; il sistema è racchiuso in una scatola in cui viene mantenuto un vuoto spinto.

La sorgente S dei raggi è costituita da un contenitore con un foro molto piccolo, in cui si trova un gas in equilibrio alla temperatura T . Dal foro escono molecole in varie direzioni, ma con una serie di fenditure C , larghe pochi decimi di millimetro, si sceglie in pratica la direzione di volo delle molecole: si parla di *fascio di molecole* o di *raggi molecolari*.

Raggi molecolari

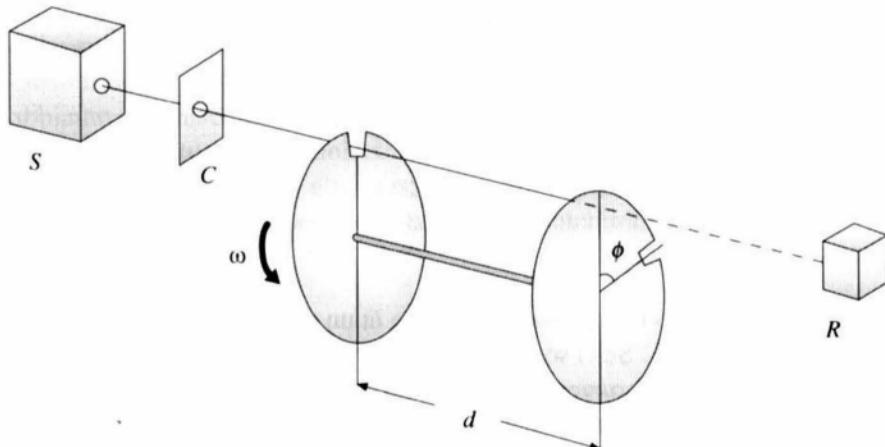


Fig. 11.33

Sul cammino del fascio si pone un *selettore di velocità*, costituito da due dischi ruotanti con la stessa velocità angolare ω rispetto all'asse disegnato in figura e posti a distanza d uno dall'altro. Su ciascun disco è praticata una fenditura e tra le fenditure c'è l'angolo ϕ .

Le molecole che attraversano il selettore entrano in un *rivelatore* R , costituito per esempio da un filo caldo di platino; colpendo il filo esse vengono ionizzate e danno luogo a una corrente che viene misurata. Questa corrente è proporzionale al numero di molecole che colpiscono il filo.

Supponiamo che una molecola nella sorgente, ad un certo istante, abbia posizione e velocità tali da poter uscire dal foro nella parete della sorgente e passare attraverso il collimatore: essa può raggiungere il rivelatore se riesce a passare anche attraverso le fenditure dei dischi. Superata la prima fenditura la molecola supera pure la seconda solo se la sua velocità è tale che il tempo t impiegato a percorrere la

Selettore di velocità

distanza d tra i dischi è eguale a quello impiegato dai dischi per ruotare dell'angolo ϕ :

$$t = \frac{d}{v} = \frac{\phi}{\omega} \quad \Rightarrow \quad v = \frac{\omega d}{\phi} \quad .$$

Il selettorre trasmette solo le molecole la cui velocità è in un intorno di questo valore; variando ω si selezionano diverse velocità. Misurando col rivelatore il numero di molecole che arrivano su di esso in funzione di ω si verifica che la distribuzione delle velocità è in accordo con quella prevista da Maxwell.

Cammino libero medio. Viscosità

Se pensiamo alle molecole come sfere rigide di diametro d , un urto tra di esse è possibile quando i loro centri si trovano al massimo a distanza d dalla traiettoria di una rispetto all'altra (figura 11.34).

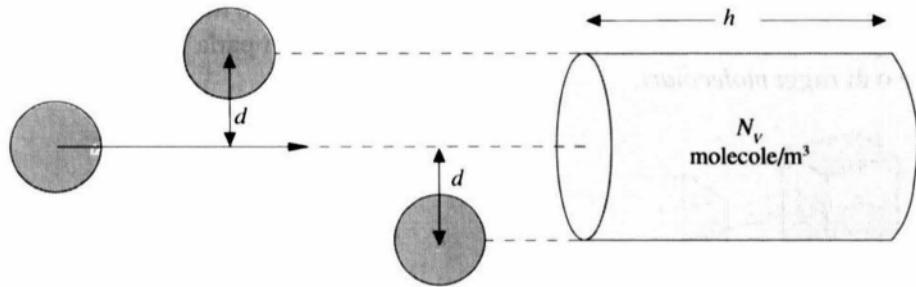


Fig. 11.34

Da questo punto di vista possiamo dire che in un percorso lungo h una molecola spazza il volume $h \pi d^2$. Se ci sono N_v molecole per unità di volume, si hanno $N_v h \pi d^2$ urti nel percorso h , ovvero $N_v \pi d^2$ urti per unità di lunghezza. La distanza media tra gli urti, detta *cammino libero medio* è

$$\lambda = \frac{1}{N_v \pi d^2} \quad .$$

In questo calcolo non si è tenuto in considerazione il movimento delle molecole urtate. Se si introduce questo effetto, sulla base della distribuzione di Maxwell delle velocità, si ottiene

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} N_v \pi d^2} \quad ; \quad (11.38)$$

Cammino libero medio

dall'equazione di stato nella forma (11.7), se $V = 1$ $N_v = p / k_B T$ e quindi

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} p \pi d^2} \quad .$$

Il cammino libero medio risulta inversamente proporzionale al numero di molecole per unità di volume, ovvero alla pressione. Valori tipici di λ a pressione atmosferica sono dell'ordine di 10^{-7} m = $0.1 \mu\text{m}$.

Si dimostra che la viscosità η del gas è legata al cammino libero medio dalla relazione

$$\eta = \frac{1}{3} N_v m \bar{v} \lambda = \frac{m \bar{v}}{3 \sqrt{2} \pi d^2} ,$$

Viscosità di un gas

avendo utilizzato (11.38). Dato che la velocità media quadratica è proporzionale a \sqrt{T} , si vede che *la viscosità di un gas cresce con la temperatura, mentre è indipendente dalla pressione.* Queste previsioni sono pienamente confermate dall'esperienza.

Le formule trovate mostrano che da misure di viscosità si possono dedurre i valori dei cammini liberi medi e dei diametri molecolari; per questi ultimi l'ordine di grandezza risulta 10^{-10} m.

Abbiamo detto che le ipotesi fondamentali della teoria cinetica di un gas ideale sono l'assenza di interazioni tra le molecole del gas, se non durante gli urti, e le dimensioni delle molecole trascurabili rispetto alle distanze medie tra di esse. Se ora abbiamo una miscela di gas ideali, chimicamente inerti, contenuta in un volume V e alla temperatura T , le molecole di ciascun gas si comportano indipendentemente dalle molecole degli altri gas; come conseguenza si ha che la pressione esercitata dalla miscela gassosa sulle pareti del contenitore è data da

$$p = \frac{RT}{V} \sum_i n_i \quad (11.39)$$

Miscela di gas ideali

dove n_1, n_2, \dots sono il numero di moli di ciascun componente della miscela.

Se ogni singolo gas fosse contenuto da solo nel volume V alla temperatura T , esso eserciterebbe la pressione

$$p_i = n_i \frac{RT}{V} ,$$

detta *pressione parziale* del dato componente; da (11.39) vediamo che

$$p = \sum_i p_i :$$

la pressione della miscela è pari alla somma delle pressioni parziali.

La relazione (11.39), ricavata sperimentalmente da Dalton, è nota come *legge di Dalton*. Notiamo anche che

Legge di Dalton

$$p_i = n_i \frac{p}{\sum_i n_i} = r_i p ;$$

$$r_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} ;$$

r_i è detta frazione molare relativa all'i-esimo componente (e $\sum_i r_i = 1$).

11.11 CENNI DI TEORIA CINETICA DEI GAS REALI

La trattazione cinetica per i gas reali è piuttosto complessa, per cui ci limitiamo ad illustrare gli argomenti che portano all'equazione di Van der Waals (11.30).

Le ipotesi che bisogna rilasciare quando si considera un gas reale sono che le dimensioni delle molecole siano trascurabili e che non ci siano forze intermolecolari. L'energia interna non è quindi data solo dall'energia cinetica del moto molecolare, ma ha un contributo di energia potenziale dovuto all'interazione tra le molecole; inoltre il fatto che il raggio molecolare r non sia trascurabile rispetto al cammino libero medio porta a una correzione del cammino libero medio stesso che, come ipotesi plausibile, scriviamo nella forma $\lambda' = \lambda - r$.

Abbiamo visto che, in conseguenza di (11.38), la pressione p è inversamente proporzionale al cammino medio λ ; allora se in un gas ideale p va come $1/\lambda$, in un gas reale diciamo che p' va come $1/\lambda'$, ovvero $p'/p = \lambda/\lambda'$, cioè $p' = p \lambda / (\lambda - r)$: assumiamo questa come correzione alla pressione p data da (11.32). Utilizzando anche (11.38) abbiamo

$$p' = \frac{2}{3} \frac{\bar{E}}{V} \frac{\lambda}{\lambda - r} = \frac{2}{3} \frac{\bar{E}}{V} \frac{1}{1 - 4 \pi \sqrt{2} r^3 \frac{N}{V}} ,$$

in cui si è posto $d = 2r$ e $N_V = N/V$ con N numero totale di molecole.

Questo effetto porta ad un aumento della pressione, riconducibile a una maggior frequenza di urti contro le pareti, che spieghiamo supponendo che il numero di urti al secondo contro le pareti sia proporzionale a quello tra molecole all'interno del gas e che quest'ultimo sia aumentato perché il cammino libero medio è diminuito.

Una ulteriore correzione deve essere apportata alla pressione p' per tener conto del fatto che nelle immediate vicinanze delle pareti le molecole risentono di una forza attrattiva verso l'interno del gas, dovuta alla dissimmetria della situazione (il ragionamento è analogo a quello sviluppato per la tensione superficiale, paragrafo 9.15). Tale correzione è proporzionale alla densità molecolare (N/V) e al numero di urti, a sua volta proporzionale a N/V . Pertanto la pressione effettiva è data da

$$p = p' - \alpha \left(\frac{N}{V} \right)^2$$

dove α è un coefficiente che dipende dalle forze intermolecolari.

In conclusione, ricorrendo alla formula trovata prima per p' ,

$$p + \alpha \left[\left(\frac{N}{V} \right)^2 \right] (V - 4 \pi \sqrt{2} r^3 N) = \frac{2}{3} \bar{E}$$

ovvero, ponendo $n = N/N_A$, $a = \alpha N_A^2$, $b = 4 \pi \sqrt{2} r^3 N_A$,

$$p + a \left(\frac{n^2}{V^2} \right) (V - n b) = \frac{2}{3} \bar{E}$$

che confrontata con (11.30) mostra l'origine dei termini correttivi di pressione e di volume. Al termine $a n^2/V^2$ si dà il nome di *pressione interna*, al termine b di *covolume*. Se si usa per \bar{E} l'espressione, valida a rigore soltanto per un gas ideale monoatomico, $\frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$, si ottiene l'equazione di Van der Waals (11.30).

Nella tabella 11.4 sono riportati i valori delle costanti a e b per alcuni gas.

Tabella 11.4 - Costanti di Van der Waals

gas	a (Pa m ⁶ /moli ²)	b (m ³ /mole)
anidride carbonica	0.361	$4.29 \cdot 10^{-5}$
argon	0.133	$3.22 \cdot 10^{-5}$
azoto	0.137	$3.90 \cdot 10^{-5}$
elio	0.003	$2.34 \cdot 10^{-5}$
idrogeno	0.024	$2.66 \cdot 10^{-5}$
ossigeno	0.136	$3.18 \cdot 10^{-5}$

Per un volume molare di azoto il termine correttivo a/V^2 vale 283 Pa.

A conclusione degli argomenti di teoria cinetica osserviamo che in questi paragrafi abbiamo visto una situazione molto comune in fisica. Da una parte abbiamo a disposizione un insieme di dati sperimentali che opportunamente interpretati ed estrapolati forniscono le semplici leggi del sistema gas ideale. Dall'altra abbiamo un modello teorico che risale a Bernoulli e che è stato sviluppato nell'ottocento da Joule, Clausius, Maxwell, Boltzmann e altri, il quale sulla base di ipotesi semplici e ragionevoli riguardo alla struttura interna e alle interazioni e nell'ambito della meccanica newtoniana si propone di spiegare le proprietà sperimentali del gas ideale. In questo senso il modello fornisce una descrizione delle quantità macroscopiche misurate in termini dei processi meccanici elementari che avvengono a livello atomico e molecolare e che ne costituiscono l'origine fisica.

La validità e i limiti di un modello teorico vengono fissati dal confronto con l'esperienza. Nel nostro caso risulta che esistono situazioni (gas caldo e rarefatto) in cui le semplici ipotesi del modello cinetico sono sufficienti per una descrizione soddisfacente: il gas si può correttamente immaginare come un insieme di oggetti materiali puntiformi o quasi, a seconda dei gradi di libertà, con interazioni trascurabili.

Opportune estensioni, che in sostanza cercano di descrivere classicamente gli effetti delle interazioni, permettono al modello di spiegare anche certi fenomeni non corrispondenti pienamente alle ipotesi di base, come qualche proprietà dei gas reali. Esso però non è più utilizzabile quando entrano in gioco effetti tipici della struttura atomica non spiegabili classicamente, come avviene per temperature prossime a $T = 0$ o con molecole di struttura complessa.

11.12 SIGNIFICATO CINETICO DI TEMPERATURA E CALORE

Il confronto del dato sperimentale, costituito dall'equazione di stato, con l'espressione calcolata per l'energia cinetica ha suggerito il collegamento diretto tra temperatura ed energia cinetica media del moto molecolare. Il successo del modell-

lo cinetico nella spiegazione di vari fatti sperimentali porta a ritenere corretta questa interpretazione del concetto di temperatura e ad estenderla.

L'ipotesi di base è dunque che le molecole di una qualsiasi sostanza siano, compatibilmente con i vincoli a cui sono sottoposte, in moto continuo e disordinato, detto *moto di agitazione termica*. La temperatura è l'espressione dell'energia cinetica media di questo moto, sia che si tratti delle molecole di un gas, di quelle di un liquido o degli ioni che costituiscono il reticolato cristallino di un solido.

In un gas ideale l'energia cinetica è l'unica forma di energia, dato che le forze intermolecolari sono trascurabili. In un gas reale si manifesta l'interazione tra le molecole con la dipendenza dell'energia interna dalla pressione, ovvero dal numero di molecole per unità di volume e quindi dalla loro distanza.

Nei liquidi e nei solidi il legame tra le molecole e gli atomi viene evidenziato dalla presenza di calori latenti nei cambiamenti di fase solido-liquido e liquido-vapore, che hanno il significato di energia necessaria a vincere le forze intermolecolari.

All'agitazione termica si riconduce anche il meccanismo di scambio di energia che chiamiamo calore. La trasmissione di calore da un corpo caldo ad uno freddo, o all'interno di uno stesso corpo dalle zone più calde a quelle più fredde, cioè in presenza di un gradiente di temperatura, si spiega in termini di cessione di energia meccanica negli urti che avvengono tra le molecole più veloci e quelle più lente. Si comprende quindi, anche intuitivamente, la ragione per cui il calore passa spontaneamente da un corpo caldo ad uno freddo e non avviene il contrario e perché occorre sempre un mezzo materiale per la trasmissione del calore.

11.13 PROPRIETÀ ELASTICHE DEI GAS

Abbiamo descritto nel paragrafo 8.5 le proprietà elastiche di un fluido e introdotto con la (8.7) il modulo di compressibilità β , considerando anche esplicitamente un gas che segua la legge isotermica di Boyle (11.1).

Riprendiamo la definizione di modulo di compressibilità:

$$\frac{dV}{V} = -\frac{1}{\beta} dp \quad \Rightarrow \quad \beta = -V \frac{dp}{dV} .$$

A una variazione di volume si accompagna una variazione di densità e poiché $V\rho = m = \text{costante}$ abbiamo

$$\rho dV + V d\rho = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dV}{V} = -\frac{d\rho}{\rho} .$$

Segue che il *modulo di compressibilità* si può scrivere

$$\beta = \rho \frac{dp}{d\rho} \quad (11.40)$$

e questa è la definizione termodinamica di modulo di compressibilità. Il valore di β dipende da come la pressione varia con la densità, cioè dalla forma della funzione $p(\rho)$.

In un gas ideale, se il processo di compressione è *adiabatico*, da (11.21) e (11.39)abbiamo:

$$pV^\gamma = \text{costante} \Rightarrow p/\rho^\gamma = \text{costante} \Rightarrow p = C \rho^\gamma$$

$$\frac{dp}{d\rho} = \gamma C \rho^{\gamma-1} = \frac{\gamma C \rho^\gamma}{\rho} = \frac{\gamma p}{\rho} \quad ,$$

$$\beta = \gamma p \quad . \quad (11.41) \quad \begin{array}{l} \text{Modulo di compressibilità} \\ \text{adiabatica} \end{array}$$

Se invece il processo di compressione è *isoterma*, seguendo lo stesso procedimento con $pV = \text{costante}$, si trova

$$\beta_T = p$$

$$\begin{array}{l} \text{Modulo di compressibilità} \\ \text{isoterma} \end{array}$$

che è la (8.9) del paragrafo 8.5. Il rapporto tra i moduli di compressibilità nei due processi è eguale al rapporto tra i calori specifici c_p e c_v .

Alla pressione atmosferica $p = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ e alla temperatura $T = 273.15 \text{ K}$ e considerando l'aria come un gas ideale biatomico ($\gamma = 1.4$) abbiamo

$$\beta = 1.418 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad , \quad \beta_T = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad .$$

Possiamo condurre un esperimento di compressione con il solito contenitore cilindrico con pistone mobile, come mostrato nella figura 11.35; accanto è riportata la figura 8.3 e in questo caso l'esperimento si può fare sia in trazione che in compressione. La variazione relativa di volume del gas è eguale alla variazione relativa dell'altezza del volume cilindrico occupato dal gas e quindi

$$\frac{\Delta l}{l} = -\frac{1}{\beta} \Delta p \quad .$$

Per la trazione o la compressione del cilindro della figura 8.3 vale la legge di Hooke (8.2):

$$\frac{\Delta l}{l} = \pm \frac{1}{E} \frac{F}{S} \quad .$$

In un caso $\beta \sim 10^5 \text{ Pa}$ (a pressione atmosferica), nell'altro $E \sim 10^{11} \text{ Pa}$. A parità di sollecitazione esterna l'effetto nel gas è 10^6 volte maggiore che nel solido.

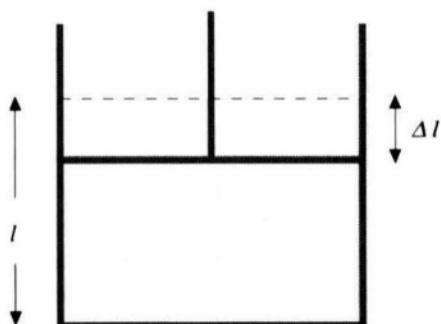


Fig. 11.35

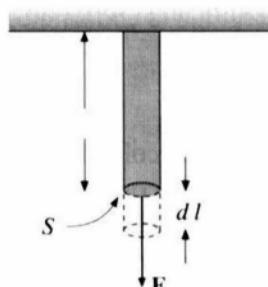


Fig. 8.3

11.14 PROPAGAZIONE DI ONDE IN UN GAS

Abbiamo constatato che un gas è un sistema con notevoli proprietà elastiche. È quindi naturale che come una perturbazione elastica si propaga in una sbarra solida (paragrafo 8.7), così si debba propagare in un gas. La velocità di propagazione nella sbarra è data da (8.11),

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}} ,$$

che evidenzia la dipendenza del fenomeno dalla proprietà elastica del materiale, descritta dal modulo di Young E , e dalla densità, cioè dalla massa per unità di volume, come è prevedibile trattandosi pur sempre del moto di particelle con una certa massa a cui è stata applicata la legge di Newton. Per un gas ci attendiamo

$$v = \sqrt{\frac{\beta}{\rho}}$$

essendo β il modulo di compressibilità (adiabatico o isotermo).

Per verificare che anche in un gas si ha un fenomeno di propagazione regolato da un'equazione tipo (8.10), consideriamo una massa di gas contenuta in un lungo tubo a pareti rigide e indichiamo con ρ_0 e p_0 i valori di equilibrio della densità e della pressione. Con il rapido spostamento di un pistone o di una membrana elastica si comprime il volumetto di gas immediatamente adiacente alla sorgente della perturbazione, producendo una variazione locale $d\rho$ della densità e dp della pressione; la variazione di pressione determina un movimento del gas che comporta la compressione dell'elemento di gas contiguo. In tal modo le perturbazioni $d\rho$ e dp vengono trasmesse da un elemento al successivo; la descrizione matematica di questo meccanismo ci porterà all'equazione tipica della propagazione.

Detta x la direzione coincidente con l'asse del cilindro, tutte le quantità fisiche in gioco dipendono esclusivamente da x : una qualsiasi funzione, la pressione, la densità, lo spostamento delle molecole del gas, assume lo stesso valore in tutti i punti di un piano perpendicolare all'asse x , ovvero su ognuno di questi piani si ha la stessa situazione fisica per tutti i punti, identica a quella del punto di intersezione tra piano e asse x . Tale ipotesi, adottata anche allo studio della propagazione di un'onda in una sbarra solida, si chiama *ipotesi di onda piana*.

Supponiamo che le variazioni di densità e pressione siano piccole: i rispettivi valori modificati si scrivono allora

$$\rho = \rho_0 + d\rho , \quad p = p_0 + dp ;$$

inoltre siano piccoli gli spostamenti dalla posizione di equilibrio, indicati dalla funzione $s(x, t)$, così come la derivata di questa funzione rispetto a x , $\partial s / \partial x$.

Consideriamo una massa di gas contenuta tra due piani perpendicolari all'asse x , intersecanti l'asse nei punti di coordinate x e $x + dx$: assumendo unitaria la sezione del cilindro la massa di gas è $dm = \rho_0 dx$. A seguito della perturbazione dm subisce uno spostamento e la troviamo, in un istante t immediatamente successivo, tra

$$x + s(x, t) \quad \text{e} \quad x + dx + s(x + dx, t) ,$$

così che la dimensione lineare di $d m$ passa da $d x$ a

$$d x + s(x + d x, t) - s(x, t) = d x + \frac{\partial s}{\partial x} d x .$$

La situazione geometrica è quella descritta nella figura 8.18.

La stessa massa occupa pertanto un volume diverso e la sua densità è cambiata da ρ_0 a $\rho_0 + d \rho$. Quindi

$$d m = (\rho_0 + d \rho) \left(d x + \frac{\partial s}{\partial x} d x \right) = \left(\rho_0 + \rho_0 \frac{\partial s}{\partial x} + d \rho + d \rho \frac{\partial s}{\partial x} \right) d x .$$

Trascuriamo il quarto termine rispetto ai primi tre in quanto infinitesimo di ordine superiore ed eguagliamo a $d m = \rho_0 d x$; otteniamo

$$d \rho = \rho - \rho_0 = - \rho_0 \frac{\partial s}{\partial x} \quad (11.42)$$

che rappresenta il collegamento tra moto del gas e variazione di densità. Il segno meno indica correttamente che se il volumetto è compresso ($\partial s / \partial x < 0$) la densità aumenta ($d \rho > 0$), mentre se il gas si espande la densità diminuisce.

A una variazione di densità corrisponde una variazione di pressione data da (11.40) che riscriviamo:

$$d p = p - p_0 = \frac{\beta}{\rho_0} d \rho$$

e utilizzando (11.42)

$$p = p_0 - \beta \frac{\partial s}{\partial x} . \quad (11.43)$$

La variazione di pressione causa un movimento del gas: la forza risultante che agisce su $d m$ (ricordiamo che la sezione è unitaria) vale

$$p(x, t) - p(x + d x, t) = - \frac{\partial p}{\partial x} d x = \beta \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} d x$$

avendo introdotto (11.43); questa forza provoca l'accelerazione $\partial^2 s / \partial t^2$ secondo la legge del moto

$$\beta \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} d x = d m \frac{\partial^2 s}{\partial t^2} = \rho_0 d x \frac{\partial^2 s}{\partial t^2}$$

e in conclusione

$$\frac{\partial^2 s}{\partial t^2} = \frac{\beta}{\rho_0} \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} . \quad (11.44)$$

Lo spostamento $s(x, t)$ dalla posizione di equilibrio soddisfa l'*equazione (8.10) delle onde piane*: lungo la colonna di gas si propaga un'onda di spostamento con velocità data da

$$v = \sqrt{\frac{\beta}{\rho_0}} \quad (11.45)$$

come avevamo anticipato.

Dalla (11.43) derivando rispetto a x e rispetto al tempo si ottiene

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} &= -\beta \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} = -\rho_0 \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial^2 s}{\partial t^2}, \\ \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} &= -\beta \frac{\partial^2}{\partial t^2} \frac{\partial s}{\partial x} = -\beta \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial^2 s}{\partial t^2}, \\ \Rightarrow \quad \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} &= \frac{\beta}{\rho_0} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}. \end{aligned}$$

In modo analogo, derivando la densità ρ data dalla (11.42), si ottiene

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} = \frac{\beta}{\rho_0} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}.$$

Lungo la colonna di gas si propagano anche un'onda di pressione e una perturbazione della densità del gas, tutte con la stessa velocità data da (11.45).

La rapidità con cui avviene il fenomeno induce a ritenere adiabatici i processi di compressione e di espansione del gas, per cui il modulo di compressibilità è quello adiabatico (11.41) e la velocità (11.45) ha l'espressione

$$v = \sqrt{\frac{\gamma p_0}{\rho_0}} \quad . \quad (11.46)$$

Velocità di propagazione

Nelle cosiddette condizioni standard ($T = 273.15$ K, $p = 1.01325 \cdot 10^5$ Pa) la densità dell'aria vale $\rho = 1.29$ Kg/m³; con $\gamma = 1.4$ $v = 331.61$ m/s; il valore misurato in queste condizioni è 331.45 m/s. L'ottimo accordo giustifica le ipotesi fatte di perturbazioni di piccolo valore e con un'alta velocità di propagazione, sostanzialmente adiabatiche.

Dall'equazione di stato nella forma (11.9) si ottiene infine

$$v = \sqrt{\frac{\gamma R T}{A}} = \alpha \sqrt{T} \quad , \quad (11.47)$$

che dà la dipendenza della velocità di propagazione in un gas ideale dalla tempe-

ratura.

I valori della velocità di propagazione di un'onda elastica in alcuni gas (ideali) alla temperatura $T = 300$ K sono riportati nella tabella 11.5. L'unità di misura della costante α è $\text{ms}^{-1} \text{K}^{-1/2}$.

Tabella 11.5 - Velocità di propagazione di un'onda elastica nei gas a 300 K

gas	α	v (m/s)
idrogeno	76.288	1321
elio	58.857	1019
azoto	20.389	353
ossigeno	19.072	330

È attraverso il meccanismo ora descritto che avviene la propagazione del suono nei gas, in particolare nell'aria, anche se il fenomeno va trattato tridimensionalmente. Dai dati precedenti si ricava nell'aria $\alpha = 20.055 \text{ ms}^{-1} \text{K}^{-1/2}$ e quindi la velocità del suono nell'aria a 20°C è ~ 343 m/s.

Nel caso della voce, la perturbazione che genera il suono è prodotta da vibrazione rapide della laringe, che agisce come una lamina vibrante. La sensazione sonora ha origine sul timpano, che è anch'esso una membrana elastica e segue i processi rapidi di vibrazione dell'aria. Ci rendiamo conto che nell'onda sonora, come in qualsiasi onda elastica, c'è trasporto di energia e quantità di moto, visto che essa è capace di fare entrare in vibrazione un corpo materiale come il timpano. Il valore minimo dell'ampiezza delle oscillazioni delle molecole del gas che l'orecchio è capace di percepire è dell'ordine di 10^{-10} m, cioè delle dimensioni atomiche, a cui corrisponde una variazione di pressione di 10^{-4} Pa rispetto alla pressione atmosferica, cioè $\Delta p / p = 10^{-9}$.

Concludiamo con alcune osservazioni. Nel ricavare l'equazione delle onde abbiamo introdotto la funzione $s(x, t)$ che dà lo spostamento dalla posizione di equilibrio. Può sembrare non corretto parlare di equilibrio e di piccoli spostamenti da esso per un sistema i cui elementi hanno una velocità media quadratica dell'ordine di 10^3 m/s. Siamo però giustificati a trattare in questo modo il gas perché il moto molecolare è completamente disordinato e pertanto qualsiasi volume di gas può essere considerato in equilibrio statico. La perturbazione elastica introduce una componente di moto macroscopico localmente ordinato che si sovrappone all'agitazione termica e che è rivelabile proprio perché è ordinato.

D'altra parte gli urti molecolari costituiscono il *meccanismo microscopico di interazione* che permette la trasmissione di una perturbazione elastica in un gas; la migliore conferma viene dalla sostanziale egualianza tra l'espressione (11.47) della velocità di propagazione e l'espressione (11.34) della velocità media quadratica.

12.1 ENUNCIATI DEL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Il primo principio della termodinamica non pone limiti alle trasformazioni di energia da una forma all'altra, però la situazione sperimentale non appare simmetrica: mentre è sempre possibile trasformare integralmente lavoro in calore, per esempio sfruttando l'attrito, la trasformazione contraria di calore in lavoro sembra essere limitata, indipendentemente dal primo principio.

Il problema pratico della trasformazione di "calorico in forza motrice" portò Carnot, già nel 1824, a formulare i fondamenti del secondo principio della termodinamica.

Prendiamo in esame il caso di una macchina che compie un ciclo termico scambiando calore con due sorgenti. Si verifica sempre la situazione schematizzata in figura 12.1: il calore scambiato complessivamente dal sistema, che viene utilizzato per far funzionare la macchina M , con le due sorgenti di calore alle temperature T_1 e T_2 ($T_2 > T_1$) è dato dalla somma di una quantità Q_A , assorbita dalla sorgente a temperatura maggiore, e di una quantità Q_C , ceduta alla sorgente a temperatura minore. Si osserva che è sempre $Q_C < 0$, cioè non succede mai $Q_C = 0$ o $Q_C > 0$. Questo risultato comporta che Q_A non viene trasformato integralmente in lavoro, ma una parte Q_C viene sempre ceduta alla sorgente a temperatura inferiore. Il lavoro è $W = Q_A + Q_C$ in accordo con il primo principio ($\Delta U = 0$ in un processo ciclico), però non si ha mai $W = Q_A$, bensì $W < Q_A$.

Nel caso ci siano più sorgenti con cui la macchina M scambia calore la situazione è analoga: la somma dei calori assorbiti non si trasforma mai totalmente in

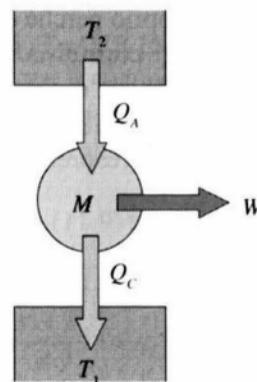


Fig. 12.1

lavoro, una parte viene sempre ceduta restando cioè sotto forma di calore scambiato. Non esistono esempi contrari: in un processo ciclico vi è una impossibilità di trasformazione integrale di calore in lavoro ovvero la trasformazione di calore in lavoro è sempre accompagnata da cessione di calore.

Se il processo non è ciclico è possibile ottenere una trasformazione integrale di calore in lavoro, però essa non è l'unico risultato finale del processo considerato, in quanto si verifica sempre una variazione dello stato termodinamico del sistema. Per esempio, in una espansione isoterma di un gas ideale, $\Delta U = 0$ perché T è costante e quindi $W = Q$, però lo stato finale del gas differisce da quello iniziale dato che il volume è aumentato e la pressione diminuita. Se volessimo riportare il gas nello stato iniziale, con una generica trasformazione, per costruire un ciclo termico, dovremmo assorbire lavoro e cedere calore, ricadendo nel caso precedente.

Accanto all'impossibilità finora discussa esiste un'altra impossibilità sperimentale. Se consideriamo due corpi a temperatura diversa e li mettiamo a contatto termico, c'è sempre una cessione di calore dal corpo caldo al corpo freddo fino a che si raggiunge l'equilibrio termico. Il calore non passa mai spontaneamente dal corpo freddo al corpo caldo. È possibile fare avvenire questo passaggio, come si realizza in una macchina frigorifera, ma deve essere eseguito un lavoro sulla sostanza che compie il ciclo.

Il secondo principio della termodinamica consiste nel prendere atto di queste impossibilità sperimentali, che non presentano eccezioni conosciute, e nel trasformarle in postulati, secondo i seguenti enunciati.

Secondo principio della termodinamica

Enunciato di Kelvin-Planck

È impossibile realizzare un processo che abbia come unico risultato la trasformazione in lavoro del calore fornito da una sorgente a temperatura uniforme.

Enunciato di Clausius

È impossibile realizzare un processo che abbia come unico risultato il trasferimento di una quantità di calore da un corpo ad un altro a temperatura maggiore.

L'aggettivo *unico* utilizzato nei due enunciati è essenziale: abbiamo infatti già visto negli esempi dell'espansione isoterma di un gas ideale e del ciclo frigorifero che i processi proibiti dal secondo principio sono possibili, se non costituiscono l'unico risultato.

Conseguenza immediata del secondo principio, nell'enunciato di Kelvin-Planck, sono i fatti già evidenziati: in un processo ciclico per produrre effettivamente lavoro sono necessarie sempre almeno due sorgenti, cioè non può sussistere il risultato $Q_C = 0$, ma deve essere $Q_A > |Q_C|$ e quindi, secondo (11.26), $\eta < 1$.

Ciclo monotermo

In particolare, per un processo ciclico che si svolge utilizzando una sola sorgente, detto anche *ciclo monotermo*, non essendo possibile assorbire calore e produrre lavoro senza violare il secondo principio, devono valere le diseguaglianze

$$Q \leq 0 \quad , \quad W \leq 0 \quad .$$

Pertanto il sistema che compie il ciclo monotermo assorbe lavoro dall'ambiente esterno e cede calore alla sorgente, ossia trasforma integralmente lavoro in calore, senza limite alcuno, oppure non ha scambi energetici, $Q = 0$ e $W = 0$.

Se il ciclo monotermo è reversibile esso può venire percorso in senso contrario e, come sappiamo dal paragrafo 10.6, in tal caso gli scambi di calore e lavoro cambiano di segno: dovrebbero valere allora la diseguaglianze

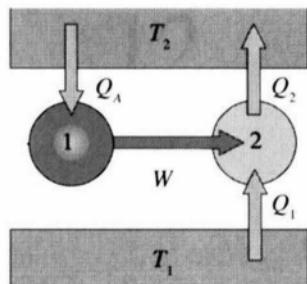


Fig. 12.2

$$Q \geq 0, \quad W \geq 0.$$

Poiché il segno di maggiore è in contrasto con il secondo principio, per un ciclo monotermo reversibile deve essere sempre, indipendentemente dal verso di percorrenza,

$$Q = 0, \quad W = 0.$$

Gli enunciati di Kelvin-Planck e di Clausius, pur se riferiti a fatti sperimentali che appaiono molto diversi, sono strettamente connessi in quanto se fosse possibile realizzare uno dei processi proibiti sarebbe possibile realizzare anche l'altro.

Supponiamo infatti che sia possibile realizzare un processo ciclico che trasformi integralmente calore in lavoro, in contrasto con l'enunciato di Kelvin-Planck. Questo fatto è rappresentato nella figura 12.2, dove la macchina termica 1 produce il lavoro W trasformando il calore Q_A assorbito dalla sorgente a temperatura T_2 : $W = Q_A$ ed è nulla la cessione di calore alla sorgente fredda. Utilizziamo il lavoro W per far funzionare una macchina frigorifera, che preleva il calore Q_1 dalla sorgente a temperatura T_1 e cede il calore Q_2 alla sorgente a temperatura $T_2 > T_1$. Questa seconda macchina non contraddice l'enunciato di Clausius dato che nel processo interviene il lavoro $W' = -W$ fatto sul sistema (il lavoro W è fatto dalla macchina 1 ed è positivo, mentre W' è subito dalla macchina 2 ed è negativo: le due quantità sono uguali in modulo, ma opposte in segno).

Il bilancio della macchina 2, sulla base del primo principio, è

$$Q_1 + Q_2 = W' = -W.$$

La macchina complessiva, costituita dall'insieme delle due macchine, assorbe Q_1 a temperatura T_1 e scambia

$$Q_A + Q_2 = W + Q_2 = -Q_1$$

a temperatura T_2 . Se Q_1 è assorbito, $-Q_1$ è ceduto. Il lavoro complessivo della macchina è nullo in quanto non c'è scambio di lavoro con l'ambiente esterno e l'unico risultato pertanto è il passaggio spontaneo di calore dalla sorgente a temperatura inferiore a quella a temperatura superiore, violando l'enunciato di Clausius.

Supponiamo ora di poter realizzare una macchina che come unico risultato faccia passare il calore Q da una sorgente a temperatura T_1 ad un'altra a temperatura $T_2 > T_1$ e consideriamo una seconda macchina che lavori normalmente tra le due sorgenti, in accordo col secondo principio. Dimensioniamo questa seconda macchina in modo che $Q_1 = Q$, cioè in modo da cedere alla sorgente a T_1 lo stesso calore che viene assorbito dalla prima macchina.

Pertanto alla fine di un ciclo della macchina complessiva la sorgente a T_1 non scambia calore e il lavoro prodotto è dato da

$$W = Q_2 + Q_1 = Q_2 + Q$$

ed è positivo, perché $Q_2 > |Q_1| = |Q|$; tale lavoro è eguale al calore complessivamente scambiato con la sorgente a T_2 e in conclusione l'unico risultato è la trasformazione integrale in lavoro del calore assorbito da una sola sorgente (a temperatura T_2), violando l'enunciato di Kelvin-Planck.

L'unione dei risultati ottenuti costituisce la cosiddetta *equivalenza tra i due enunciati del secondo principio della termodinamica* nel senso che abbiamo visto:

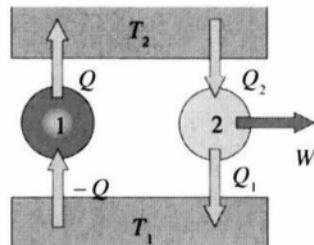


Fig. 12.3

la negazione di uno ha come conseguenza la negazione dell'altro.

Si noti che nella dimostrazione dell'equivalenza tra gli enunciati abbiamo implicitamente ammesso che le macchine collegate tra loro per formarne una complessiva compissero lo stesso numero di cicli nell'unità di tempo, ossia che a un ciclo completo di una corrispondesse un ciclo completo dell'altra. Si introduce questa ipotesi per semplicità e noi continueremo a farlo; peraltro i risultati ottenuti non dipendono da tale ipotesi.

Avvertiamo infine che nel resto del capitolo quando useremo il termine macchina intenderemo, come in questo paragrafo, indicare un sistema che compie un ciclo termodinamico qualsiasi, termico o frigorifero, reversibile o irreversibile. Da un punto di vista solamente termico l'ambiente, per una macchina o un sistema di macchine, è costituito dall'insieme di sorgenti o di corpi con cui avvengono gli scambi di calore.

12.2 REVERSIBILITÀ E IRREVERSIBILITÀ

Nel capitolo 10 abbiamo posto l'attenzione, ai fini della reversibilità o irreversibilità di un processo, sulle caratteristiche di equilibrio degli stati termodinamici attraversati dal sistema. Estendiamo ora le nostre considerazioni all'ambiente.

Quando viene compiuta una trasformazione reversibile da uno stato A ad uno stato B , con scambio della quantità Q_{AB} e W_{AB} tra il sistema e l'ambiente, è sempre possibile ripercorrerla in senso inverso, scambiando le quantità $-Q_{AB}$ e $-W_{AB}$: alla fine sistema e ambiente sono ritornati ai rispettivi stati iniziali, dato che lo scambio totale di calore e lavoro è nullo per entrambi.

L'argomento si estende ai cicli reversibili: alla fine di un ciclo il sistema torna sempre nello stato iniziale, ma l'ambiente ha subito una modifica perché ha, per esempio, ceduto calore e assorbito lavoro. Percorrendo il ciclo in senso inverso gli scambi energetici dell'ambiente sono eguali ed opposti ed esso ritorna nello stato iniziale.

In generale possiamo dire che *una trasformazione reversibile non comporta alterazioni permanenti, nel senso che è sempre possibile riportare nei rispettivi stati iniziali il sistema e l'ambiente che con esso interagisce.*

Trasformazione reversibile

La situazione è completamente diversa per le trasformazioni irreversibili, come ora discutiamo con alcuni esempi.

- Presenza durante il processo di effetti dissipativi dovuti alle forze di attrito, come avviene nello spostamento del pistone di un cilindro contenente un gas: contro le forze di attrito viene speso un certo lavoro W che alla fine ritroviamo trasformato integralmente in calore Q ceduto all'ambiente. Questo calore Q non può essere ritrasformato integralmente in lavoro: si è verificata una modifica permanente.
- Espansione libera di un gas (paragrafo 11.5): in essa $Q = W = 0$. Alla fine della trasformazione, se vogliamo riportare il gas nello stato iniziale possiamo utilizzare una compressione isoterma reversibile, che richiede un lavoro esterno. Il gas viene riportato nello stato iniziale, ma l'ambiente ha subito una modifica che non si può più recuperare.
- Passaggio di calore tra due corpi a contatto termico e che presentano una differenza finita di temperatura: alla fine si raggiunge l'equilibrio termico, senza produzione di lavoro, ma per ripristinare la situazione iniziale si dovrebbe fornire lavoro dall'esterno, per esempio utilizzando una macchina frigorifera reversibile.

Trasformazione irreversibile

Da questi, e da qualsiasi altro esempio, si conclude che *quando avviene una trasformazione irreversibile non è più possibile ritornare allo stato di partenza senza modificare il resto dell'universo*. Il sistema può essere riportato allo stato iniziale attraverso altre trasformazioni, ma l'ambiente subisce una modifica irreversibile.

Nel paragrafo 12.9 commenteremo ulteriormente questa situazione.

Le considerazioni esposte sono importanti perché nella pratica tutte le trasformazioni che avvengono in natura contengono fattori di irreversibilità. La rappresentazione di un fenomeno reale con una trasformazione reversibile costituisce quindi una idealizzazione del processo che permette di eseguire calcoli altrimenti impossibili e avere stime sulle grandezze in gioco, spesso sotto forma di limiti superiori.

12.3 TEOREMA DI CARNOT

Il secondo principio è stato enunciato sulla base di due impossibilità, ma senza una esplicita espressione matematica, come è invece avvenuto per il primo principio.

Il teorema di Carnot rappresenta una prima precisazione quantitativa dell'enunciato di Kelvin-Planck, in quanto fissa la massima percentuale di calore assorbito da una macchina termica che può essere trasformata in lavoro.

Consideriamo due macchine che lavorano utilizzando le stesse sorgenti di calore alle temperature T_1 e $T_2 > T_1$, dimensionate in modo tale da produrre lo stesso lavoro (Figura 12.4). Indichiamo le due macchine con i simboli X e R : per la prima macchina non facciamo per ora alcuna ipotesi di reversibilità o irreversibilità, mentre assumiamo che la seconda sia reversibile.

I rendimenti delle due macchine sono, data l'ipotesi sul lavoro,

$$\eta_X = \frac{W}{Q_2}, \quad \eta_R = \frac{W}{Q'_2}.$$

Dal primo principio abbiamo inoltre

$$Q_2 + Q_1 = W = Q'_2 + Q'_1 \quad . \quad (12.1)$$

PER ASSURDO

Supponiamo che sia $\eta_X > \eta_R$ e costruiamo una macchina composta da X e R , in cui quest'ultima viene fatta funzionare come macchina frigorifera, assorbendo il lavoro $-W$ e il calore $-Q'_1$ e cedendo il calore $-Q'_2$, come indicato in figura 12.5: sfruttiamo così una proprietà caratteristica di un processo reversibile, che abbiamo più volte evidenziato.

Dall'ipotesi $\eta_X > \eta_R$ segue

$$\frac{W}{Q_2} > \frac{W}{Q'_2}, \quad Q_2 < Q'_2, \quad Q_2 - Q'_2 < 0,$$

e quindi, da (12.1),

$$Q_1 - Q'_1 = Q'_2 - Q_2 > 0.$$

Abbiamo complessivamente i seguenti risultati:

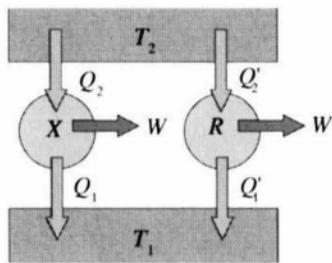


Fig. 12.4

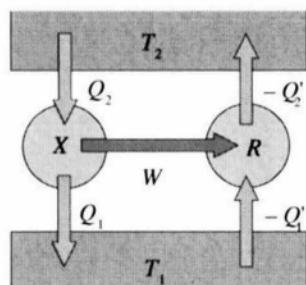


Fig. 12.5

- a) la macchina assorbe il calore $Q = Q_1 - Q'_1 > 0$ dalla sorgente a temperatura T_1 ;
- b) non viene scambiato lavoro con l'ambiente esterno;
- c) la macchina cede il calore $-Q = Q_2 - Q'_2 < 0$ alla sorgente a temperatura T_2 .

L'unico risultato alla fine di un ciclo è passaggio di calore dalla sorgente fredda alla sorgente calda, in contrasto con l'enunciato di Clausius. Allora è sbagliata l'ipotesi di partenza e deve essere

$$\eta_X \leq \eta_R . \quad (12.2)$$

Se anche la macchina X fosse reversibile, in alternativa al ragionamento precedente potremmo supporre $\eta_R > \eta_X$, far funzionare la macchina X come macchina frigorifera (calore e lavoro scambiati cambierebbero solo di segno dato che ora X è reversibile) e troveremmo $\eta_X \geq \eta_R$. Questa diseguaglianza è compatibile con (12.2) solo se

$$\eta_X = \eta_R . \quad (12.3)$$

In conclusione il teorema di Carnot afferma che tutte le macchine reversibili che lavorano tra le stesse sorgenti alle temperature T_1 e T_2 hanno rendimento eguale; qualsiasi altra macchina che lavori tra le stesse sorgenti non può avere rendimento maggiore. Il risultato è indipendente dal particolare sistema che compie il ciclo, come si deduce dal fatto che le proprietà del sistema non compaiono nella dimostrazione.

Abbiamo già studiato una particolare macchina reversibile che lavora tra due sorgenti, il ciclo di Carnot a gas ideale, il cui rendimento è dato da (11.27):

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} .$$

Da (12.3) deduciamo allora che (11.27) rappresenta il rendimento di tutte le macchine reversibili che lavorano con due sole sorgenti, alle temperature T_1 e T_2 :

Il teorema di Carnot risulta valido anche per macchine che lavorano con più sorgenti: la macchina che funziona in modo reversibile è sempre quella il cui rendimento è il limite superiore dei rendimenti possibili; non esiste però una formula generale come (11.27).

Ritornando al caso di due sorgenti e confrontando (11.26) con (11.27) si ha che, per qualsiasi macchina reversibile, la relazione tra calori scambiati e temperature a cui avviene lo scambio è

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 . \quad (12.4)$$

Ricordiamo che T è la temperatura misurata col termometro a gas ideale.

Fissate dunque le temperature delle sorgenti, T_1 e T_2 , con $T_2 > T_1$, per il teorema di Carnot

$$\eta_R = \eta_{\max} = 1 - \frac{T_1}{T_2} : \quad (12.5)$$

la macchina reversibile è quella che sfrutta meglio l'energia fornita sotto forma di calore. Infatti, a parità di calore assorbito Q_A , la macchina reversibile è quella che fornisce il lavoro massimo,

$$W_{\max} = Q_A \eta_R = Q_A \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) = T_1 \left(\frac{Q_A}{T_1} - \frac{Q_A}{T_2} \right) , \quad (12.6)$$

ovvero, a parità di lavoro fornito, la macchina reversibile è quella che assorbe meno calore

$$Q_{\min} = \frac{W}{\eta_R} = \frac{W}{1 - \frac{T_1}{T_2}} . \quad (12.7)$$

Studio del rendimento massimo

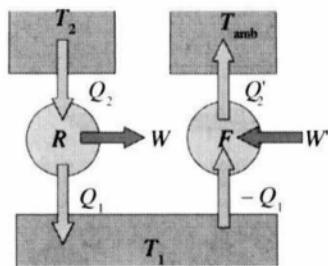


Fig. 12.6

Vediamo come bisogna scegliere in pratica le temperature delle sorgenti, sulla base di (12.5), per ottenere un valore abbastanza elevato di η_{\max} .

Una possibilità potrebbe essere di scegliere T_2 di poco superiore alla temperatura ambiente T_{amb} e $T_1 < T_{\text{amb}}$ ($T_1 = 0$ non è possibile, come vedremo). In tal caso però bisogna sottrarre il calore, ceduto durante il funzionamento della macchina, alla sorgente a bassissima temperatura, per evitare che T_1 cresca, e cederlo per esempio all'ambiente utilizzando una macchina frigorifera (non esiste cioè una sorgente che resti spontaneamente a T_1 se $T_1 < T_{\text{amb}}$). Realizziamo allo scopo il processo rappresentato in figura 12.6. La macchina complessiva, costituita dalle macchine R e F , non scambia calore con la sorgente a T_1 , assorbe Q_2 dalla sorgente a T_2 e cede Q_2' all'ambiente alla temperatura T_{amb} . Essa produce il lavoro $W + W' < W$, in quanto W' , assorbito dalla macchina F , è negativo. Il rendimento è pertanto dato da

$$\eta = \frac{W + W'}{Q_2} = \frac{Q_1 + Q_2 - Q'_1 + Q'_2}{Q_2} = \frac{Q_2 + Q'_2}{Q_2} = 1 + \frac{Q'_2}{Q_2} ,$$

come se si utilizzassero soltanto le due sorgenti alle temperature T_2 e T_{amb} ; è quindi inutile servirsi di una sorgente molto fredda, se quello che conta è il bilancio energetico globale.

L'unica scelta praticabile è $T_2 >> T_1 \approx T_{\text{amb}}$, il che comporta l'uso di sorgenti calde, naturali o artificiali (nel qual caso occorre spendere energia per mantenerle; oppure si tratta di sorgenti momentanee, come avviene nei motori a scoppio).

La dipendenza di η_{\max} da T_2 è rappresentata in figura 12.7, con $T_1 = 290$ K; $\eta = 0.5$ è raggiunto per $T_2 = 2T_1 = 580$ K.

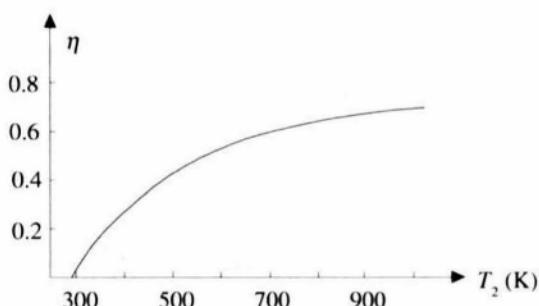


Fig. 12.7

Dato che tutte le macchine reali sono irreversibili, una qualsiasi macchina che lavori tra due sorgenti ha un rendimento piuttosto inferiore a quello dato da (12.5). La presenza di forze di attrito impedisce l'utilizzazione completa del lavoro prodotto, una parte del quale si trasforma invece in calore. Inoltre la sostanza che compie il ciclo si trova, durante l'espansione isoterma, a una temperatura T'_2 inferiore a quella T_2 della sorgente, mentre nella compressione isoterma è ad una temperatura $T'_1 > T_1$. In queste condizioni il rendimento effettivo approssima il valore

$$\eta' = 1 - \frac{T'_1}{T'_2} < 1 - \frac{T_1}{T_2} = \eta_R .$$

12.4 TEMPERATURA TERMODINAMICA ASSOLUTA

Dalla dimostrazione del teorema di Carnot si deduce che il rendimento di un ciclo reversibile e quindi il rapporto tra il calore assorbito Q_2 e il calore ceduto Q_1 è funzione solo delle temperature delle sorgenti,

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2) ,$$

dove usiamo il simbolo t per indicare che ci riferiamo a una *temperatura empirica*, dipendente dal termometro impiegato. Inoltre nel seguito del ragionamento supponiamo che la funzione f dia il rapporto dei moduli dei calori scambiati.

Se una macchina reversibile A lavora tra le sorgenti a temperatura t_0 e t_2 scriviamo

$$\frac{Q_2}{Q_0} = f(t_0, t_2) ,$$

mentre per una macchina reversibile B che utilizzi due sorgenti alle temperature t_0 e t_1 abbiamo

$$\frac{Q_1}{Q_0} = f(t_0, t_1) .$$

Una macchina reversibile, composta da A e B come in figura 12.8, non scambia calore con la sorgente a temperatura t_0 e si comporta quindi come se lavorasse tra le sorgenti a t_2 e t_1 : possiamo scrivere

$$\frac{Q_2}{Q_1} = f(t_1, t_2) .$$

Mettiamo insieme le espressioni precedenti:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q_2}{Q_0} \frac{Q_0}{Q_1} \\ \Rightarrow f(t_1, t_2) = \frac{f(t_0, t_2)}{f(t_0, t_1)} \end{array} \right. .$$

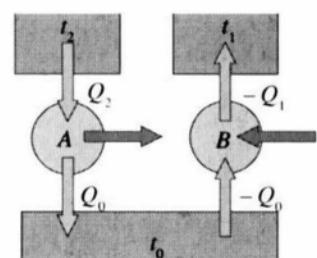


Fig. 12.8

Questa relazione non dipende dal valore di t_0 , che può essere qualsiasi, e quindi la

funzione $f(t_1, t_2)$ risulta esprimibile come rapporto dei valori di una funzione g della temperatura:

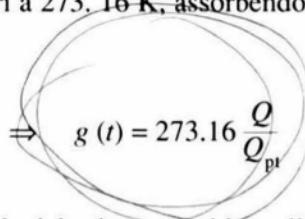
Temperatura
termodinamica assoluta

$$f(t_1, t_2) = \frac{g(t_2)}{g(t_1)} . \quad (12.8)$$

Tale funzione $g(t)$ si chiama *temperatura termodinamica assoluta*.

Costruiamo infatti un termometro costituito da una macchina reversibile che lavora tra la temperatura da misurare e la temperatura del punto triplo dell'acqua, che è il nostro punto di riferimento, pari a 273,16 K, assorbendo il calore Q e cedendo il calore Q_{pt} . Da (12.8)

$$\frac{Q}{Q_{pt}} = \frac{g(t)}{g(t_{pt})} = \frac{g(t)}{273,16} \Rightarrow g(t) = 273,16 \frac{Q}{Q_{pt}} .$$



La caratteristica termometrica è il modulo del calore scambiato alla data temperatura e $g(t)$ è una temperatura assoluta in quanto, per il teorema di Carnot, il rapporto Q/Q_{pt} non dipende dalla sostanza che descrive il ciclo.

D'altra parte da (12.4) abbiamo che il rapporto tra i moduli dei calori scambiati soddisfa la relazione

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} .$$

dove T è la temperatura data dal termometro a gas ideale. Pertanto

$$\frac{g(t_2)}{g(t_1)} = \frac{T_2}{T_1} .$$

Le due scale sono quindi proporzionali; poiché coincidono al punto triplo dell'acqua, esse devono essere eguali. Si deduce che la temperatura misurata col termometro a gas ideale è la temperatura assoluta.



Definizione dell'unità kelvin

Unità kelvin

Siamo adesso in grado di definire correttamente il kelvin, unità di misura della temperatura: esso è pari a $\frac{1}{273,16}$ della temperatura termodinamica del punto triplo dell'acqua, misurata con un termometro a ciclo di Carnot.

Zero assoluto

In base alla definizione appena data una qualsiasi temperatura è data dalla relazione

$$T = 273,16 \frac{Q}{Q_{pt}} . \quad (12.9)$$

Se Q tende a zero, anche T tende a zero secondo (12.9).

Si chiama *zero assoluto* la temperatura a cui una trasformazione isoterma reversibile si svolge senza scambio di calore; nella (12.9) Q è infatti il calore scambiato, nel ciclo di Carnot, lungo l'isoterma a temperatura T .

A $T = 0$ una trasformazione isoterma reversibile coincide con una trasformazione adiabatica reversibile, cosa che non è possibile a nessun'altra temperatura (è invece possibile se la trasformazione è irreversibile, come si è visto nell'espansione libera di un gas ideale).

Vedremo in seguito che non è possibile raggiungere lo zero assoluto; la temperatura più bassa mai raggiunta è dell'ordine di 10^{-7} K.

Definizione dello zero assoluto

12.5 TEOREMA DI CLAUSIUS

La relazione (12.4), conseguenza del teorema di Carnot per le macchine reversibili che lavorano tra due sorgenti, può essere estesa e generalizzata a macchine termiche operanti con più sorgenti di calore. Si dimostra infatti, e il risultato è noto come *teorema di Clausius*, che, data una macchina M qualsiasi la quale scambia calore con n sorgenti, sussiste la relazione

$$\sum_i^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad , \quad (12.10)$$

dove Q_1, Q_2, \dots, Q_n sono i calori scambiati con le sorgenti a temperatura T_1, T_2, \dots, T_n . La situazione è schematizzata nella figura 12.9, in cui non sono indicati i versi degli scambi energetici, che possono essere qualsiasi purché sia soddisfatta (12.10).

Per dimostrare (12.10), immaginiamo di aggiungere n macchine reversibili funzionanti tra le sorgenti già considerate alle temperature T_1, T_2, \dots, T_n e una sorgente a temperatura T_0 : ciascuna di queste macchine R_i scambia con la sorgente a T_i il calore $-Q_i$, opposto a quello scambiato con la stessa sorgente dalla macchina M , e con la sorgente a T_0 il calore Q_{0i} . L'insieme è mostrato in figura 12.10.

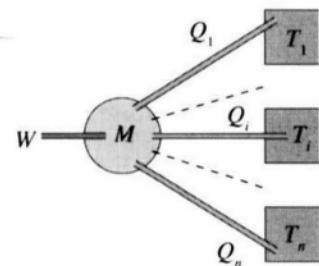


Fig. 12.9

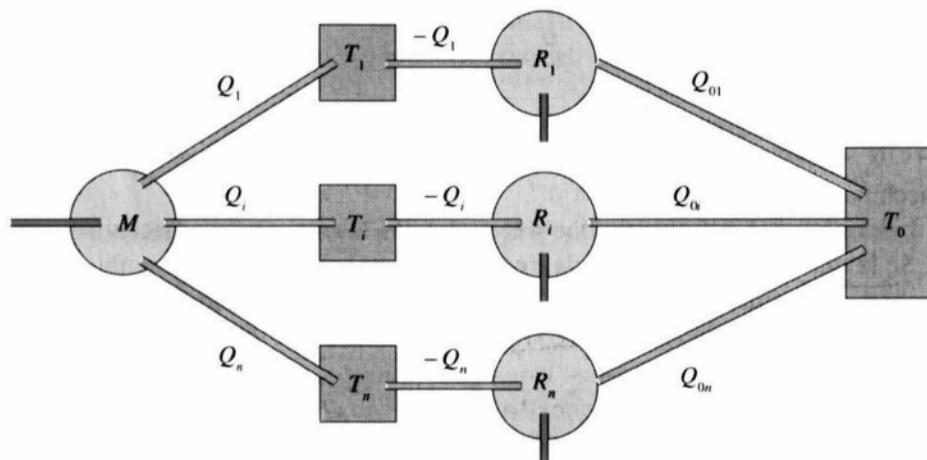


Fig. 12.10

Applichiamo (12.4) a ciascuna macchina reversibile:

$$\text{per } R_1 \quad -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_{01}}{T_0} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_{01}}{T_0} = \frac{Q_1}{T_1} \quad ,$$

.....

$$\text{per } R_i \quad -\frac{Q_i}{T_i} + \frac{Q_{0i}}{T_0} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_{0i}}{T_0} = \frac{Q_i}{T_i} \quad ,$$

.....

$$\text{per } R_n \quad -\frac{Q_n}{T_n} + \frac{Q_{0n}}{T_0} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_{0n}}{T_0} = \frac{Q_n}{T_n} \quad ,$$

e sommando su tutte le macchine

$$\frac{1}{T_0} \sum_i Q_{0i} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \quad .$$

Alla fine di un ciclo della macchina M e delle macchine reversibili R_1, \dots, R_n le sorgenti a T_1, \dots, T_n sono rimaste invariate in quanto ciascuna ha scambiato calori eguali ed opposti con le macchine. Pertanto la macchina complessiva costituita da M e dalle n macchine ausiliarie compie una trasformazione ciclica monoterma perché scambia calore solo con la sorgente a temperatura T_0 . Come abbiamo visto nel paragrafo 12.1 il calore totale scambiato durante un ciclo monotermo non può essere positivo e quindi

$$\sum_i Q_{0i} \leq 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

poiché $T_0 > 0$. Abbiamo così dimostrato (12.10).

Se lo scambio di calore di M avviene con una serie infinita di sorgenti, detto dQ il calore scambiato con la sorgente a temperatura T , la (12.10) diventa

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad , \quad (12.11)$$

dove il simbolo \oint indica che l'integrale è esteso a tutto il ciclo descritto dalla macchina M .

Le (12.10) e (12.11) esprimono il teorema di Clausius per una macchina generica. Se la macchina M è reversibile invertiamo tutti i cicli: tutti gli scambi di calore cambiano di segno e deve essere $\sum (-Q_{0i}) \leq 0$. Ne segue che le diseguaglianze di (12.10) e (12.11) vanno invertite e si ha compatibilità tra i due casi solo se

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad \text{oppure} \quad \oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad . \quad (12.12)$$

Teorema di Clausius

Queste relazioni esprimono il teorema di Clausius per le macchine reversibili; la prima in particolare appare come generalizzazione di (12.4).

Quando il processo ciclico è irreversibile, a rigore vale il segno di minore o eguale; però, sulla base delle considerazioni sui processi irreversibili sviluppate nel paragrafo 12.3, possiamo assumere che in generale si verifica la disegualanza e scrivere il teorema di Clausius per le macchine irreversibili come

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} < 0 \quad \text{oppure} \quad \oint \frac{dQ}{T} < 0. \quad (12.13)$$

Si tenga presente che la temperatura T nelle (12.12) e (12.13) è quella della sorgente con cui avviene lo scambio di calore: essa coincide con la temperatura del sistema che compie il ciclo solo se il processo è reversibile. Inoltre i calori sono quelli visti dal sistema, positivi se il sistema li assorbe, negativi se li cede.

Osserviamo infine che mentre la somma dei calori scambiati, $\oint dQ$, è sempre diversa da zero per un ciclo che scambia lavoro, in accordo con il primo principio, quando il calore scambiato viene diviso per il valore della temperatura della sorgente con cui avviene lo scambio e si somma su tutto il ciclo, il risultato è nullo se il ciclo è reversibile e negativo negli altri casi.

12.6 LA FUNZIONE DI STATO ENTROPIA

Siano A e B due stati qualunque di un sistema termodinamico e passiamo da uno all'altro tramite due diverse trasformazioni reversibili, rappresentate dalle linee 1 e 2 della figura 12.11 in un diagramma bidimensionale; per un gas si tratterebbe, ad esempio, del piano (p, V).

Se percorriamo in senso inverso la trasformazione 2 (chiamandola -2), abbiamo composto un ciclo reversibile, che si svolge da A a B lungo la prima trasformazione e da B ad A lungo la seconda invertita. Da (12.12)

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_1 + \int_B^A \left(\frac{dQ}{T} \right)_{-2} = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_1 - \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_2 .$$

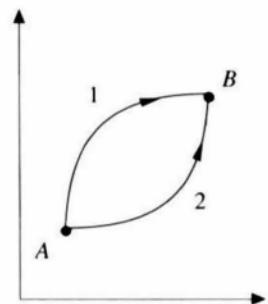


Fig. 12.11

L'ultimo passaggio discende dalla proprietà delle trasformazioni reversibili secondo cui il cambio di verso nella trasformazione comporta soltanto il cambio di segno degli scambi energetici. Pertanto si ottiene

$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_1 = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_2 = \dots = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_i$$

lungo qualsiasi trasformazione reversibile che colleghi gli stati termodinamici A e B .

Il valore dell'integrale $\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}}$, esteso ad una qualsiasi trasformazione reversibile che congiunge due stati di un sistema termodinamico, è sempre lo stesso, cioè non dipende dalla particolare trasformazione reversibile scelta per eseguire il calcolo. Si può quindi porre l'integrale eguale alla variazione di una funzione che dipende solo dalle coordinate termodinamiche del sistema nei due stati di equilibrio A e B :

Definizione della funzione entropia

$$\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} = S_B - S_A = \Delta S \quad . \quad (12.14)$$

La funzione di stato così introdotta è detta *entropia* (il nome significa in greco trasformazione).

La definizione (12.14) dà l'entropia a meno di una costante additiva arbitraria. Se fissiamo uno stato di riferimento O la cui entropia vale S_o , la variazione di entropia nel passaggio da O ad A è

$$S_A - S_o = \int_o^A \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} \Rightarrow S_A = S_o + \int_o^A \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} ;$$

analogamente nel passaggio da O a B

$$S_B - S_o = \int_o^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} \Rightarrow S_B = S_o + \int_o^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} .$$

Poiché la scelta della trasformazione reversibile è arbitraria, si ha pure

$$S_B = S_o + \int_o^A \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} + \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} = S_A + \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} ,$$

che è la (12.14). Quindi l'entropia degli stati A e B è definita a meno di S_o , però la differenza di entropia è completamente definita, dato che nella differenza la costante arbitraria S_o scompare.

La (12.14) può essere scritta anche in forma infinitesima, cioè con riferimento ad una trasformazione reversibile infinitesima, che implica una variazione infinitesima delle coordinate termodinamiche:

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} ; \quad (12.15)$$

dQ non è un differenziale esatto (si veda il paragrafo 10.5), però se tale quantità è divisa per T ed è considerata in una trasformazione reversibile, essa dà luogo al differenziale esatto dS .

L'entropia è una quantità additiva. Dati due sistemi di entropia S_1 e S_2 , l'entropia complessiva è espressa da $S = S_1 + S_2$. Questa proprietà è conseguenza del fatto che l'energia interna complessiva dei due sistemi è la somma delle energie interne come pure il lavoro complessivo è la somma dei lavori, per lo meno se i sistemi sono indipendenti, pertanto anche il calore scambiato dal sistema complesso è la somma dei calori scambiati e il risultato si estende all'entropia (si noti che la parte del ragionamento riguardante U , Q , W è stata utilizzata nei bilanci energetici delle macchine risultanti dalla composizione di più macchine). In particolare risulta che se si aumenta la massa di un sistema, l'entropia aumenta in proporzione. L'entropia quindi ha le caratteristiche di una grandezza estensiva.

Supponiamo ora di avere una trasformazione irreversibile che collega lo stato A allo stato B e di voler calcolare la variazione di entropia del sistema che descrive la trasformazione. Le considerazioni finora esposte ci danno le seguenti indicazioni:

- a) l'entropia degli stati iniziale e finale è certamente definibile, a partire ad esempio da un certo stato di riferimento;
- b) conseguentemente è definibile la variazione $S_B - S_A$;
- c) la variazione $S_B - S_A$ non dipende dal tipo di trasformazione che collega A e B ,

ma solo dalle coordinate termodinamiche di A e B , in quanto l'entropia è una funzione di stato.

Pertanto per il calcolo della variazione di entropia nella trasformazione irreversibile da A a B basta scegliere una qualsiasi trasformazione reversibile che colleghi A a B ed applicare a questa (12.14): il risultato è valido in ogni caso.

In conclusione, nell'evoluzione di un sistema da uno stato A ad uno stato B l'entropia del sistema in generale cambia: la variazione non dipende dalle modalità dell'evoluzione (sia essa reversibile o irreversibile), ma solo dagli stati A e B . La (12.14) fornisce il metodo di calcolo: la scelta della trasformazione reversibile A B da utilizzare è determinata solo da considerazioni sulla facilità del calcolo stesso.

L'unità di misura dell'entropia è il joule/kelvin (J/K).

Diagrammi T S

Osserviamo che l'entropia, essendo funzione di stato, può essere scelta come variabile indipendente (coordinata termodinamica) per descrivere, insieme ad una seconda variabile indipendente opportunamente scelta, lo stato termodinamico di un sistema (se descrivibile con due sole variabili).

Spesso viene considerata la coppia di variabili indipendenti S e T e tale scelta è giustificata dai seguenti motivi.

Nel piano (T, S) una trasformazione reversibile è rappresentata da un tratto di curva continua che fornisce il grafico della funzione $T(S)$. Il calore scambiato dal sistema che descrive la trasformazione è, secondo (12.15),

$$dQ_{\text{rev}} = T dS \Rightarrow Q_{\text{rev}} = \int_A^B T dS , \quad (12.16)$$

con riferimento alla figura 12.12. Ne deriva che il calore scambiato nella trasformazione, assorbito se si passa da A a B ($S_B > S_A$), ceduto se invece si va da B ad A , è dato dall'area sotto la curva A B . Nel piano (T, S) il calore ha una semplice interpretazione grafica, come il lavoro nel piano (p, V) , se le trasformazioni sono reversibili.

Un ciclo reversibile nel piano (T, S) delimita un'area che è pari alla somma algebrica dei calori scambiati in totale dal sistema, $Q_A + Q_C$, positiva se il ciclo è percorso in senso orario, negativa in caso contrario. Tale area rappresenta anche, per il primo principio, il lavoro compiuto. Il rendimento di una macchina che compie un ciclo termico ha una semplice rappresentazione: esso è dato dal rapporto tra l'area racchiusa dal ciclo (W) e l'area totale sottesa dalla curva superiore (Q_A); risulta così evidente che il rendimento della macchina è inferiore all'unità.

Foto nel ciclo
Nel piano (T, S) una trasformazione isoterma reversibile è rappresentata da un segmento orizzontale ($T = \text{costante}$), una trasformazione adiabatica reversibile da un segmento verticale ($S = \text{costante}$): infatti in tal caso $dQ_{\text{rev}} = 0$ e, da (12.15), $dS = 0$. Una trasformazione adiabatica reversibile è dunque isoentropica, lungo di essa l'entropia del sistema non varia.

Un ciclo di Carnot ha la forma di un rettangolo e ricaviamo subito, da (12.16) visto che le temperature sono costanti o dalla figura 12.13,

$$Q_A = T_2 (S_2 - S_1) , \quad Q_C = T_1 (S_1 - S_2) ,$$

$$Q = Q_A + Q_C = (T_2 - T_1) (S_2 - S_1) = W ,$$

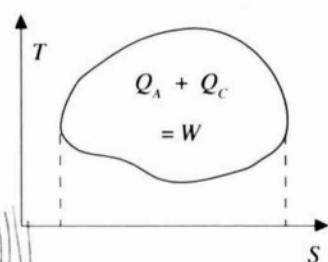
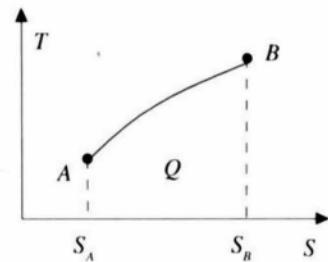


Fig. 12.12

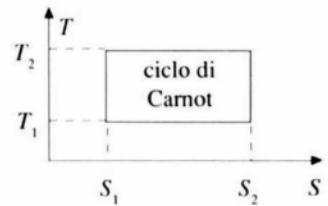


Fig. 12.13

$$\eta = 1 + \frac{Q_C}{Q_A} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Inoltre, $S_2 - S_1 = Q_A / T_2 = -Q_C / T_1$, che è la (12.4), e

$$W = (T_2 - T_1)(S_2 - S_1) = (T_2 - T_1)Q_A / T_2$$

che è la (12.6).

Abbiamo così trovato come si calcola la variazione di entropia in due importanti trasformazioni. In una isoterma reversibile alla temperatura T

$$\Delta S = \frac{Q}{T}, \quad \text{isoterma reversibile} \quad (12.17)$$

essendo Q il calore scambiato; in una adiabatica reversibile

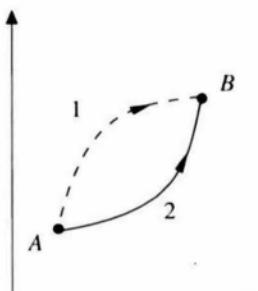
$$\Delta S = 0, \quad \text{adiabatica reversibile} \quad (12.18)$$

Sia (12.17) che (12.18) si ottengono direttamente da (12.14). Infine è evidente che per qualsiasi trasformazione ciclica la variazione di entropia della sostanza che descrive il ciclo è eguale a zero per definizione, essendo l'entropia funzione di stato:

$$\Delta S = 0, \quad \text{trasformazione ciclica}$$

12.7 IL PRINCIPIO DI AUMENTO DELL'ENTROPIA. CALCOLI DI VARIAZIONI DI ENTROPIA

Ritorniamo alla situazione rappresentata all'inizio del paragrafo 12.6, assumendo però che la trasformazione 1 sia irreversibile, mentre la 2 resta reversibile. Pertanto il ciclo formato dalle trasformazioni 1 e -2 (cioè la 2 percorsa in senso inverso) è irreversibile: il teorema di Clausius (12.13) si scrive



$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_1 + \int_B^A \left(\frac{dQ}{T} \right)_{-2} = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{irr}} - \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} < 0.$$

Fig. 12.14

L'ultimo integrale dà la variazione di entropia e quindi

$$S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} > \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{irr}}. \quad (12.20)$$

È necessario soffermarsi con attenzione sul significato della (12.20) per evitare possibili equivoci. L'integrale $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ calcolato lungo una generica trasformazione $A \rightarrow B$ dipende dalla trasformazione e non ha nessun particolare significato fisico, salvo che deve obbedire a (12.20) e quindi essere sempre minore dell'integrale $\int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}}$, il quale invece è indipendente dalla trasformazione, purché reversibile, e definisce la variazione della funzione di stato entropia secondo

(12.14). In altre parole, se per una generica trasformazione $A \rightarrow B$ effettivamente eseguita da un sistema siamo in grado di calcolare $\int_A^B \frac{dQ}{T}$, in generale il risultato non è eguale alla variazione di entropia $S_B - S_A$, ma minore; se vogliamo calcolare $S_B - S_A$ per quella data trasformazione, dobbiamo servirci di un'altra trasformazione $A \rightarrow B$ reversibile.

In termini infinitesimi la (12.20) si scrive

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} > \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{irr}} . \quad (12.21)$$

Se il sistema che descrive la trasformazione $A \rightarrow B$ è isolato termicamente, cioè non scambia calore, si ha $dQ = 0$ e quindi da (12.20)

$$S_B - S_A \geq 0 \Rightarrow S_B \geq S_A . \quad (12.22)$$

L'entropia di un sistema termicamente isolato non può diminuire: essa aumenta se la trasformazione è irreversibile, resta costante solo se la trasformazione è reversibile.

La (12.22) esprime il *principio di aumento dell'entropia*; la sua forma infinitesima

$$dS \geq 0 \quad \text{sistema isolato} \quad (12.23)$$

viene chiamata *formulazione matematica del secondo principio della termodinamica*. Un sistema isolato si ottiene sempre quando si considera un sistema propriamente detto ed il suo ambiente, cioè un universo termodinamico. Per l'universo termodinamico

$$\Delta S_u \geq 0 \quad \text{con} \quad \Delta S_u = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}} .$$

Se l'universo compie una trasformazione reversibile

$$\Delta S_u = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{sist}} = -\Delta S_{\text{amb}} ,$$

se invece l'universo compie una trasformazione irreversibile

$$\Delta S_u > 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{sist}} \neq -\Delta S_{\text{amb}} .$$

In particolare, quando la trasformazione è ciclica, sappiamo da (12.19) che $\Delta S_{\text{sist}} = 0$; allora,

$$\text{se il ciclo è reversibile} \quad \Delta S_u = \Delta S_{\text{amb}} = 0 ;$$

$$\text{se il ciclo è irreversibile} \quad \Delta S_u = \Delta S_{\text{amb}} > 0 .$$

Una conclusione importante che si trae dai risultati appena esposti è che l'irreversibilità è sempre accompagnata da un aumento di entropia dell'universo. D'altra parte abbiamo già rilevato più volte che i processi naturali sono tutti sostanzialmente irreversibili. Possiamo quindi affermare che *ogni processo naturale si svolge necessariamente nel verso che determina un aumento dell'entropia complessiva del sistema e del suo ambiente*. L'evoluzione termina quando viene

Principio di aumento dell'entropia

Il punto è
che non è detto
che tu puoi sempre
andare da A a B solo
con una adiabatica

Formulazione matematica
del secondo principio della
termodinamica

una inflessione
per esempio, ma dopo
da come
un universo

raggiunto il massimo valore dell'entropia compatibile con le condizioni fisiche di sistema e ambiente: tale stato corrisponde allo stato di equilibrio stabile.

Notiamo esplicitamente che l'aumento di entropia dell'universo, in presenza di trasformazioni irreversibili, non significa che l'entropia debba aumentare in tutte le varie parti del sistema e dell'ambiente che costituiscono l'universo termodinamico. In una o più parti l'entropia può diminuire, ma ce n'è almeno un'altra in cui aumenta, in modo da soddisfare la (12.22). Analoghe considerazioni valgono nei casi in cui l'entropia dell'universo resta costante.

Nel resto del paragrafo trattiamo alcuni processi tipici, per mostrare come si calcolano le relative variazioni di entropia.

Trasformazioni adiabatiche

Un sistema che compie una trasformazione adiabatica costituisce un caso particolare di universo termodinamico, in cui il sistema è assunto essere isolato termicamente dall'ambiente: l'ambiente non scambia calore col sistema, ma soltanto lavoro; pertanto $\Delta S_{\text{amb}} = 0$ e

$$\Delta S_{\text{sist}} = \Delta S_u \geq 0$$

Se la trasformazione è reversibile $\Delta S_{\text{sist}} = 0$, la trasformazione cioè è isoentropica. Come già detto nel paragrafo 12.6, il risultato si ottiene anche direttamente dalla definizione (12.14).

Per una trasformazione adiabatica irreversibile invece $\Delta S_{\text{sist}} > 0$, l'entropia aumenta. In effetti questa volta $dQ = 0$ non implica $dS = 0$: il calore scambiato lungo la trasformazione è nullo, però ΔS_{sist} non è calcolabile lungo questa trasformazione, bensì lungo un'altra con gli stessi estremi, ma reversibile, che non può essere adiabatica a sua volta. Questo perché due stati collegati con una adiabatica irreversibile hanno necessariamente entropia diversa e non possono quindi essere collegati anche con una adiabatica reversibile, che è isoentropica (e viceversa, due stati diversi per i quali è $\Delta S = 0$ non possono essere collegati con un'adiabatica irreversibile).

Scambi di calore con sorgenti

Consideriamo prima il caso della cessione di calore Q da una sorgente a temperatura T_2 a una sorgente a temperatura $T_1 < T_2$.

La sorgente che assorbe il calore Q ha una variazione di entropia

$$\Delta S_1 = \int_A^B \frac{dQ}{T_1} = \frac{1}{T_1} \int_A^B dQ = \frac{Q}{T_1},$$

mentre per la sorgente a T_2 che cede il calore $-Q$ si ha

$$\Delta S_2 = -\frac{Q}{T_2}.$$

L'universo è costituito dalle due sorgenti e

$$\Delta S_u = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} = Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right);$$

si verifica che la variazione è positiva, dato che $T_1 < T_2$. L'entropia della sorgente fredda è aumentata, quella della sorgente calda è diminuita, però $|\Delta S_2| < \Delta S_1$. Il processo contrario è proibito perché comporterebbe una diminuzione di entropia dell'universo.

Il fenomeno descritto è irreversibile; esso si può realizzare ponendo a contatto termico le sorgenti per il tempo necessario a scambiare il calore Q . Comunque sia, per definizione il processo di scambio di calore da parte di una sorgente è isoterma; per tale ragione abbiamo utilizzato (12.17) nel calcolo ΔS_1 e ΔS_2 , immaginando di compiere, per ciascuna sorgente, una trasformazione isoterma reversibile tra gli stessi stati iniziale e finale.

Un passaggio di calore tra due sorgenti avviene anche quando tra di esse lavora una macchina, secondo la figura 12.15. La variazione di entropia del sistema macchina è nulla in un ciclo; l'ambiente è costituito dalle due sorgenti e la variazione complessiva di entropia è

$$\Delta S_u = \Delta S_{\text{amb}} = -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = -\left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}\right) \quad (12.24)$$

Il segno meno è dovuto al fatto che con Q_1 e Q_2 intendiamo i calori scambiati dal sistema, mentre ora stiamo calcolando la variazione di entropia dell'ambiente, per il quale i calori hanno segno opposto. Dal teorema di Clausius (12.10) vediamo che il termine tra parentesi è non positivo e quindi $\Delta S_u \geq 0$, come deve. Se la macchina è reversibile vale (12.12) e $\Delta S_u = 0$, altrimenti $\Delta S_u > 0$.

Il ragionamento resta valido se la macchina della figura 12.15 è frigorifera.

ESEMPIO 12.1

Tra due sorgenti alle temperature $T_2 = 330 \text{ K}$ e $T_1 = 280 \text{ K}$ lavora una macchina termica: il lavoro $W = 100 \text{ J}$ prodotto in un ciclo viene utilizzato integralmente per fare compiere un ciclo tra le stesse temperature ad un frigorifero reversibile. In un ciclo completo delle due macchine la variazione di entropia dell'universo è $\Delta S_u = 0.28 \text{ J/K}$. Calcolare il rendimento della macchina termica e i calori scambiati complessivamente con le sorgenti.

Soluzione

L'entropia dell'universo può cambiare solo durante il ciclo della prima macchina, poiché la seconda è reversibile. Chiamiamo Q_2 e Q_1 i calori scambiati dalla prima macchina e utilizziamo (12.24) e il primo principio:

$$\Delta S_u = -\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0.28 \text{ J/K} \quad , \quad Q_1 + Q_2 = W = 100 \text{ J} \quad ,$$

da cui ricaviamo

$$Q_2 = 1177.4 \text{ J} \quad , \quad Q_1 = -1077.4 \text{ J} \quad , \quad \eta = \frac{W}{Q_2} = 0.085 \quad .$$

Invece il rendimento di una macchina reversibile che lavora tra le stesse sorgenti è

$$\Delta S_{\text{amb}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 \approx$$

$$\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2}$$

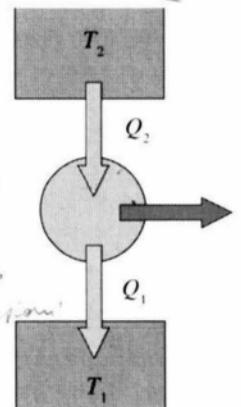


Fig. 12.15

$$\eta_R = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 0.152 = 1 + \frac{Q_{1R}}{Q_{2R}} \quad .$$

Se questa macchina produce il lavoro $W = 100 \text{ J}$, pari a $Q_{1R} + Q_{2R}$, si ha

$$Q_{2R} = 657.9 \text{ J} \quad , \quad Q_{1R} = -557.9 \text{ J} \quad .$$

Cambiati di segno, questi sono gli scambi energetici del frigorifero reversibile: assorbe $-Q_{1R} = 557.9 \text{ J}$ a T_1 , assorbe $-W = -100 \text{ J}$ e cede $-Q_{2R} = -657.9 \text{ J}$ a T_2 . Faccendo il bilancio complessivo:

$$\text{calore assorbito a } T_2 \quad Q_2 - Q_{2R} = 1174.4 - 657.9 = 519.5 \text{ J}$$

$$\text{calore ceduto a } T_1 \quad Q_1 - Q_{1R} = -1077.4 + 557.9 = -519.5 \text{ J} \quad .$$

Il risultato finale è il passaggio di 519.5 J dalla sorgente a 330 K a quella a 280 K. Se calcoliamo ΔS_u per questo processo diretto con la formula $-Q/T_2 + Q/T_1$ troviamo ovviamente 0.28 J/K.

Consideriamo infine lo scambio di calore tra un corpo di massa m , calore specifico c costante, temperatura T_1 e una sorgente a temperatura T_2 , con cui il corpo viene messo a contatto termico.

Il processo è irreversibile (non c'è equilibrio termico); per il calcolo della variazione di entropia del corpo immaginiamo un processo reversibile con scambio di calore tra il corpo e infinite sorgenti a temperatura crescente $T_1 + dT, T_1 + 2dT, \dots, T_2 - dT, T_2$. Con ciascuna sorgente viene scambiato il calore $dQ = mc dT$ e, da (12.14),

$$\Delta S_{\text{sist}} = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} m c \frac{dT}{T} = m c \ln \frac{T_2}{T_1} . \quad (12.25)$$

Se $T_1 < T_2$ il corpo assorbe calore dalla sorgente e la sua entropia aumenta; se $T_1 > T_2$ il corpo invece cede calore alla sorgente e la sua entropia diminuisce.

Il calore scambiato dal corpo è

$$Q = m c (T_2 - T_1)$$

e quindi il calore scambiato dalla sorgente è $-Q$. La variazione di entropia della sorgente è

$$\Delta S_{\text{amb}} = -\frac{Q}{T_2} = \frac{mc(T_1 - T_2)}{T_2} ;$$

essa è di segno opposto rispetto a ΔS_{sist} ed è diversa in modulo.

La variazione di entropia dell'universo è data da

$$\Delta S_u = \Delta S_{\text{sist}} + \Delta S_{\text{amb}} = m c \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{mc(T_1 - T_2)}{T_2}$$

ed è facile verificare che essa è sempre positiva, sia per $T_2 > T_1$ che per $T_2 < T_1$. Per esempio, nel caso $T_2 > T_1$,

$$dS_{\text{sist}} = \frac{mc dT}{T} , \quad dS_{\text{amb}} = -\frac{mc dT}{T_2} ;$$

essendo sempre $T < T_2$ durante il processo, $|dS_{\text{sist}}| > |dS_{\text{amb}}|$ e la diseguaglianza si mantiene a integrazione effettuata:

$$\Delta S_{\text{sist}} = m c \ln \frac{T_2}{T_1} > \frac{m c |T_2 - T_1|}{T_2} = |\Delta S_{\text{amb}}| .$$

Quando $T_1 > T_2$, cambiano i segni delle variazioni di entropia ed è sempre $T > T_2$, per cui $|dS_{\text{amb}}| > |dS_{\text{sist}}|$ e si ottiene di nuovo $\Delta S_u > 0$.

Con un ragionamento quasi identico si verifica, per il corpo, (12.21): infatti

$$\left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} = m c \frac{dT}{T} ,$$

mentre nel processo reale irreversibile la temperatura a cui avviene lo scambio di calore è la temperatura T_2 della sorgente per cui

$$\left(\frac{dQ}{T}\right)_{\text{irr}} = m c \frac{dT}{T_2} .$$

Quando $T_2 > T_1$, dT è positivo, T è minore di T_2 , dT/T è maggiore di dT/T_2 ; quando $T_2 < T_1$, dT è negativo, T è maggiore di T_2 e di nuovo dT/T è maggiore di dT/T_2 (in modulo è minore, ma si tratta di numeri negativi).

Scambi di calore tra due corpi

Un corpo di massa m_1 , calore specifico costante c_1 e temperatura T_1 , viene messo a contatto, in un ambiente isolato termicamente, con un altro corpo di massa m_2 , calore specifico c_2 e temperatura $T_2 > T_1$. Avviene uno scambio di calore irreversibile, considerata la differenza iniziale di temperatura tra i due corpi (irreversibilità termica), e i due corpi raggiungono l'*equilibrio termico* alla temperatura T_e data da

$$T_e = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} ,$$

come si ricava eguagliando i moduli dei calori scambiati (vedi paragrafo 10.7).

Per le variazioni di entropia dei due corpi utilizziamo (12.25):

$$\Delta S_1 = m_1 c_1 \ln \frac{T_e}{T_1} > 0 \quad , \quad \Delta S_2 = m_2 c_2 \ln \frac{T_e}{T_2} < 0 \quad .$$

L'intero processo è adiabatico (irreversibile) per cui $\Delta S_u = \Delta S_1 + \Delta S_2$ e si ha sempre $\Delta S_u > 0$.

ESEMPIO 12.2

Due masse d'acqua, $m_2 = 100 \text{ kg}$ e $m_1 = 240 \text{ kg}$, si trovano alle temperature $T_2 = 90^\circ\text{C}$ e $T_1 = 10^\circ\text{C}$. I recipienti che le contengono vengono posti in contatto termico tra loro e isolati dall'ambiente esterno. Calcolare la variazione di entropia. Ripartendo dalle stesse condizioni iniziali si fa lavorare tra le due masse una macchina termica reversibile finché viene raggiunto l'equilibrio termico. Calcolare la temperatura di equilibrio.

Soluzione

Nel primo caso $m_1 c (T_e - T_1) = -m_2 c (T_e - T_2)$ da cui risulta

$$T_e = 33.5^\circ\text{C} = 306.7 \text{ K} .$$

La variazione di entropia vale

$$\Delta S_u = \Delta S_{\text{sist}} = m_1 c \ln \frac{T_e}{T_1} + m_2 c \ln \frac{T_e}{T_2} = 9310 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

ricordando che $c = 4186.8 \text{ J/kg K}$ (e che le temperature devono essere espresse in kelvin).

Nel secondo caso il processo è reversibile e quindi la variazione di entropia dell'universo è nulla:

$$\Delta S_u = 0 = m_1 c \ln \frac{T_e'}{T_1} + m_2 c \ln \frac{T_e'}{T_2} \Rightarrow$$

$$T_e' = 304.8 \text{ K} = 31.6^\circ\text{C} .$$

È interessante notare come sia l'espressione matematica del secondo principio a fornire l'equazione risolutiva. È anche importante rendersi conto che in questo caso la macchina non lavora tra due sorgenti, ma tra due corpi con capacità termica finita la cui temperatura varia durante il processo. Il calore assorbito dalla macchina è $Q_A = m_2 c (T_2 - T_e')$, quello ceduto è $Q_C = m_1 c (T_1 - T_e')$, il lavoro prodotto è $W = Q_A + Q_C$, il rendimento $\eta = W/Q_A$.

Cambiamenti di fase

I cambiamenti di fase sono processi isotermi: mettendo insieme (12.17) e (10.18), la variazione di entropia di m chilogrammi di una sostanza che cambia fase alla temperatura T è

$$\Delta S = \frac{m \lambda}{T} \quad . \quad (12.26)$$

ESEMPIO 12.3

Un blocco di ghiaccio alla temperatura $T_1 = 0^\circ\text{C}$ viene posto a contatto, in un ambiente termicamente isolato, con un blocco di rame alla temperatura $T_2 = 100^\circ\text{C}$; ad equilibrio raggiunto si è sciolta una quantità m_x di ghiaccio. La capacità termica del blocco di rame è $C = 6 \cdot 10^3 \text{ J/K}$ e il calore latente di fusione del ghiaccio è $\lambda = 3.34 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$. Calcolare il valore di m_x e la variazione di entropia dell'universo.

Soluzione

Dal testo si deduce che la temperatura di equilibrio è T_1 , in quanto non fonde tutto il ghiaccio. La massa che fonde si ricava da

$$m_x \lambda = C (T_2 - T_1) \Rightarrow m_x = 1.80 \text{ kg} \quad .$$

La variazione di entropia del ghiaccio che cambia fase è, da (12.26),

$$\Delta S_g = \frac{m_x \lambda}{T_1} = \frac{C (T_2 - T_1)}{T_1} = 2197 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad ,$$

mentre quella del blocco di rame si ricava da (12.25):

$$\Delta S_{Cu} = C \ln \frac{T_1}{T_2} = -1872 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad .$$

Per l'universo $\Delta S_u = \Delta S_g + \Delta S_{Cu} = 325 \text{ J/K}$

ESEMPIO 12.4

Una macchina termica lavora tra una massa d'acqua $m_2 = 10^6 \text{ kg}$ alla temperatura $T_2 = 10^\circ\text{C}$ e una massa di ghiaccio $m_1 = 0.2 \cdot 10^6 \text{ kg}$ alla temperatura $T_1 = 0^\circ\text{C}$. Calcolare il massimo lavoro ottenibile.

Soluzione

Il massimo lavoro si ha impiegando una macchina reversibile che assorbe calore dall'acqua e cede calore al ghiaccio facendolo fondere; nel processo la temperatura dell'acqua diminuisce e alla fine diventa T_1 . Infatti il calore che il ghiaccio può assorbire dall'acqua è

$$Q = m_2 c (T_2 - T_1) = 4.19 \cdot 10^{10} \text{ J} \quad (c = 4186.8 \text{ J/kg K}),$$

inferiore al calore che sarebbe necessario per fondere tutto il ghiaccio

$$m_1 \lambda = 6.69 \cdot 10^{10} \text{ J} \quad (\lambda = 3.34 \cdot 10^5 \text{ J/kg}) \quad .$$

Essendo la macchina reversibile $\Delta S_u = 0$, ovvero, essendo $\Delta S_{sist} = 0$,

$$\Delta S_{amb} = \Delta S_a + \Delta S_g = m_2 c \ln \frac{T_1}{T_2} + \frac{Q_0}{T_1} = 0$$

essendo Q_0 il calore assorbito dal ghiaccio, che risulta pari a $4.11 \cdot 10^{10} \text{ J}$. La macchina pertanto assorbe Q , cede $-Q_0$ e compie il lavoro

$$W = Q - Q_0 = 8 \cdot 10^8 \text{ J} \quad ,$$

con rendimento $\eta = W/Q = 0.019$. Se la temperatura dell'acqua restasse costante durante il processo, il rendimento sarebbe

$$\eta = 1 - \frac{273.15}{283.15} = 0.035 \quad .$$

Riscaldamento per attrito

Riprendiamo dal paragrafo 10.6 l'esempio del corpo il cui moto viene frenato da una forza di attrito. Il lavoro dissipativo W è eguale all'opposto della variazione di energia interna del corpo e del sistema che esercita la forza di attrito, secondo (10.2): $W = U_A - U_B$ e, siccome il lavoro è negativo, l'energia interna aumenta ($U_B > U_A$) e aumenta la temperatura da T_{amb} a T . Successivamente viene ceduto calore all'ambiente, $Q = U_A - U_B = W$ e la temperatura dei corpi che hanno partecipato al fenomeno ritorna al valore iniziale T_{amb} , così come U ritorna da U_B a U_A .

In definitiva i corpi hanno subito una trasformazione ciclica: la loro entropia è aumentata durante il riscaldamento ed è calcolabile con formule tipo (12.25), immaginando una cessione di calore reversibile al posto del processo reale adiabatico irreversibile; però durante la cessione di calore all'ambiente l'entropia dei corpi diminuisce e alla fine l'unica variazione di entropia diversa da zero è quella dell'ambiente, che riceve il calore $-Q$ (si ricordi che Q è negativo, in quanto è il calore ceduto dal corpo):

$$\Delta S_{\text{amb}} = -\frac{Q}{T_{\text{amb}}} = -\frac{W}{T_{\text{amb}}} = \Delta S_u > 0$$

Quello descritto è solo un caso particolare; è possibile mantenere costante la velocità del corpo con la fornitura di lavoro motore che bilanci il lavoro resistente (equilibrio dinamico nel moto uniforme reale) e ciò comporta una cessione continua di calore all'ambiente. Oppure si può considerare il caso dell'innalzamento stabile di temperatura di un corpo in quiete in cui si raggiunge un equilibrio energetico nel senso che il calore ceduto dal corpo all'ambiente è compensato dall'energia fornita al corpo attraverso fenomeni di attrito. In ogni situazione si verifica sempre $\Delta S_u > 0$, segnale dell'irreversibilità di questi processi.

12.8 ENTROPIA DEL GAS IDEALE

Consideriamo n moli di gas ideale che passano dallo stato A (p_A, V_A, T_A) allo stato B (p_B, V_B, T_B). Il calore scambiato nella trasformazione si esprime attraverso il primo principio (11.18):

$$dQ = n c_v dT + dW$$

Per il calcolo della variazione di entropia dobbiamo utilizzare una trasformazione $A \rightarrow B$ reversibile e questo ci permette di servirci delle relazioni

$$dW = p dV, \quad pV = nRT \quad \Rightarrow \quad dW = nRT \frac{dV}{V}$$

Pertanto

$$S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} = \int_A^B n c_v \frac{dT}{T} + \int_A^B nR \frac{dV}{V}$$

Integrando si ottiene la prima delle (12.27); alle successive si passa tramite l'equazione di stato e la relazione di Mayer:

$$S_B - S_A = n c_V \ln \frac{T_B}{T_A} + n R \ln \frac{V_B}{V_A} ,$$

$$S_B - S_A = n c_V \ln \frac{p_B}{p_A} + n c_p \ln \frac{V_B}{V_A} , \quad (12.27)$$

$$S_B - S_A = n c_p \ln \frac{T_B}{T_A} - n R \ln \frac{p_B}{p_A} .$$

Le (12.27) si possono scrivere anche in forma più compatta:

$$S_B - S_A = n c_V \ln \frac{T_B V_B^{\gamma-1}}{T_A V_A^{\gamma-1}} ,$$

$$S_B - S_A = n c_V \ln \frac{p_B V_B^\gamma}{p_A V_A^\gamma} , \quad (12.28)$$

$$S_B - S_A = n c_p \ln \frac{T_B p_B^{(1-\gamma)\gamma}}{T_A p_A^{(1-\gamma)\gamma}} .$$

Dati gli stati iniziale e finale la variazione di entropia di un gas ideale si può dunque scrivere utilizzando una qualsiasi delle espressioni viste, indipendentemente dalla trasformazione $A \rightarrow B$ realmente avvenuta; si vede che in generale *la variazione di entropia dipende da due coordinate termodinamiche*.

Dalle espressioni generali (12.27) ricaviamo in particolare:

$$\text{trasformazione isoterna} \quad S_B - S_A = n R \ln \frac{V_B}{V_A} = -n R \ln \frac{p_A}{p_B} ,$$

$$\text{trasformazione isocora} \quad S_B - S_A = n c_V \ln \frac{T_B}{T_A} = n c_V \ln \frac{p_B}{p_A} , \quad (12.29)$$

$$\text{trasformazione isobara} \quad S_B - S_A = n c_p \ln \frac{T_B}{T_A} = n c_p \ln \frac{V_B}{V_A} .$$

Si noti come nell'integrazione che porta alle (12.27) si sia assunto costante il calore specifico molare a volume costante (e la stessa assunzione è stata fatta nel paragrafo 12.7 per i calori specifici di corpi solidi o liquidi). Se questa ipotesi non è verificata si hanno formule particolari a seconda della dipendenza di c_V dalla temperatura, però la sostanza dei ragionamenti non cambia.

ESEMPIO 12.5

n moli di gas ideale monoatomico compiono nel piano (p, V) il ciclo rappresentato nella figura 12.16a. Nel piano (T, S) il ciclo si trasforma come indicato nella figura

12.16b. Calcolare nelle due rappresentazioni il valore del lavoro compiuto dal sistema.

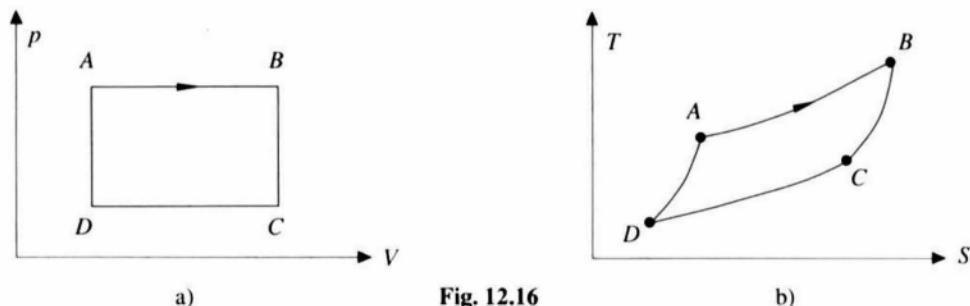


Fig. 12.16

Soluzione

Nel piano (p, V) l'area racchiusa dal ciclo si calcola facilmente:

$$\begin{aligned} W &= (p_A - p_D)(V_C - V_D) = \\ &= nR(T_B - T_A) - nR(T_C - T_D) = \\ &= nR[(T_B + T_D) - (T_A + T_C)] \quad . \end{aligned}$$

Nel piano (T, S) il legame tra temperatura ed entropia è dato dalle (12.29), che scriviamo in forma infinitesima e poi integriamo esplicitando la temperatura:

$$\text{trasformazione isobara } dS = n c_p \frac{dT}{T} \Rightarrow T = A e^{S/n c_p} ,$$

$$\text{trasformazione isocora } dS = n c_v \frac{dT}{T} \Rightarrow T = B e^{S/n c_v} .$$

Si spiega così l'aspetto delle trasformazioni e si capisce perché la pendenza è maggiore per le isocore ($c_v < c_p$). Il lavoro complessivo è eguale al calore complessivo e quindi

$$\begin{aligned} W &= \oint T dS = \int_A^B n c_p dT + \int_B^C n c_v dT + \int_C^D n c_p dT + \\ &\quad + \int_D^A n c_v dT \\ &= n c_p [(T_B - T_A) + (T_D - T_C)] + n c_v [(T_C - T_B) + \\ &\quad + (T_A - T_D)] \\ &= n(c_p - c_v)[(T_B + T_D) - (T_A + T_C)] \quad , \end{aligned}$$

che, in base alla relazione di Mayer, è identica all'espressione precedente.

Trasformazioni adiabatiche

Quando la trasformazione $A B$ è adiabatica reversibile $S_B = S_A$; eguagliando a zero le (12.28) si ritrovano le equazioni (11.21).

Nel piano (p, V) le adiabatiche reversibili formano la famiglia di curve $p V^\gamma = \text{costante}$, mostrate nella figura 12.17; a ciascuna curva compete un valore costante dell'entropia e per questo tali curve sono chiamate anche *isoentropiche*.

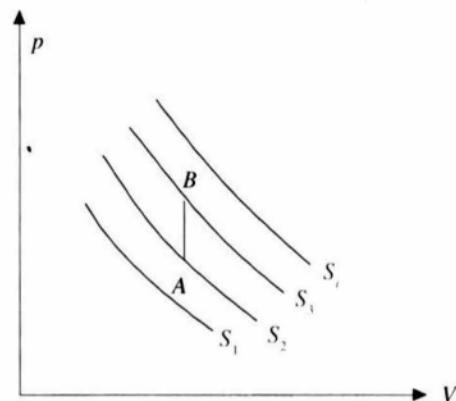


Fig. 12.17

Si verifica che $S_1 < S_2 < S_3 < \dots < S_i$. Infatti, per esempio, $S_3 - S_2$ si calcola congiungendo con una qualsiasi trasformazione reversibile un generico punto della curva 2 con un generico punto della curva 3 (su una curva tutti i punti corrispondono a stati con la stessa entropia). Possiamo in particolare scegliere un'isocora per la quale, in base a (12.29),

$$S_3 - S_2 = n c_V \ln \frac{p_B}{p_A} \Rightarrow S_3 > S_2 \text{ poiché } p_B > p_A .$$

Una speciale adiabatica irreversibile è l'espansione libera, che è anche isoterma: da (12.29)

$$S_B - S_A = n R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

e risulta $S_B > S_A$ essendo $V_B > V_A$: ciò è in accordo col fatto che nel caso specifico $\Delta S_{\text{sist}} = \Delta S_u$.

Trattiamo ora in generale le trasformazioni adiabatiche irreversibili di un gas ideale. Date n moli di gas nello stato A tracciamo le curve corrispondenti a una isoterma reversibile e a una adiabatica reversibile passanti per A (figura 12.18). Una espansione adiabatica irreversibile che parte da A non può avere lo stato finale nella zona colorata al di sotto dell'isoentropica passante per A in quanto ciò comporterebbe una diminuzione di entropia, come discusso prima analizzando la figura 12.17, mentre deve essere $\Delta S > 0$. Inoltre la temperatura di tale stato finale è $\leq T_A$ perché durante un'espansione adiabatica un gas si raffredda sempre, a meno che non si tratti di un'espansione libera che è isoterma (a parità di volume finale il raffreddamento è sempre minore per una adiabatica irreversibile che per una adiabatica reversibile). Gli stati finali stanno quindi sotto l'isoterma (per il primo principio) e sopra l'isoentropica (per il secondo principio), nella zona indicata con un grigio intenso.

In una compressione adiabatica che parte da A lo stato finale deve sempre stare sopra l'isoentropica e deve avere volume minore di V_A : la zona a disposizione è quella indicata in grigio chiaro; a parità di volume finale il riscaldamento è maggiore nell'adiabatica irreversibile che in quella reversibile.

Le leggi della termodinamica pongono quindi vincoli ben precisi agli stati finali accessibili da un dato stato iniziale tramite una trasformazione adiabatica irreversibile. Si osservi inoltre che quando si passa tramite un'adiabatica irreversibile da uno stato A a uno stato B , con S_B necessariamente maggiore di S_A , non è più possibile ritornare in A adiabaticamente, né in modo reversibile né in modo irreversibile, perché sarebbe in ogni caso $\Delta S < 0$ (tale osservazione è valida per qualsiasi sistema e non solo per il gas ideale, come del resto abbiamo già rilevato nel paragrafo 12.6). Possiamo dire che una trasformazione adiabatica irreversibile presenta una *irreversibilità in senso stretto*, cioè non è proprio possibile tornare allo stato iniziale con lo stesso tipo di trasformazione. Questo non è il caso di altre trasformazioni irreversibili: l'intervento dell'ambiente con le sue variazioni di entropia rende possibile il ritorno allo stato iniziale con lo stesso tipo di trasformazione (ma non necessariamente attraverso gli stessi stati) senza violare il principio di aumento dell'entropia dell'universo termodinamico.

Concludiamo con un'ultima osservazione, anch'essa di carattere generale. Due stati scelti a caso di un sistema termodinamico non sono sempre collegabili con una trasformazione adiabatica reversibile o irreversibile; fissato lo stato iniziale ciò può avvenire solo per stati finali le cui coordinate termodinamiche soddisfano ben

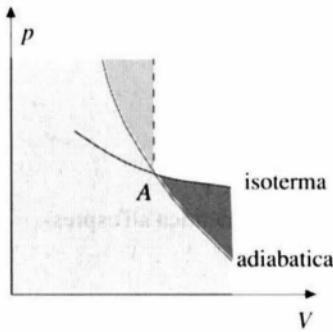


Fig. 12.18

determinate condizioni, come si è visto. Con riferimento al primo principio ci rendiamo conto che la situazione $W = -\Delta U$ è molto particolare, nel senso che la maggior parte delle trasformazioni di un sistema termodinamico avvengono solo se c'è anche scambio di calore.

12.9 ENERGIA INUTILIZZABILE

Un fenomeno strettamente connesso con l'irreversibilità dei processi naturali e quindi con l'aumento di entropia dell'universo è la degradazione dell'energia, ovvero la perdita di disponibilità di lavoro.

Affrontiamo questo argomento discutendo prima alcuni esempi di processi che presentano irreversibilità meccanica o termica, che avvengono cioè in assenza di equilibrio meccanico o termico.

A. Espansione libera

Nell'espansione libera non c'è equilibrio meccanico; il gas non produce lavoro e non scambia calore, $W = Q = 0$, la sua temperatura resta costante, il suo volume aumenta. Abbiamo calcolato nel paragrafo 10.8 la variazione di entropia del gas, che coincide con quella dell'universo per l'adiabaticità del processo:

$$\Delta S_u = n R \ln \frac{V_B}{V_A}$$



Potremmo collegare gli stati A e B con una trasformazione isoterma reversibile in cui il gas assorbe il calore Q alla temperatura T producendo il lavoro (11.23)

$$W_R = n R T \ln \frac{V_B}{V_A} = T \Delta S_u .$$

La differenza tra il lavoro che avremmo potuto ottenere operando in modo reversibile tra gli stessi stati e il lavoro effettivamente ottenuto è uguale al prodotto della variazione di entropia dell'universo nella trasformazione irreversibile reale per la temperatura costante a cui avviene l'espansione:

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

B. Passaggio di calore da una sorgente calda a una fredda.

Il processo che consideriamo, caso tipico di irreversibilità termica, consiste nel sottrarre il calore Q a una sorgente a temperatura T_2 e cederlo a una sorgente a temperatura $T_1 < T_2$. Il lavoro prodotto in corrispondenza del passaggio di calore è nullo, $W = 0$. Abbiamo calcolato nel paragrafo 12.7 che in questo processo

$$\Delta S_u = -\frac{Q}{T_2} + \frac{Q}{T_1} .$$

Se prelevassimo Q dalla sorgente calda con una macchina reversibile operante tra T_1 e T_2 , produrremmo il lavoro (12.6)

$$W_R = Q \eta_R = Q \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) = T_1 \Delta S_u ;$$