

Dispense di TERMODINAMICA -

A.A. 2018-2019

Isabella Garzia, Cristiano Guidorzi
Università degli studi di FERRARA

Indice

1 Introduzione alla Termodinamica	3
1.1 Variabili (o coordinate) termodinamiche	4
1.2 Stati di equilibrio termodinamico	4
2 PRINCIPIO ZERO DELLA TERMODINAMICA e TEMPERATURA	5
2.1 Termometro a gas perfetto	8
3 Dilatazione termica	9
4 Trasformazioni termodinamiche	11
5 IL CALORE	14
5.1 Capacità termica e calore specifico	14
5.2 Conversione calore-lavoro	15
5.3 Calore specifico molare	17
5.4	18
5.4.1 Conduzione	18
5.4.2 Convezione	19
5.4.3 Irraggiamento	20
6 Lavoro in una trasformazione termodinamica	23
6.1 Convenzione sul segno del lavoro termico	24
6.2 Rappresentazione grafica del lavoro	24
6.3 Esempio	25
7 Equazione di stato dei gas	26
7.1 Gas perfetti (o ideali)	26
8 Primo principio della termodinamica	29
9 Tipi di Trasformazioni	31
10 Proprietà dei gas perfetti	32
10.1 Energia interna	32
10.2 Relazione di Mayer	34

11 Studio di alcune trasformazioni	34
11.1 Trasformazione adiabatica reversibile (gas perfetti)	34
11.1.1 Trasformazioni politropiche	35
11.2 Entalpia	36
12 Calori latenti	37
13 Teoria cinetica dei gas	38
13.1 La pressione (a livello microscopico)	39
13.2 La temperatura	40
13.3 Limiti del teorema di equipartizione	41
13.4 Velocità quadratica media	42
13.5 Velocità del suono	43
13.6 Cammino libero medio	44
13.7 Distribuzione delle velocità	45
14 Gas reali	46
15 Secondo principio della termodinamica	50
15.1 Enunciato di Kelvin-Plank	50
15.1.1 Macchina termica	51
15.1.2 Rendimento di una macchina termica	52
15.2 Enunciato di Clausius	53
15.2.1 Macchina frigorifera (o pompa di calore)	53
15.2.2 COP di una macchina frigorifera	54
15.3 Equivalenza dei due enunciati	54
16 Ciclo di Carnot	56
17 Teorema di Carnot	58
17.1 Temperatura termodinamica assoluta	59
18 Rendimento delle macchine termiche reali	60
18.1 Esempi di cicli noti	61
18.1.1 Ciclo di Otto (Motore a scoppio)	61
18.1.2 Ciclo Diesel	62
18.1.3 Ciclo di Stirling	64

19 Teorema (diseguaglianza) di Clausius	64
20 Entropia	67
20.1 Esempio: ΔS per un'espansione libera	69
20.2 Esempio: scambio di calore tra due sorgenti, calcolo di ΔS	70
20.3 Esempio: ΔS di un cilindro omogeneo rotante frenato dall'attrito	71
20.4 Entropia di un gas perfetto	71
20.5 Entropia come variabile di stato	72
20.6 Entropia e degrado energetico	73
20.7 Entropia e probabilità	75

1 Introduzione alla Termodinamica

Negli argomenti già affrontati si è visto come, a partire dai principi della dinamica newtoniana, sia stato possibile arrivare a descrivere il comportamento dei sistemi fisici attraverso opportune estensioni dei principi: ad esempio, le equazioni cardinali della dinamica ci permettono di descrivere compiutamente il moto di un corpo rigido. In linea di principio, potremmo pensare di applicare le leggi della dinamica a sistemi arbitrariamente complessi. In pratica, questo si traduce in un numero ingestibile di equazioni: un sistema formato da una mole di gas contiene $N_A = 6 \times 10^{23}$ (numero di Avogadro) molecole. Trattandole come punti materiali si avrebbero $3N_A$ equazioni scalari e si dovrebbe conoscere le condizioni iniziali di ciascuna. Anche con un super calcolatore occorrerebbe un tempo praticamente illimitato!

Un approccio alternativo consiste nel descrivere le quantità medie (es. la velocità in modulo) secondo quello che è l'approccio della meccanica statistica.

Un altro approccio è quello di descrivere il comportamento di tali sistemi complessi attraverso grandezze macroscopiche che l'esperienza suggerisce come caratterizzanti, come è appunto il caso della **termodinamica classica**, la quale si fonda su alcuni principi fondamentali.

I sistemi macroscopici oggetti di studio della termodinamica sono detti **sistemi termodinamici** e sono definiti come insiemi di uno o più corpi di composizione nota, delimitati in una regione dello spazio definita da superfici che distinguono i corpi di un dato sistema da quello che viene detto **ambiente circostante**. L'unione di un sistema termodinamico e del suo ambiente circostante viene detto **UNIVERSO** termodinamico del sistema.

Si distinguono i seguenti sistemi:

- **SISTEMA APERTO**: può scambiare energia e materia con l'ambiente
- **SISTEMA CHIUSO**: può scambiare solo energia con l'ambiente
- **SISTEMA ISOLATO**: non può scambiare né energia né materia con l'ambiente.

L'universo termodinamico è chiaramente un sistema isolato.

Nei vari contesti affrontati in precedenza si è notato come, in presenza di attrito, l'energia meccanica non sia più conservata, ma venga dissipata. L'esperienza mostra come la dissipazione di energia meccanica indotta da un lavoro negativo della forza d'attrito sia accompagnata dalla produzione di calore. La termodinamica, oltre che a descrivere il comportamento di sistemi complessi, si occupa anche di descrivere come tali sistemi

vengano influenzati da fenomeni cosiddetti "termici", ovvero fenomeni caratterizzati da riscaldamento o raffreddamento, e come l'energia del sistema venga modificata.

1.1 Variabili (o coordinate) termodinamiche

Sono le grandezze macroscopiche che descrivono lo stato di un sistema termodinamico: esempi di tali variabili sono la pressione, la temperatura (che verrà definita in seguito), il volume.

- **variabili intensive** hanno un carattere locale e non dipendono dalla quantità di materia contenuta nel sistema (es. la pressione, la temperatura)
- **variabili estensive** hanno un carattere globale e sono additive fra le singole parti che costituiscono un sistema (es. volume).

Quante variabili termodinamiche bastano a determinare lo stato termodinamico del sistema? Per molti sistemi bastano solo due variabili indipendenti, come ad esempio è il caso di sostanze pure, ovvero un'unica specie chimica in una sola fase (solida, liquida o gassosa).

Ogni sistema descrivibile usando (p, V, T) è detto **SISTEMA IDROSTATICO**. Tale sistema è un caso particolare di **SISTEMA TERMODINAMICO SEMPLICE**, cioè un sistema descrivibile con 3 sole variabili termodinamiche di cui solo 2 indipendenti. In generale, il numero di variabili termodinamiche necessarie è dato dalla **regola delle fasi di Gibbs**:

$$N = C + 2 - F, \quad (1)$$

dove C = numero di specie chimiche presenti ed F = numero delle fasi. Ad esempio, un unico fluido omogeneo ha $C = F = 1 \Rightarrow N = 2$. Una soluzione (non satura) di sale in acqua in un contenitore chiuso ha $C = 2, F = 2 \Rightarrow N = 2$.

1.2 Stati di equilibrio termodinamico

Lo stato di un sistema termodinamico è determinato quando sono note le variabili termodinamiche necessarie a descriverlo. Ad esempio, per un sistema termodinamico semplice lo stato è determinato da 3 variabili, di cui 2 indipendenti.

Un sistema si trova in uno stato di equilibrio termodinamico se, ferme restando le condizioni dell'ambiente, le sue variabili termodinamiche non variano nel tempo.

In generale, i sistemi interagiscono con l'ambiente circostante dal quale vengono quindi influenzati. Ad esempio, due sistemi che sono originariamente in equilibrio, se messi in condizione di interagire fra loro, possono modificare i propri stati. Se tali sistemi non interagiscono meccanicamente, la natura della loro interazione dipende dalla natura della parete che li separa.

- **PARETE DIATERMA:** consente a due sistemi di interagire (non meccanicamente) attraverso uno scambio di energia, permettendo quindi ai sistemi di modificare il proprio stato
- **PARETE ADIABATICA:** non permette ai due sistemi di interagire e quindi di modificare il proprio stato in conseguenza di uno scambio di energia che quindi NON può avvenire.

Una parete adiabatica quindi isola termicamente i sistemi separati da essa.

Quali condizioni fanno sì che un sistema sia in uno stato di equilibrio termodinamico? Sono i seguenti tipi di equilibrio:

- **EQUILIBRIO MECCANICO** fra le forze esercitate dal sistema stesso e quelle esercitate dall'ambiente sul sistema: ad esempio, un pistone che separa una quantità di gas (= sistema) dall'ambiente, riceve una spinta sia dall'interno del sistema che dall'esterno.
- **EQUILIBRIO TERMICO** fra le varie parti del sistema e fra questo e l'ambiente circostante, avverò tutte le parti del sistema e l'ambiente hanno la stessa temperatura
- **EQUILIBRIO CHIMICO** tale da garantire che non avvengano reazioni chimiche che modificano la composizione chimica del sistema.

Possiamo quindi riassumere dicendo che un sistema si trova in equilibrio termodinamico quando si trova in equilibrio meccanico, termico e chimico.

Si osserva sperimentalmente che un sistema termodinamico, lasciato isolato per un tempo sufficientemente lungo, raggiunge uno stato di equilibrio termodinamico.

2 PRINCIPIO ZERO DELLA TERMODINAMICA e TEMPERATURA

Nel caratterizzare l'equilibrio termico fra i sistemi, definiamo una grandezza come la **temperatura**: due sistemi sono in equilibrio termico se hanno la stessa temperatura.

Sperimentalmente si osserva che l'uguaglianza della temperatura fra due sistemi è una proprietà transitiva. Tale proprietà è riassunta dal cosiddetto **principio zero**:

Due sistemi, separatamente in equilibrio termico con un terzo, sono in equilibrio termico fra loro.

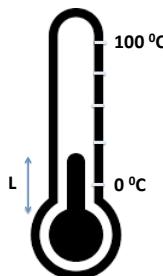
Che tale transitività sia scontata è tutt'altro che ovvio: basti pensare, ad es., alla conoscenza tra persone o a conoscere una lingua in comune. In tal senso, è possibile quindi enunciare il principio zero della termodinamica che passa attraverso la definizione stessa di temperatura:

Esiste una grandezza scalare, detta temperatura, tale che l'uguaglianza di questa è condizione necessaria e sufficiente per l'equilibrio termico.

Sulla base del principio zero è quindi possibile definire operativamente la misurazione della temperatura attraverso l'utilizzo di un sistema campione, il **termometro**, che sfrutti la proprietà per cui una sua caratteristica osservabile e misurabile vari secondo determinate leggi quando è messo in contatto con sistemi con temperature diverse. Tali proprietà possono essere il volume dei corpi, la resistenza elettrica, la pressione di un gas tenuto a volume costante, la deformazione di una lamina metallica e così via. Tale proprietà viene anche detta **caratteristica termoelettrica**.

Definizione operativa di temperatura

Sfruttiamo come caratteristica termoelettrica il volume occupato dal mercurio in un bulbo di vetro sigillato (dopo avervi fatto il vuoto). Il bulbo è comunicante con un tubo capillare a sezione costante, tale per cui la caratteristica termoelettrica diviene la lunghezza all'interno del tubo occupata dal mercurio. Si calibra il termometro attraverso una relazione



lineare fra la lunghezza L e la temperatura T :

$$T = aL + b.$$

Il valore $T = 0^\circ C$ si fa corrispondere al caso in cui il bulbo è in equilibrio termico con una miscela di acqua e ghiaccio alla pressione atmosferica. Il valore $T = 100^\circ C$ si fa corrispondere al caso in cui il bulbo è immerso in acqua bollente alla pressione atmosferica. Dividendo il tratto compreso tra 0 e 100 in 100 sottotacche di pari lunghezza si ottiene la scala CELSIUS (o scala centigrada), abbreviata con l'unità $^\circ C$.

La calibrazione sopra descritta è equivalente a determinare matematicamente le due costanti a e b ed è infatti determinata da due punti fissi. Nella scala Celsius si sceglie il **punto di fusione dell'acqua**, ovvero lo stato in cui coesistono le due fasi solida e liquida. Il secondo punto fisso è il punto di ebollizione dell'acqua a pressione atmosferica, ovvero lo stato in cui coesistono le due fasi liquida e vapore. La scala Celsius è poi estesa al di fuori dell'intervallo $0 - 100^\circ C$ associando ad ogni grado $^\circ C$ un'uguale variazione di lunghezza.

Nel mondo anglosassone è diffusa la scala Fahrenheit ($^\circ F$):

$$\begin{aligned} T(^\circ F) &= 32 + \frac{9}{5}T(^\circ C) \\ 0^\circ C &= 32^\circ F \quad 100^\circ C = 212^\circ F. \end{aligned}$$

Più conveniente è la scelta moderna di calibrare scale termodinamiche usando un unico punto fisso, imponendo una relazione di proporzionalità

$$T = aL.$$

Il punto fisso è il **PUNTO TRIPLO dell'acqua** (stato in cui coesistono ghiaccio, acqua e vapore: tale stato ha $T_3 = 0.01^\circ C$, $P_3 = 611$ Pa) e ha il vantaggio di essere riproducibile con maggiore precisione rispetto a punti di fusione ed ebollizione, in quanto le temperature non dipendono dalla pressione esterna. La temperatura della provetta quando viene messa al punto triplo è fissata al valore di $T_3 = 273.16$ K (kelvin) ($= 0.01^\circ C$). Tale scelta fa sì che lo zero sia uno zero assoluto (vedremo il significato più avanti). Calibrando così il termometro, per una temperatura incognita T_x , si legge il valore L_x :

$$\begin{cases} T_x = aL_x \\ T_3 = aL_3 \end{cases}$$

da cui si ricava T_x :

$$T_x = \frac{L_x}{L_3}T_3 = 273.16\frac{L_x}{L_3}K.$$

Il valore $T_3 = 273.16$ K è stato determinato in modo tale da non avere temperature negative e tali che la differenza di due temperature sia la stessa in gradi °C e K. Detta T_c la temperatura in °C,

$$T_c = T - 273.15$$

Osservazione: la temperatura è una **grandezza fondamentale** nel S.I.

2.1 Termometro a gas perfetto

Si nota sperimentalmente che, per un dato stato termodinamico, termometri calibrati come sopra basati su caratteristiche termodinamiche diverse (e.g. resistenza di un circuito, pressione di un gas a volume costante) danno valori leggermente diversi di temperatura. Se da un lato ciò riflette la presenza di deviazioni più o meno rilevanti della linearità della relazione tra la variazione termodinamica e la temperatura, dall'altro si manifesta l'esigenza di dare una definizione operativa di temperatura universale. Consideriamo la pressione di un gas a volume costante come variabile termodinamica:

$$T_x = \frac{P}{P_3} T_3 = 273.16 \frac{P}{P_3} K. \quad (2)$$

Supponiamo che il gas sia H₂. Dopo aver calibrato il termometro al punto triplo misurando il valore della pressione, P_3 , del gas, si usa il termometro così calibrato per misurare T del sistema di cui si vuole misurare la temperatura, misurandone la pressione P del gas. Se ora modifichiamo la quantità di H₂ e ripetiamo la sequenza di operazioni (calibrazione e misura di T dello stesso sistema) otteniamo un valore di T leggermente diverso! La stessa cosa vale se sostituiamo H₂ con un altro gas (e.g. aria, O₂, N₂, He) otteniamo tutti valori leggermente diversi. Si nota perciò che al diminuire del valore di P_3 le differenze (per un dato valore di P_3) fra i vari gas diminuiscono progressivamente. Ovvero, al diminuire della quantità di gas (e quindi del valore di P_3) le differenze nella misura di T diminuiscono progressivamente.

In merito alla Fig. 1, si nota come estrapolando l'andamento per ogni singolo gas al valore $P_3 = 0$ (sperimentalmente non raggiungibile), tutti i valori di temperatura convergono ad un unico valore. In pratica, è come se nel limite di pressioni molto basse tutti i gas si comportassero allo stesso modo. Vedremo più avanti che tale comportamento viene detto di **GAS PERFETTO**.

Pertanto si assume come temperatura quella del termometro a gas perfetto, ovvero:

$$T = \lim_{P_3 \rightarrow 0} \left(273.16 \frac{P}{P_3} \text{ K} \right). \quad (3)$$

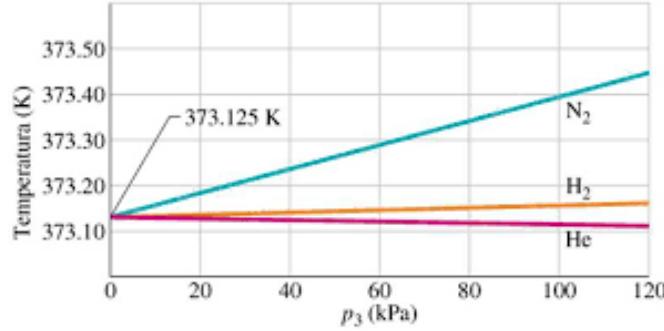


Figura 1: Valori della temperatura di ebollizione dell’acqua a pressione atmosferica calcolata tramite (2) in funzione della pressione del gas: per pressioni $\rightarrow 0$ tutti i gas tendono alla stessa temperatura, ossia ad un comportamento di gas ideali.

Tale scala viene anche detta “scala di Avogadro”. Poiché tale limite non dipende dalla natura del gas utilizzato, la definizione di temperatura è ben posta.

3 Dilatazione termica

L’esperienza mostra che i corpi si deformano al variare della temperatura. Le intercapedini tra i vari pezzi di manto stradale sui viadotti di autostrade, gli spazi tra i binari ferroviari, servono a tenere conto della dilatazione/contrazione degli stessi componenti per evitare di deformare pericolosamente l’intera struttura. Considerando ad esempio un corpo che abbia una dimensione dominante come una sbarra metallica di lunghezza l , si trova sperimentalmente che la variazione di lunghezza Δl è proporzionale a ΔT (per valori di questo non troppo grandi):

$$\Delta l = \alpha l \Delta T, \quad (4)$$

dove

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T} = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_P \quad (5)$$

è detto **coefficiente di dilatazione termica lineare**. Il simbolo $()_P$ sta ad indicare variazioni di l in funzione della temperatura a pressione costante.

Nel caso di corpi 3-D, si definisce in modo analogo un **coefficiente di dilatazione volumica** β :

$$\Delta V = \beta V \Delta T$$

$$\rightarrow \beta = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (6)$$

Per una sostanza omogenea, vale la seguente relazione tra i due coefficienti:

$$\beta = 3\alpha.$$

Nel caso di liquidi e solidi, α e β dipendono solo dalla temperatura.

Sostanza	$\beta (10^{-6} \text{ K}^{-1})$
aria	3400 (0 – 100 °C)
Hg	182 (0 – 100 °C)
Pb	87 (0 – 100 °C)
Al	69 (0 – 100 °C)
Vetro normale	27 (0 – 100 °C)
Ghiaccio	153 (-10 – 0 °C)

Normalmente è $\beta > 0$ (ovvero il volume aumenta all'aumentare di T), ma c'è una notevole eccezione che è data dall'acqua nell'intervallo (0 – 3.8) °C: la densità cresce all'aumentare di T (e quindi il volume diminuisce), come illustrato in figura 2.

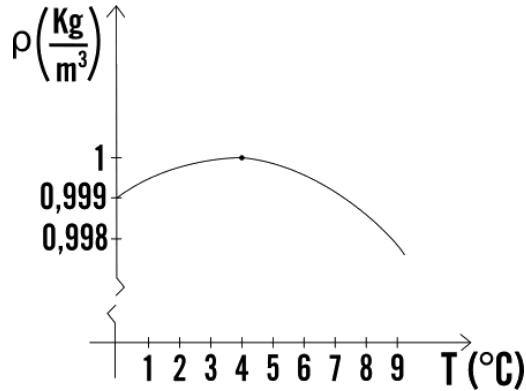


Figura 2: Densità dell'acqua in funzione della temperatura.

Questa proprietà peculiare dell'acqua è cruciale per la vita dei pesci in acque fredde. Se infatti così non fosse, ovvero se la densità dell'acqua quando si trasforma in ghiaccio fosse maggiore, il ghiaccio sprofonderebbe dalla superficie al fondale, portando così alla

totale glaciazione in un unico blocco.

La spiegazione a livello microscopico della dilatazione termica è piuttosto semplice: ad es., in un solido i vari atomi oscillano attorno alle rispettive posizioni di equilibrio. Come vedremo nel contesto della teoria cinetica dei gas, al crescere della temperatura cresce l'energia cinetica media di ciascun atomo.

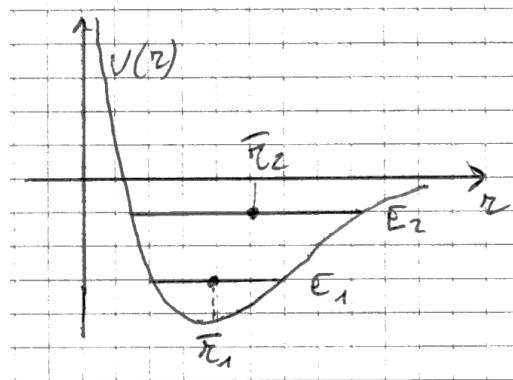


Figura 3: Energia potenziale dell'atomo. Con r si identifica la distanza media tra atomi adiacenti.

Nel grafico dell'energia potenziale di ciascun atomo (figura 3), al crescere di T aumenta l'energia meccanica. Quando $E = E_1$, la distanza media vale \vec{r}_1 (mediata nel tempo). Se $E_2 > E_1$, la distanza media corrisponde a $\vec{r}_2 > \vec{r}_1$, a causa della forma asimmetrica del potenziale, ovvero del suo discostarsi dalla parabola (termine potenziale elastico) attorno al minimo. Questo vuol dire che al crescere di T la distanza media intermolecolare aumenta, e così il volume stesso.

4 Trasformazioni termodinamiche

Se un sistema termodinamico modifica il proprio stato si dice che lo stato ha subito una **trasformazione termodinamica**. In particolare, si parla di trasformazione termodinamica qualora lo stato termodinamico iniziale e finale sono entrambi stati di equilibrio. Lo studio delle trasformazioni termodinamiche si occupa di mettere in relazione gli stati iniziali e finali con gli scambi di energia sotto varie forme che il sistema ha con l'ambiente circostante.

Diamo di seguito una classificazione delle varie trasformazioni termodinamiche:

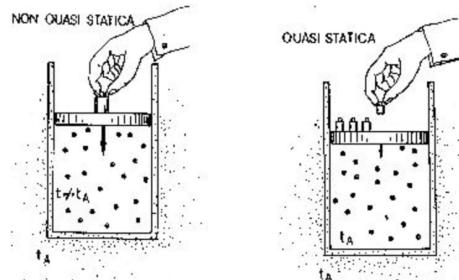


Figura 4: Trasformazione quasi-statica e non.

- **Trasformazioni cicliche:** una trasformazione ciclica è caratterizzata dall'avere stato iniziale e stato finale coincidenti. Ovvero, il sistema torna nello stato termodinamico
- **Trasformazioni quasi-statiche:** una trasformazione è detta quasi-statica se attraversa tutti gli stati di equilibrio. Il concetto di trasformazione quasi-statica è un'idealizzazione di trasformazioni reali che si avvicinano al concetto di attraversamento di stati di equilibrio. Ad es., se prendiamo un gas contenuto in un contenitore chiuso da un pistone mobile inizialmente in quiete e mettiamo un peso sopra di esso, il pistone inizia a scendere alterando i valori di densità, pressione e temperatura del gas vicino al pistone, che saranno quindi momentaneamente diversi in altri punti all'interno del contenitore. Tale trasformazione non è quasi-statica, poiché il sistema attraversa stati intermedi di non equilibrio. Diversamente, se aggiungiamo uno alla volta tanti piccoli pesi (si pensi ai singoli grani di sabbia, per esempio), consentendo ogni volta al gas all'interno di fare micro-aggiustamenti, il risultato finale è quello di una trasformazione che si avvicina idealmente ad una trasformazione quasi-statica (figura 4).
- **Trasformazioni reversibili ed irreversibili:** una trasformazione è detta reversibile se è possibile seguire la stessa identica sequenza di stati intermedi partendo dallo stato finale fino a quello iniziale eseguita al contrario, facendo in modo che l'ambiente circostante ritorni nel suo stato di partenza e null'altro sia cambiato. Se ciò non è possibile, allora la trasformazione si dice irreversibile. Come vedremo più avanti, affinché una trasformazione sia REVERSIBILE è necessario che soddisfi a due requisiti:

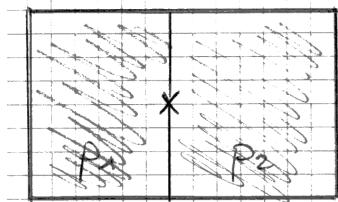
1. deve essere QUASI-STATICA

-
2. durante la trasformazione non devono subentrare effetti dissipativi (viscosità, attriti, resistenza elettrica, ...).

Quindi "REVERSIBILE \Rightarrow QUASI-STATICA" ma "REVERSIBILE $\not\Rightarrow$ QUASI-STATICA".

Infatti è possibile pensare a una trasformazione quasi-statica che non sia reversibile: prendiamo un cilindro all'interno di un contenitore con gas sigillato e supponiamo che il cilindro, in rotazione, venga frenato da una forza d'attrito che agisce molto lentamente. Man mano che il cilindro rallenta la propria rotazione, cede energia meccanica che va ad incrementare l'energia del gas sotto forma di un innalzamento della temperatura di quest'ultimo, attraverso tutti stati intermedi di equilibrio. Però la trasformazione non è reversibile, in quanto non è possibile raffreddare il gas facendo sì che l'energia che perde si trasformi in energia meccanica del cilindro senza modificare altro. Nella realtà le trasformazioni reversibili sono un'idealizzazione delle trasformazioni reali in cui l'attrito gioca un ruolo via via meno rilevante.

- **Trasformazioni spontanee:** quando un sistema, partendo da uno stato lontano dall'equilibrio, lasciato solo (isolato), compie una trasformazione che lo porta ad uno stato di equilibrio, allora si parla di trasformazione SPONTANEA. Un esempio è quando due parti di un sistema, inizialmente separate, vengono messe ad interagire tra di loro: ad esempio, un gas a pressione p_1 nel comparto 1 e a p_2 nel comparto 2. Si apre la valvola che separa i due compatti e i gas si mescolano secondo una trasformazione spontanea.



5 IL CALORE

Due sistemi con temperature iniziali diverse che vengono posti in contatto termico si influenzano e modificano il proprio stato fino a raggiungere uno stato finale di equilibrio caratterizzato da una temperatura comune intermedia. Ciò che viene scambiato tra i due sistemi è il CALORE. Il calore è una forma di energia che viene scambiata fra sistemi o il risultato della trasformazione di altre forme di energia, come ad esempio l'energia meccanica che viene dissipata attraverso l'attrito e trasformata appunto in calore, cioè una forma di energia che altera la temperatura o più in generale lo stato termodinamico di un sistema.

Il CALORIMETRO è lo strumento usato per misurare la quantità di calore e ne esistono diversi tipi: consideriamo qui quello a ghiaccio. Un recipiente contenente una miscela di acqua e ghiaccio (quindi a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$) in equilibrio viene posto per un certo tempo a contatto con un sistema a temperatura maggiore. Si osserva che una parte di ghiaccio si scioglie, senza modificare la temperatura della miscela (fintanto che resta il ghiaccio). Il calore è misurato attraverso la quantità di ghiaccio che si è fuso.

L'unità di misura è la CALORIA (cal), che è la quantità di calore necessaria per aumentare la temperatura di 1 grammo d'acqua da 14.5 a $15.5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1 kcal (kilocaloria) è la quantità necessaria a produrre lo stesso incremento di temperatura di 1 kg di acqua:

$$1 \text{ kcal} = 10^3 \text{ cal.}$$

Si osserva che per sciogliere un grammo di ghiaccio a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ sono necessarie 79.7 cal. Questa quantità prende il nome di **calore latente di fusione del ghiaccio** e si indica con

$$\lambda_g = 79.7 \text{ cal/g}$$

La quantità di calore è usualmente indicata con Q .

5.1 Capacità termica e calore specifico

Si definisce la capacità termica C di un corpo come il rapporto tra la quantità di calore ΔQ necessaria per innalzare la temperatura di ΔT e ΔT stesso:

$$C := \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad \left[\frac{\text{cal}}{\text{ }^{\circ}\text{C}} \right] \quad (7)$$

C è una grandezza ESTENSIVA: maggiore la quantità di sostanza nel corpo, maggiore è la sua capacità.

Si definisce il calore specifico c come la capacità termica per unità di massa:

$$c := \frac{\Delta Q}{m\Delta T} \quad \left[\frac{\text{cal}}{\text{°C} \cdot \text{g}} \right]. \quad (8)$$

c è una grandezza INTENSIVA: non dipende dalla quantità, ma solo dalla sostanza (e temperatura).

Poiché sia C che c dipendono dalla temperatura, la definizione più corretta è:

$$c(T) = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}; \quad C(T) = mc(T). \quad (9)$$

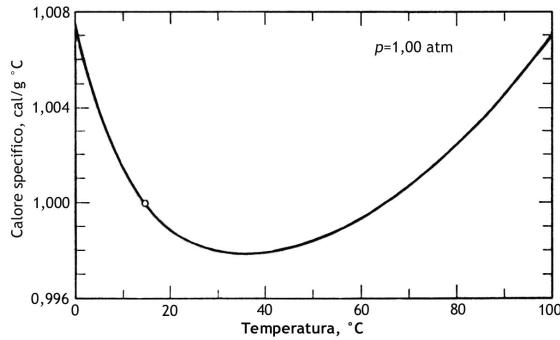


Figura 5: Calore specifico dell'acqua in funzione della temperatura.

In figura 5 è mostrata la variazione del calore specifico dell'acqua al variare della temperatura. Solo a 15 °C ha il valore di 1 cal/g °C, ed è per questo che viene specificato nella definizione di caloria:

$$c_{H_2O}(15 \text{ °C}) = 1 \text{ cal/g°C}.$$

Il calore specifico dipende anche dalle modalità con cui il calore specifico viene somministrato (volume o pressione costante) come vedremo per i gas perfetti.

5.2 Conversione calore-lavoro

Storicamente uno degli esperimenti volti a determinare la relazione fra il lavoro meccanico e il calore fu quello realizzato da J.P. Joule (1818-1889). L'esperimento consisteva in un vaso calorimetrico con un mulinello a palette azionato da un tamburo esterno, il quale era a sua volta messo in movimento dalla caduta di due corpi legati tramite una fune (vedi figura 6).

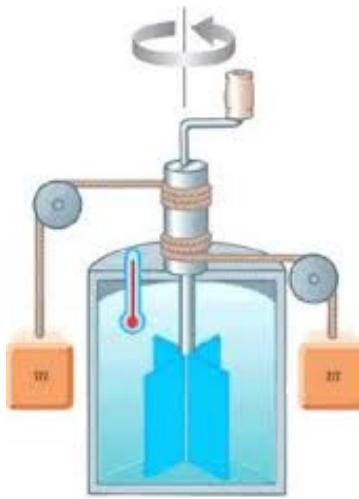


Figura 6: Mulinello di Joule.

Conoscendo l'energia meccanica convertita in calore attraverso l'attrito delle palete sull'acqua, tenendo opportunamente conto del lavoro dissipato dagli attriti presenti nell'apparato, Joule riuscì a determinare con ragionevole accuratezza **l'equivalente meccanico della caloria**:

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

Per convenzione, il calore assorbito da un corpo o un sistema termodinamico ha segno $+$, mentre il calore ceduto dal sistema all'ambiente ha segno $-$:

- $Q > 0 \rightarrow$ il sistema **assorbe** calore dall'ambiente
- $Q < 0 \rightarrow$ il sistema **cede** calore all'ambiente.

IMPORTANTE: storicamente si pensava che il calore fosse una forma di energia presente in ciascun corpo e che si potesse estrarre in qualche modo. In realtà il calore è semplicemente energia che viene trasferita attraverso una differenza di temperatura con un altro sistema. Nella meccanica, l'analogo del calore è il lavoro: questo non è una forma di energia che è "contenuta" in un corpo, ma è semplicemente un trasferimento di energia (meccanica in questo caso) che non dipende dalla temperatura. Quindi come il lavoro, anche il calore può essere scambiato tra ambiente e sistema in quantità arbitrarie.

Esempio

Un uomo di massa $m = 80 \text{ kg}$ ha la febbre a $T = 39.5^\circ\text{C}$. Assumendo che il corpo umano sia fatto interamente d'acqua e che la temperatura sia normalmente 36.5°C , calcolare la quantità di calore Q ricevuta dal corpo per indurre lo stato febbrile.

$$C_{H_2O} = 1 \text{ cal/gK} = 10^3 \text{ cal/gK}$$

$$\Delta T = (39.5 - 36.5)^\circ\text{C} = 3^\circ\text{C} = 3 \text{ K}$$

$$Q = cm\Delta T = 10^3 \times 80 \times 3 = 240 \text{ kcal} \sim 1.005 \text{ MJ}$$

Nota che un panino al prosciutto ha circa 300 kcal.

Esempio

Un circuito elettrico è incapsulato in una matrice di silicone di massa $m = 23 \text{ g}$ ($c = 750 \text{ J/Kg K}$). La potenza elettrica che arriva al circuito vale $P = 7.4 \text{ mW}$. Nel caso in cui il circuito non riesca a dissipare il calore all'esterno, calcolare la velocità con cui aumenta la temperatura.

$$Q = P \cdot (1s) = 7.4 \times 10^{-3} \text{ J} \quad (\text{calore prodotto in } 1 \text{ s})$$

$$\Delta T = \frac{Q}{c \cdot m} = \frac{7.4 \times 10^{-3} \text{ J}}{750 \text{ J/kgK} \cdot 23 \times 10^{-3} \text{ kg}} = 0.43 \text{ mK} \quad (\text{in } 1 \text{ s})$$

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = 0.43 \text{ mK/s}$$

5.3 Calore specifico molare

In modo analogo al calore specifico si definisce il calore specifico molare ovvero la capacità termica di una sostanza per unità di mole:

$$c = \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} \quad [\text{cal/K mole}] \quad (10)$$

dove n è il numero di moli. Si ricorda che una mole è una quantità di una data sostanza che contiene 6.022×10^{23} molecole ($N_A = 6.022 \times 10^{23}$ è detto numero di Avogadro, da Amedeo Avogadro, 1776 - 1856).

Si è già visto come i calori specifici dipendano anche dal tipo di trasformazione. Per quanto riguarda i solidi e i liquidi i calori specifici molari a pressione e volume costante differiscono solo di qualche percento.

LEGGE DI DULONG-PETIT: è un risultato sperimentale che afferma che quasi tutti i calori molari dei solidi degli elementi chimici tendono allo stesso calore per temperature sufficientemente grandi.

Ciascun materiale ha una temperatura caratteristica T_D , detta temperatura di Debye, tali per cui il calore specifico molare è funzione di T/T_D e tende al valore comune di 6 cal/mol $k = 25.1 \text{ J/mol K}$. Ad esempio, $T_D(\text{Pb}) = 88 \text{ K}$ e $T_D(\text{C}) = 1860 \text{ K}$.

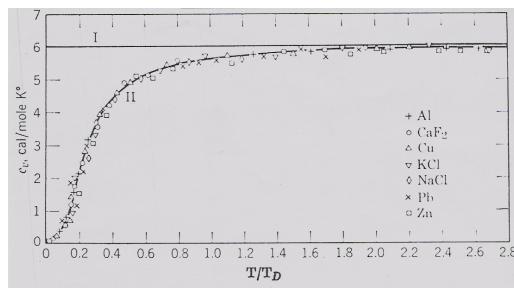


Figura 7: Calore specifico molare in funzione della temperatura.

Il valore universale cui tende il calore specifico molare per $T > T_D$ di 6 cal/mol K è equivalente a $3R$, dove $R = 8.31 \text{ J/mol K}$ è la costante universale dei gas che introdurremo più avanti.

5.4

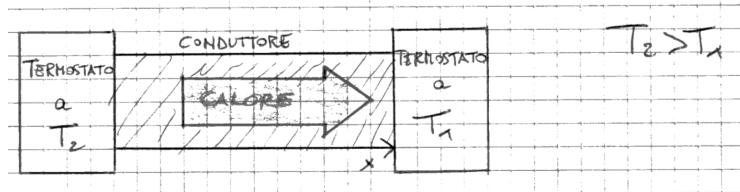
Esistono tre modi per trasferire calore: **conduzione, convezione, irraggiamento**. Si parla di **termostato** quando si intende una sorgente di calore la quale, pur cedendo calore, non modifica la propria temperatura (come se avesse capacità termica infinita). Se un termostato, messo a contatto con un sistema, ha una temperatura leggermente superiore, la trasformazione che descrive il trasferimento di calore è quasi-statica (tutti stati intermedi di equilibrio), diversamente se la differenza di temperatura è finita, la trasformazione è irreversibile in quanto non quasi-statica.

5.4.1 Conduzione

Il calore viene trasferito senza movimento macroscopico di materia. Un esempio banale è il riscaldamento di un estremo di un oggetto metallico quando ad essere stato scaldato è stato solo l'estremo opposto. La conduzione del calore è descritta matematicamente dalla LEGGE DI FOURIER:

$$dQ = -k dS \frac{dT}{dx} dt. \quad (11)$$

Il segno negativo indica che il flusso di calore è diretto in verso opposto al gradiente termico, dQ è la quantità di calore che fluisce attraverso il corpo nel tempo dt , dS la sezione del corpo ortogonale alla direzione in cui fluisce il calore, dT/dx il gradiente termico lungo la direzione in cui fluisce il calore, e k la **conducibilità termica** tipica del materiale.



Nel S.I. la conducibilità termica viene espressa in $W \text{ m}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Sostanza (20°C)	$k (\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1})$
Ag	418
Al	205
Fe	72
Hg	8
Aria	0.023

Nei metalli k aumenta significativamente al diminuire della temperatura, mentre negli isolanti il comportamento è opposto. Il meccanismo di conduzione dipende dalla fase del materiale. Nei metalli è dovuto sia alle vibrazioni reticolari che agli elettroni di banda di conduzione (che si possono muovere lungo il reticolo cristallino), come provato dal legame della conducibilità termica con la conducibilità elettrica (i migliori conduttori di elettricità sono anche i migliori conduttori di calore). Nei gas il trasporto di calore tramite conduzione è dovuto al movimento degli atomi o delle molecole.

Nel caso di un conduttore omogeneo, la legge di Fourier può essere facilmente integrata sulla superficie e lungo lo spessore finito l :

$$\left| \frac{\Delta Q}{\Delta t} \right| = kS \frac{|\Delta T|}{l} \quad (\Delta x = l)$$

$$|\Delta Q| = \frac{kS}{l} |\Delta T| \Delta t \quad \Delta T = |T_2 - T_1|$$

5.4.2 Convezione

Il trasporto di calore per convezione implica la presenza di un fluido (e.g. aria o acqua). Lo scambio di calore avviene attraverso il moto di masse di tale fluido a temperature diverse.

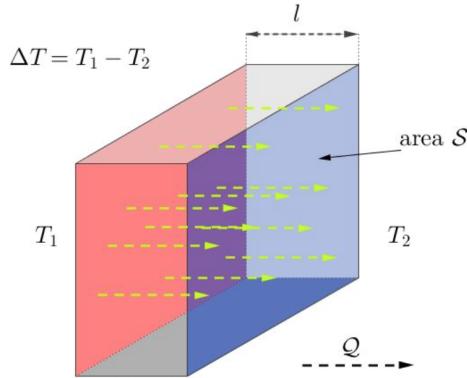


Figura 8: Es: il calore che fluisce attraverso una parete omogenea di spessore l e area S

Se il moto del fluido è causato da variazioni di densità indotta da variazioni di temperatura la convezione è detta **naturale**; laddove il fluido si muove sotto l'azione di altre cause (es. pompe) la convezione è detta **forzata**. Nonostante il fenomeno sia molto complesso, possiamo descrivere la quantità di calore scambiata da una lamina con un fluido in un intervallo di tempo Δt tramite la legge di Newton (passaggio di calore da un solido ad un fluido):

$$\Delta Q = h S(T - T_\infty) \Delta t, \quad (12)$$

dove S è la superficie esposta al flusso di calore, T e T_∞ sono la temperatura della lamina e del fluido a grande distanza. Il coefficiente h (conducibilità termica esterna) dipende dalla natura del fluido, dalla geometria del sistema, dal regime di trasporto del fluido (laminare vs. turbolento) a seconda se è una convezione naturale o forzata e dipende inoltre dalla temperatura (anche se per intervalli di temperatura di qualche $\times 10^2$ K può essere preso costante).

5.4.3 Irraggiamento

L'irraggiamento è il trasporto di calore attraverso onde elettromagnetiche. L'energia irradiata da un corpo dipende dalla sua temperatura, dalla sua superficie irradiante A e dall'intervallo di tempo Δt :

$$\Delta Q = \epsilon \sigma T^4 A \Delta t, \quad (13)$$

dove $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$ è la **costante di Stefan-Boltzmann**, ϵ è un coefficiente adimensionale che dipende dalle caratteristiche della superficie e dalla frequenza.

In particolare, se si tratta di un **corpo nero** in grado di assorbire tutta la radiazione incidente, vale $\epsilon = 1$. Un corpo nero (idealizzazione di casi reali) è ad esempio un foro attraverso una cavità, un buco della serratura, ovvero qualcosa in cui la radiazione incidente viene completamente assorbita.

L'espressione che dà il calore assorbito da un corpo a temperatura T , proporzionale all'quarta potenza, esprime tutta l'energia irradiata sullo spettro elettromagnetico a tutte le lunghezze d'onda. Se si esprime l'energia irradiata in funzione della lunghezza d'onda, si ottiene lo **spettro di corpo nero di Plank**, il cui massimo alla λ_{max} dipende dalla temperatura. Ad esempio, nel caso della fotosfera del sole, $T = 6000 \text{ K}$, $\lambda_{max} \simeq 4.8 \times 10^{-7} \text{ m}$.

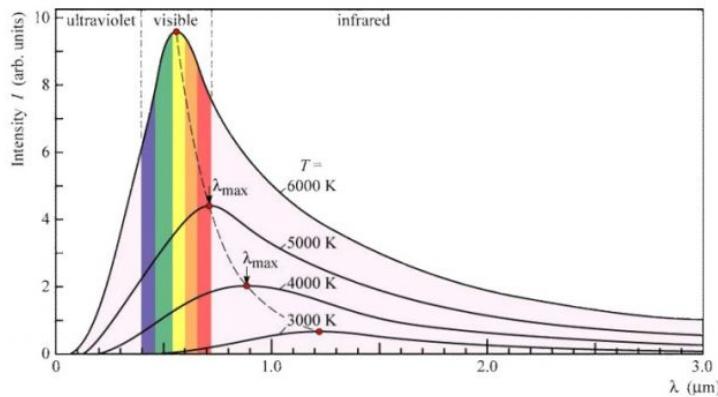


Figura 9: Intensità della radiazione di corpo nero in funzione della lunghezza d'onda per diverse temperature. Notare come il massimo dell'intensità si sposta per lunghezze d'onda via via più piccole all'aumentare della temperatura.

Al crescere di T , λ_{max} diminuisce secondo la **legge di Wien**:

$$\lambda_{max}T = 2.898 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K} \quad (= \text{costante}). \quad (14)$$

Quindi, qualunque corpo irraggia e lo fa proporzionalmente a T^4 ed emette la maggior quantità di energia attorno a lunghezze d'onda vicine a λ_{max} . Nel caso del corpo umano, $T \simeq 300 \text{ K}$, $\lambda_{max} \sim 10^{-5} \text{ m} = 10 \mu\text{m}$, ovvero nell'infrarosso.

Esempio: il sole

La radiazione proveniente dal sole sull'atmosfera terrestre è pari a $k_s = 1353 \text{ W/m}^2$. Lo spettro della radiazione solare ha $\lambda_{max} = 5.1 \times 10^{-7} \text{ m}$. Sapendo che il raggio del

sole vale $R_{\odot} = 7 \times 10^8$ m e che l'unità astronomica vale $d = 1.5 \times 10^{11}$ m, verificare la correttezza dell'ipotesi che il sole si comporta come un corpo nero.

Dalla legge di Wien stimiamo la temperatura superficiale del sole:

$$T = \frac{2.898}{\lambda_{max}} = 5682 \text{ K}$$

Dalla legge di Stefan-Boltzmann stimiamo la potenza emessa per irraggiamento:

$$P = \sigma T^4 \cdot (4\pi R_{\odot}^2) = 3.64 \times 10^{26} \text{ W.}$$

La stessa può essere stimata partendo dalla costante solare k_s e moltiplicando per la superficie sferica di raggio pari a un'unità astronomica:

$$P = 4\pi d^2 k_s = 3.83 \times 10^{26} \text{ W,}$$

in accordo con la stima sopra nell'ipotesi di corpo nero entro un 5%.

Esempio: potenza irraggiata dal corpo umano

Assumiamo una temperatura pari a 36.5°C , ovvero $T = 273.15 + 36.5 \text{ K} \simeq 310 \text{ K}$. La superficie esposta del corpo umano vale circa $S \simeq 2 \text{ m}^2$. Assumendo che si comporti come un corpo nero, la potenza emessa vale:

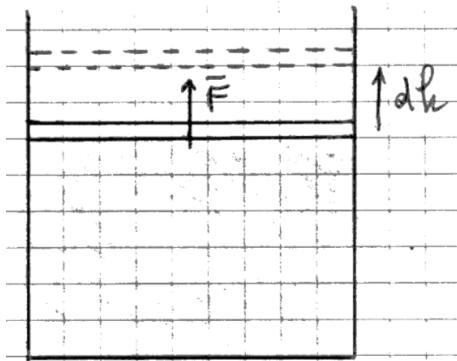
$$P = \sigma T^4 \cdot (S) \simeq 10^3 \text{ W} = 1 \text{ kW.}$$

Si noti che P non è la potenza netta che perdiamo: infatti assorbiamo dall'ambiente una potenza data da $P_{amb} = \sigma T_{amb}^4 S$. Supponendo che T_{amb} sia 15°C , ovvero $T_{amb} \simeq 288 \text{ K}$, la potenza netta persa dal corpo umano per irraggiamento vale:

$$P - P_{amb} = \sigma(T^4 - T_{amb}^4)S \simeq 270 \text{ W.}$$

6 Lavoro in una trasformazione termodinamica

Un sistema termodinamico è racchiuso in un dato volume da una superficie che lo separa dall'ambiente circostante. Tale superficie di separazione è il tramite attraverso cui sistema ed ambiente si scambiano delle forze. Per il terzo principio della dinamica tali forze sono uguali ed opposte. Se il sistema sposta la sua superficie, modificandone il volume racchiuso, le forze agenti sui vari punti della superficie compiono lavoro.



Se ad esempio considero del gas racchiuso in un contenitore con un pistone di area S , nel sollevare tale pistone di un'altezza dh , il **lavoro che il sistema compie sull'ambiente** è

$$\delta\mathcal{L} = \vec{F} \cdot d\vec{s} = (P S)(dh) = P(S dh)$$

$$\delta\mathcal{L} = P dV$$

Questo è il lavoro elementare che il sistema compie sull'ambiente per espandere il proprio volume di dV . Abbiamo assunto che il sistema sia in equilibrio nel momento in cui assumiamo un valore per la pressione P definito in tutto il sistema. Immaginiamo di compiere un'espansione finita, il lavoro finale prodotto sarà:

$$\mathcal{L} = \int P dV \quad \text{solo se quasi - statica!} \quad (15)$$

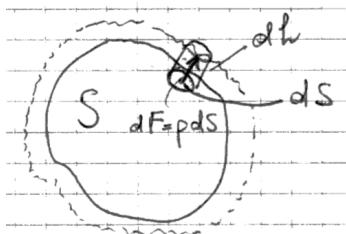
Solo se la frequenza di lavori elementari avranno, ciascuno, un valore di P definito, ovvero se gli stati intermedi saranno tutti stati di equilibrio (trasformazione QUASI-STATICA!) Si noti come il **lavoro che l'ambiente compie sul sistema ha segno opposto** (lo spostamento del punto di applicazione è lo stesso, cambia il segno della forza). Quindi **il lavoro è un trasferimento di energia meccanica tra sistema ed ambiente**.

Se l'espansione avviene attraverso una trasformazione non quasi-statica, la pressione non è più univocamente definita negli stati intermedi (ad es., se il pistone viene sollevato improvvisamente) e in tal caso il lavoro deve essere calcolato attraverso la forza esterna che l'ambiente esercita sul sistema. Ad esempio, se la pressione esterna vale p_0 e il pistone ha massa m , le forze esterne che l'ambiente esercita sul sistema sono spinta dell'aria più

forza peso del pistone:

$$\delta\mathcal{L}_{amb} = -p_0S dh - mg dh = -(p_0S + mg)dh$$

$$\mathcal{L} = -(p_0S + mg)\Delta h \Rightarrow \mathcal{L} = \mathcal{L}_{amb} = p_0S + mg)\Delta h$$



Tornando al caso di trasformazioni quasi-statiche, qualunque sia la forma della superficie che delimita il volume occupato dal sistema, il lavoro elementare che il sistema compie sull'ambiente vale:

$$\delta\mathcal{L} = \int_S p dS dh = pdV,$$

dove $dF = pdS$ e $d\vec{F}$ è perpendicolare alla superficie dS e quindi parallelo allo spostamento di modulo dh . Detto \hat{n} il versore normale a dS , il vettore spostamento è $d\vec{h} = dh\hat{n}$ e $d\vec{F} = pdS\hat{n}$. Quindi, il lavoro $\delta\mathcal{L} = d\vec{F} \cdot d\vec{h} = pdSdh$.

6.1 Convenzione sul segno del lavoro termico

Si stabilisce per convenzione che il lavoro è positivo se è il sistema a compiere un lavoro positivo sull'ambiente. Quindi il lavoro è positivo per un'espansione e negativo per una contrazione:

- $\delta L = pdV > 0 \rightarrow$ il sistema compie un lavoro (positivo) sull'ambiente;
- $\delta L = pdV < 0 \rightarrow$ l'ambiente compie un lavoro (positivo) sul sistema.

6.2 Rappresentazione grafica del lavoro

Quando un sistema subisce una trasformazione quasi-statica scambiando lavoro con l'ambiente, il suo stato è continuamente descritto da variabili termodinamiche i cui valori evolvono dallo stato iniziale allo stato finale. Supponiamo che lo stato del sistema sia univocamente definito da due variabili, pressione e volume. Nel grafico "pV" lo stato è pertanto definito da un punto e una trasformazione quasi-statica altro non è che un percorso che parte dallo stato iniziale A a quello finale B. Il piano "pV" viene detto **piano di Clapeyron**. Il lavoro è dato da:

$$\mathcal{L}_{A \rightarrow B} = \int_A^B pdV. \quad (16)$$

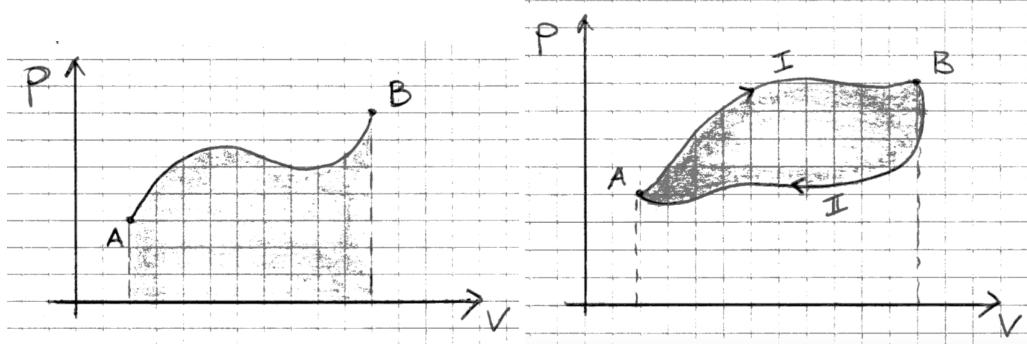


Figura 10: Piano di Clapeyron e rappresentazione grafica del lavoro.

Il lavoro corrisponde quindi graficamente all'area sottesa dalla curva. Nel caso di una trasformazione ciclica, è facile vedere come il lavoro finale è dato dall'area racchiusa (> 0 se il ciclo avviene in senso orario, < 0 se in senso antiorario):

$$\mathcal{L}_{A \rightarrow B \rightarrow A} = \left(\int_A^B pdV \right)_I + \left(\int_B^A pdV \right)_{II} = \left(\int_A^B pdV \right)_I - \left(\int_A^B pdV \right)_{II}$$

6.3 Esempio

Un palloncino sferico di gomma viene gonfiato e portato da un volume iniziale nullo a un raggio r . Calcolare il lavoro svolto dal sistema sull'ambiente tenendo conto che la pressione esterna vale p_0 e che la tensione superficiale della gomma vale τ .

In questo caso la trasformazione non è quasi-statica, quindi bisogna calcolare il lavoro che le forze esterne, esercitate dall'ambiente (= aria esterna + gomma) esercitano sul gas all'interno del palloncino:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{amb} &= -p_0 \Delta V - \tau \Delta S = -p_0 \left(\frac{4}{3} \pi r^3 - 0 \right) - \tau (4\pi r^2 - 0) \\ \mathcal{L} &= -\mathcal{L}_{amb} = \frac{4}{3} \pi r^3 \left(p_0 + 3 \frac{\tau}{r} \right) \end{aligned}$$

da cui si vede che per valori di r piccoli ($r \ll \tau/p_0$) il termine dominante è quello legato alla tensione superficiale della gomma, mentre per r grandi è quello legato alla pressione atmosferica.

7 Equazione di stato dei gas

Si verifica che per un sistema idrostatico (ovvero un sistema termodinamico descritto da p , V , T) le tre variabili termodinamiche NON sono indipendenti: note due di esse per un dato stato, la terza è data univocamente dalle altre due. La legge matematica che esprime tale interdipendenza è detta **equazione di stato**:

$$f(p, V, T) = 0.$$

Questa viene tipicamente determinata sperimentalmente, anche se nei casi più semplici è possibile ottenere una derivazione teorica legata a modelli microscopici.

7.1 Gas perfetti (o ideali)

Abbiamo già osservato come, costruendo un termometro a gas a volume costante, il comportamento varia a seconda del gas impiegato e che le discrepanze tendono ad annullarsi per valori di pressione (e densità) del gas via via minori. La spiegazione risiede nel fatto che le molecole di un gas interagiscono tra loro in modo diverso per ogni gas: al diminuire della densità, la distanza media fra le molecole aumenta e le forze intermolecolari hanno un ruolo via via minore. Il comportamento a cui tutti i gas reali tendono al tendere a zero della pressione e densità è quello di un cosiddetto **gas perfetto o ideale**.

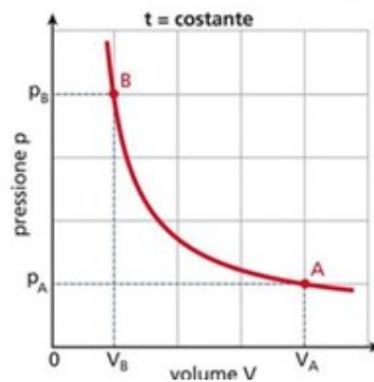


Figura 11: $pV = \text{cost}$ (iperbole equilatera) \rightarrow isoterma = T costante.

Prendiamo un gas perfetto e studiamo come variano le variabili termodinamiche nel caso in cui lo poniamo a contatto con un termostato, che mi assicura la temperatura costante. Diminuendo e aumentando a piacere la pressione esterna agente sul pistone, misuriamo p e V in ogni situazione di equilibrio e notiamo la seguente legge, detta **legge di**

Boyle:

$$pV = \text{cost} \quad (17)$$

In modo analogo, nelle trasformazioni a pressione costante si trova la **legge di Charles** (o **prima legge di Gay-Lussac**):

$$V_{T_c} = V_0(1 + \beta T_c) = V_0\beta T \quad (p \text{ costante}), \quad (18)$$

dove T_c è la temperatura in $^{\circ}\text{C}$ e T in K.

E così anche la **seconda legge di Gay-Lussac** per le trasformazioni a volume costante:

$$p_{T_c} = p_0(1 + \beta T_c) = p_0\beta T \quad (V \text{ costante}). \quad (19)$$

I valori di V_0 e p_0 si riferiscono ai valori ottenuti per $T_c = 0 \ ^{\circ}\text{C}$, mentre

$$\beta = \frac{1}{273.15} \ ^{\circ}\text{C}^{-1}.$$

Misurando sperimentalmente β , si arriva a definire la temperatura assoluta T (in K) come:

$$T = \frac{1}{\beta} + T_c = T_c + 273.15. \quad (20)$$

Lo zero della scala termodinamica assoluta, 0 K, è una temperatura limite (in laboratorio i valori più bassi ottenuti sperimentalmente si aggirano attorno a 10^{-10} K).

Per ricavare l'equazione di stato dei gas perfetti, è necessario usare, oltre alle tre leggi sperimentali osservate, anche la **legge di Avogadro**: **"volumi uguali di gas diversi, nelle stesse condizioni di pressione e temperatura, contengono lo stesso numero di molecole"** (e quindi lo stesso numero di moli), da cui segue in sintesi:

$$\begin{aligned} V &\propto \frac{1}{p} & (\text{Boyle}) && (\text{n, T costante}) \\ V &\propto T & (\text{Charles}) && (\text{n, p costante}) \\ V &\propto n & (\text{Avogadro}) && (\text{T, p costante}) \\ \Rightarrow V &\propto \frac{nT}{p} & \text{ossia} && pV = (\text{cost.})nT \end{aligned}$$

ovvero l'**equazione di stato dei gas perfetti**

$$pV = nRT, \quad (21)$$

dove R è la **costante universale dei gas**:

$$R = N_A \cdot k = 8.3145 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

che è esprimibile come il prodotto di due costanti universali: $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ è il numero di Avogadro già incontrato, che esprime il numero di molecole presenti in una mole di gas, mentre $k = 1.38065 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ è la **costante di Boltzmann**. Si può quindi riscrivere l'equazione di stato dei gas perfetti come:

$$pV = n(N_A k)T = (nN_A)kT = NkT, \quad (22)$$

dove $N = nN_A$ è il numero totale di molecole di gas. Possiamo anche esprimere la stessa equazione in funzione della densità ρ del gas al posto del volume V :

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{A \cdot n}{V} \rightarrow V = \frac{A \cdot n}{\rho}$$

dove $A = M/n$ è il peso molecolare, ovvero la massa di una mole di gas (e dipende dal tipo di gas).

$$pV = nRT \rightarrow \frac{p}{\rho} = \frac{RT}{A} \quad (23)$$

Ricordiamo che un gas perfetto è un'idealizzazione del comportamento dei gas reali nel limite di basse densità a alte temperature.

Esempio

$n = 3$ moli di gas perfetto alla temperatura $T = 300 \text{ K}$ occupano inizialmente un volume $V_i = 3l$. Mantenendo costante la temperatura, si fornisce calore al gas in maniera quasi-statica fino a farlo espandere a $V_f = 7l$. Quanto vale \mathcal{L} , il lavoro fatto dal gas sull'ambiente?

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \int_{V_i}^{V_f} pdV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \\ \mathcal{L} &= 3(\text{mol}) \cdot 8.31 \cdot (\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}) 300(\text{K}) \ln \frac{7}{3} \sim 6.34 \text{ kJ} \end{aligned}$$

8 Primo principio della termodinamica

Si è visto come è possibile modificare lo stato termodinamico di un sistema attraverso delle trasformazioni che implicano lo scambio di calore tra sistema ed ambiente e/o lavoro fatto dal sistema sull'ambiente o viceversa. Ad esempio, prendendo il gas all'interno di un contenitore posto a contatto con un termostato a temperatura T il gas può ricevere o cedere calore allo stesso e può compiere lavoro attraverso un pistone mobile (vedi figura 12).

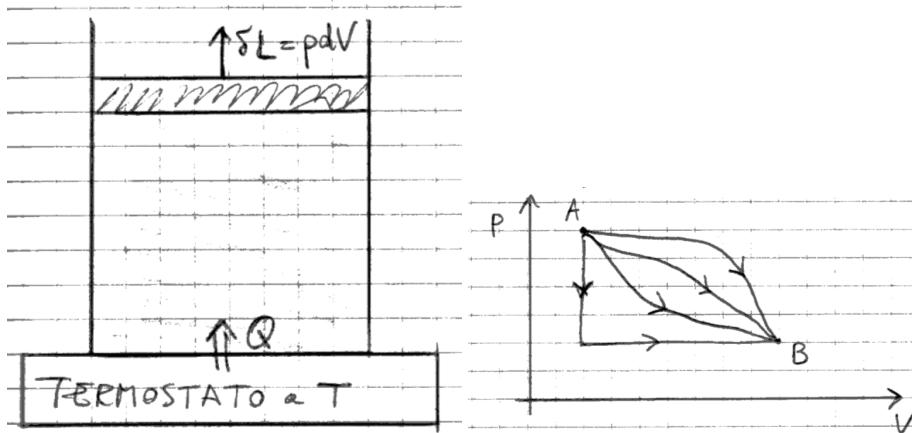


Figura 12

Consideriamo ad esempio una trasformazione reversibile tra gli stati A e B (figura 12 di destra). Il lavoro fatto: $\mathcal{L}_{A \rightarrow B} = \int_A^B pdV$ dipende dal tipo di percorso nel piano pV , ovvero dal tipo di trasformazione. Questo vuol dire che il lavoro fatto passando da A a B non dipende soltanto dallo stato iniziale e finale, ma dipende anche dal percorso. Ricordando le considerazioni fatte a proposito delle forze conservative o no, questo implica che nel caso del lavoro di una trasformazione termodinamica esso non può essere differenziale esatto di una funzione di stato (come lo è l'energia potenziale come nel caso di una forza conservativa). La stessa proprietà vale per il calore scambiato dal sistema con l'ambiente: questo oltre che a dipendere dagli stati iniziale e finale, dipende anche dal percorso nel piano pV (ovvero dal tipo di trasformazione) quindi neppure il calore può essere il differenziale esatto di una funzione di stato.

Sperimentalmente però si osserva che per tutte le trasformazioni aventi in comune gli stati iniziale e finale A e B la quantità $Q - \mathcal{L}$ è costante, dove Q è il calore ricevuto dal sistema ed \mathcal{L} è il lavoro da esso compiuto sull'ambiente. Quindi, tale differenza dipende

solo da A e B:

$$Q - \mathcal{L} = f(A, B).$$

Per quanto già visto, questo risultato implica l'esistenza di una funzione di stato, ovvero delle variabili (p, V, T) tale che il termine $Q - \mathcal{L}$ è la differenza di tale funzione in B e in A. Detta $U(p, V, T)$ tale funzione, si ha:

$$Q - \mathcal{L} = U(B) - U(A) = \Delta U. \quad (24)$$

La funzione U è detta **energia interna del sistema** ed è definita a meno di una costante arbitraria. Pertanto, l'enunciato del primo principio della termodinamica asserisce che

la differenza tra il calore assorbito e il lavoro compiuto da un sistema è uguale alla variazione dell'energia interna del sistema e non dipende dal tipo di trasformazione:

$$\Delta U = Q - \mathcal{L} \quad (25)$$

In una trasformazione infinitesima, il primo principio assume la forma:

$$dU = \delta Q - \delta \mathcal{L}$$

dove l'uso della delta " δ " sta a sottolineare il fatto che sia il calore che il lavoro scambiati dal sistema NON sono differenziali esatti, a differenza dell'energia interna.

Si noti come, oltre a definire l'equazione di stato dell'energia interna, **il primo principio mostra che il calore è a tutti gli effetti una forma di energia** ed estende il principio di conservazione di energia a tutti i sistemi e non più solo ai sistemi soggetti a sole forze conservative. In presenza di attriti, infatti, parte dell'energia meccanica viene convertita in calore e se il sistema non compie lavoro sull'ambiente ($\mathcal{L} = 0$) tale calore va ad incrementare l'energia interna del sistema ($\Delta U = Q$). Quindi, in tale caso, l'energia meccanica non viene "persa" ma trasformata in energia interna del sistema. Quindi, il primo principio riafferma ed estende il principio di conservazione dell'energia a tutti i sistemi.

Il termine "energia interna" sottolinea il fatto che non si tratta né di energia cinetica né potenziale, ma di una forma di energia legata alle proprietà interne del sistema. È possibile modificare il contenuto (che è funzione delle sole variabili di stato: $U = U(p, V, T)$) non solo attraverso un lavoro meccanico, ma anche attraverso un nuovo meccanismo di scambio di energia (sconosciuto alla meccanica) che è il calore e che è equivalente al lavoro meccanico dal punto di vista del bilancio energetico.

Trasformazioni cicliche

$$\Delta U = Q - \mathcal{L} = 0 \Rightarrow Q = \mathcal{L}$$

- Se $Q > 0 \iff L > 0$ Il sistema assorbe calore che trasforma in lavoro (\Rightarrow **MACCHINA TERMICA**)
- Se $Q < 0 \iff L < 0$ Il sistema subisce lavoro e cede calore (\Rightarrow **MACCHINA FRIGORIFERA**)

9 Tipi di Trasformazioni

Se la trasformazione subita dal sistema costituito da un gas è quasi-statica, rappresenta una sequenza di stati di equilibrio e come tali possono essere rappresentati da una linea continua nel piano pV . Se invece una trasformazione non è quasi-statica (ad es. una trasformazione irreversibile spontanea), allora gli stati intermedi non hanno le variabili termodinamiche definite e viene pertanto indicata da una linea tratteggiata nel piano pV (vedi figura 13).

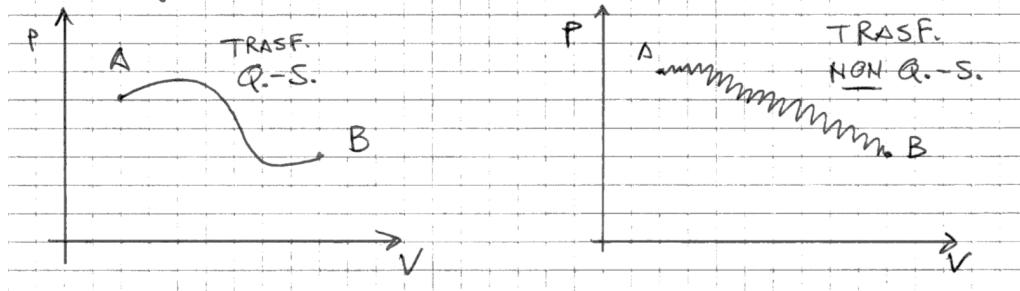


Figura 13

Salvo avviso contrario, assumiamo l'assenza di attriti, per cui se una trasformazione è irreversibile è necessariamente non quasi-statica.

- **Trasformazione isocora** (o isovolumica): a volume costante
- **Trasformazione isobara**: a pressione costante
- **Trasformazione isoterna**: a temperatura costante ($pV = \text{cost.}$)
- **Trasformazione adiabatica**: $Q = 0$, ovvero il sistema è isolato termicamente ($\Delta U = -\mathcal{L}$)

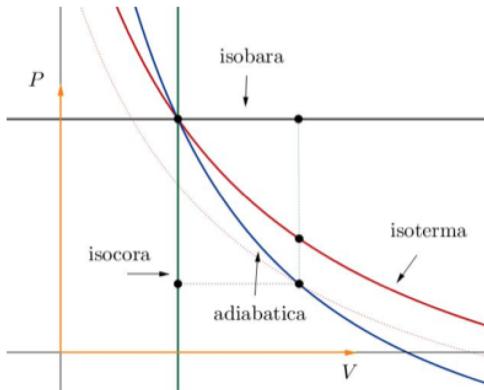
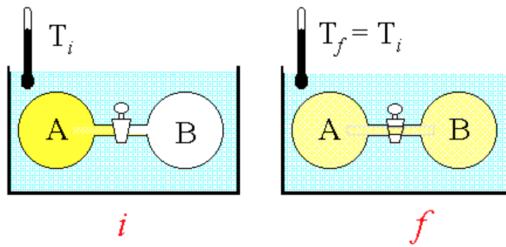


Figura 14: Esempi di trasformazioni reversibili.

10 Proprietà dei gas perfetti

10.1 Energia interna

Si trova sperimentalmente che l'energia interna dei gas perfetti dipende solo dalla temperatura, come dimostrato da Joule attraverso lo studio della **espansione libera**, ovvero un'espansione del gas in ambiente adiabatico nel quale il gas non compie lavoro.



Consideriamo due comparti A e B di un contenitore con pareti adiabatiche. Il gas è inizialmente tutto in A mentre in B è il vuoto. Aprendo una valvola, il gas si espande anche in B ma senza scambiare lavoro con l'esterno (le pareti sono rigide). L'espansione è chiamata libera perché non ci sono forze esterne che agiscono sul gas. Complessivamente tale trasformazione, che non è quasi-statica e quindi non è reversibile, è tale che $\Delta U = Q - \mathcal{L} = 0 - 0 = 0$. Un termometro verifica sperimentalmente che la temperatura del gas

rimane inalterata. D'altra parte è cambiato sia il volume che la pressione:

$$\Delta V = V_f - V_i = (V_A + V_B) - (V_A) \neq 0$$

$$p_f = \frac{nRT}{V_f} \neq \frac{nRT}{V_i} = p_i$$

Si deduce che l'energia interna, che è rimasta inalterata ($\Delta U = 0$) è funzione della sola temperatura: $U = U(T)$.

Per determinare l'espressione esplicita della funzione $U(T)$ consideriamo due generici stati di equilibrio A e B, come in figura 15. ΔU deve essere la stessa per qua-

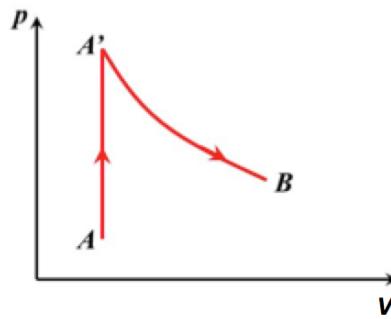


Figura 15: Determinazione dell'espressione matematica dell'energia interna per un gas ideale.

lunque trasformazione si scelga essendo una funzione di stato. Scegliamo quindi una trasformazione isocora (AA') ed una isotermica ($A'B$):

$$\Delta U = U_B - U_A = U_B - U_{A'} + U_{A'} - U_A = U_{A'} - U_A \quad (U_B = U_{A'})$$

In una trasformazione a volume costante, $\delta\mathcal{L} = 0 \rightarrow \Delta U = Q$, con Q il calore scambiato in condizioni isocore:

$$(\delta Q)_V = dU = \left(\frac{dU}{dT} \right) dT.$$

Quindi, il calore specifico a volume costante, c_V , vale:

$$c_V = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} \Rightarrow [dU = n c_V dT]$$

Il primo principio può essere quindi riscritto per le trasformazioni quasi-statiche dei gas perfetti come:

$$[nc_V dT = \delta Q - pdV] \quad (26)$$

10.2 Relazione di Mayer

Tale relazione riguarda i calori specifici a volume e a pressione costante (per i gas perfetti). Differenziamo l'equazione di stato $pV = nRT$:

$$Vdp + pdV = nRdT;$$

dal primo principio:

$$\delta Q = nc_v dT + pdV = nc_v dT + (nRdT - Vdp).$$

Per una trasformazione a pressione costante, $dp = 0$, vale:

$$\delta Q = nc_v dT + pdV = nc_v dT + nRdT = n(c_V + R)dT$$

$$c_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = c_V + R \implies \boxed{c_p = c_V + R}$$

La relazione di Mayer mostra che per i gas perfetti vale sempre $c_p > c_V$, il cui rapporto è definito come **indice adiabatico**:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V} > 1.$$

Si osserva che per ampi intervalli di temperatura i calori molari sono costanti; in particolare valgono le seguenti relazioni:

- $c_v = \frac{3}{2}R$ ($\rightarrow c_p = \frac{5}{2}R$) **gas monoatomici** (He, Ne, vapori di Hg)
- $c_v = \frac{5}{2}R$ ($\rightarrow c_p = \frac{7}{2}R$) **gas biatomici** (H₂, O₂, N₂)
- $c_v \simeq 3R$ ($\rightarrow c_p = 4R$) **gas poliatomici** (Dulong-Petit) (CO₂, CH₄)

11 Studio di alcune trasformazioni

11.1 Trasformazione adiabatica reversibile (gas perfetti)

Nel caso di una trasformazione adiabatica ($\delta Q = 0$) reversibile, il primo principio diviene:

$$dU = -pdV \rightarrow nc_V dT = -pdV$$

Dall'equazione di stato abbiamo $p = \frac{nRT}{V}$, e sostituendo sopra otteniamo

$$nc_V dT = -nRT \frac{dV}{V}$$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{c_V} \frac{dV}{V} = -\frac{c_p - c_V}{c_V} \frac{dV}{V} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V}$$

$$\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = -(\gamma - 1) \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \Rightarrow TV^{\gamma-1} = T_0 V_0^{\gamma-1}$$

Quindi:

$$TV^{\gamma-1} = \text{cost.} \quad (27)$$

$$pV^\gamma = \text{cost.} \quad (28)$$

ottenuta usando $T \propto pV$, ed infine usando $V \propto T/p$

$$Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{cost.} \quad (29)$$

Si noti che nel piano di Clapeyron, un'adiabatica reversibile, $pV^\gamma = \text{cost.}$ con $\gamma > 1$, se confrontata con un'isoterma ($pV = \text{cost.}$) appare più ripida.

11.1.1 Trasformazioni politropiche

Le trasformazioni isoterme ($pV = \text{cost.}$) e adiabatiche ($pV^\gamma = \text{cost.}$) reversibili appartengono ad una classe di trasformazioni dette **politropiche**, che soddisfano tale equazione:

$$pV^\alpha = \text{costante}, \quad (30)$$

dove α è costante detta **indice politropico**:

- isoterme: $\alpha = 1$
- adiabatiche: $\alpha = \gamma > 1$
- isobare: $\alpha = 0$
- isocore: $\alpha \rightarrow +\infty$

È possibile ricavare l'espressione del calore specifico molare per una generica trasformazione politropica c_α :

$$c_\alpha = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT} = \frac{1}{n} \frac{nc_V dT + pdV}{dT} = c_V + \frac{p}{n} \frac{dV}{dT}.$$

Per ottenere $\frac{dV}{dT}$ sfruttiamo la proprietà politropica:

$$pV^\alpha = \text{cost.} \Rightarrow TV^{\alpha-1} = \text{cost.} \Rightarrow \ln T + (\alpha - 1) \ln V = \text{cost.}$$

$$\frac{dT}{T} + (\alpha - 1) \frac{dV}{V} = 0 \Rightarrow \frac{dV}{dT} = (1 - \alpha)^{-1} \frac{V}{T}$$

Quindi:

$$c_\alpha = c_V + \frac{pV}{nT} \frac{1}{1-\alpha} = c_V + \frac{R}{1-\alpha}$$

$c_\alpha = c_V + \frac{R}{1-\alpha}$

(31)

da cui è facile trovare i casi noti di c_V ($\alpha = +\infty$) e c_p ($\alpha = 0$).

Si noti come, in generale, tanto maggiore è il calore specifico, tanto maggiore sarà il calore necessario per produrre un dato incremento di temperatura. Questo riflette il fatto che, sebbene l'incremento di energia interna per un dato gas è sempre $\Delta U = nc_V\Delta T$ (a prescindere dalla trasformazione!), parte dell'energia trasferita come calore viene spesa in lavoro: ad esempio il fatto che $c_p > c_V$ riflette il fatto che a p costante parte dell'energia finisce nel lavoro di espansione, mentre a volume costante tutto il calore fornito al sistema va ad incrementare l'energia interna e nulla viene speso in lavoro, da cui la ragione per cui serve meno calore a V costante rispetto a p costante per ottenere un dato ΔT .

11.2 Entalpia

Un'altra funzione di stato di uso frequente nelle trasformazioni a pressione costante è la cosiddetta **entalpia H** definita come:

$$H = U + pV \quad (32)$$

Dal primo principio, nel caso di trasformazioni a pressione costante, si ha:

$$dH = dU + pdV = \delta Q \Rightarrow \Delta H = Q_p$$

ovvero il calore molare a p costante:

$$c_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \frac{1}{n} \left(\frac{dH}{dT} \right)_p. \quad (33)$$

L'entalpia è importante in molti processi industriali in cui molte trasformazioni avvengono a pressione costante. In tali casi il calore scambiato Q_p è più facilmente calcolabile attraverso la variazione della funzione di stato che è l'entalpia, che in quanto tale dipende solo dagli stati iniziale e finale. Si noti che l'entalpia riveste lo stesso ruolo per le trasformazioni a pressione costante che l'energia interna riveste per quelle a volume costante:

$$c_V = \frac{1}{n} \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$$

$$c_p = \frac{1}{n} \left(\frac{dH}{dT} \right)_p$$

Si noti che dall'equazione di stato dei gas perfetti: $pV = nRT$, si ha:

$$H = U + pV = U + nRT \Rightarrow H = H(T)$$

$$dH = n(c_V + R)dT = nc_pdT$$

- $\Delta H > 0 \Rightarrow Q_p > 0$ **processo endotermico** (assorbe calore dall'ambiente)
- $\Delta H < 0 \Rightarrow Q_p < 0$ **processo esotermico** (cede calore all'ambiente).

12 Calori latenti

Esistono stati e trasformazioni di tali stati per cui un sistema non cambia la propria temperatura pur scambiando calore con l'ambiente senza compiere lavoro! Questi processi che appaiono anomali, in realtà riguardano **cambiamenti di fase o di stato**. Ad una fissata pressione i cambiamenti di stato avvengono a temperature caratteristiche: come si è visto, l'acqua passa da solido a liquido a $0^\circ C$ a pressione atmosferica e da liquido a gassoso a $100^\circ C$. Tali cambiamenti di fase richiedono energia:

è detto **calore latente** (di fusione o di evaporazione) il calore necessario a far cambiare la fase (o stato) alla massa unitaria di una data sostanza.

Abbiamo già incontrato il calore latente di fusione del ghiaccio:

$$\lambda_g = 79.7 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$$

Quello di evaporazione vale:

$$\lambda_v = 540 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$$

Esempio

Una massa $m_1 = 30$ g di ghiaccio alla pressione atmosferica e alla temperatura $T_1 = 258$ K ($-15^\circ C$) viene immersa in $m_2 = 50$ g di acqua alla temperatura $T_2 = 333$ K ($60^\circ C$). Se il sistema è contenuto in un recipiente a pareti adiabatiche, si trovi la temperatura di equilibrio T_c .

- Per portare il ghiaccio da T_1 a $T_0 = 0^\circ C$ l'acqua deve cedere $Q_1 = m_1 c_g (T_0 - T_1)$, dove $c_g = 2051.5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ è il calore specifico del ghiaccio

- Per fondere il ghiaccio serve $Q_2 = m_1 \lambda_g$
- Al massimo, l'acqua può cedere $Q_3 = m_2 c_a (T_1 - T_0)$, dove $c_a = 1 \text{ kcal}/(\text{kg K}) = 4186 \text{ J}/(\text{kg K})$ è il calore specifico dell'acqua.

$$Q_1 = 0.03 \text{ kg} \cdot 2051.5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 15 \text{ K} \simeq 923 \text{ J}$$

$$Q_2 = 0.03 \text{ kg} \cdot 79.7 \times 10^3 \cdot 4.186 \text{ J kg}^{-1} \simeq 10 \text{ kJ}$$

$$Q_3 = 0.05 \text{ kg} \cdot 4186 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 60 \text{ K} \simeq 12600 \text{ J}$$

Notiamo subito che $Q_3 > Q_1 + Q_2$. Se così non fosse, non tutto il ghiaccio potrebbe sciogliersi e la temperatura rimarrebbe a 0°C .

$$\begin{array}{lllll} m_1 c_g (T_0 - T_1) & + & m_1 \lambda_g & + & m_1 c_a (T_e - T_0) & + & m_2 c_a (T_e - T_2) = 0 \\ Q_1 > 0 & & Q_2 > 0 & & > 0 & & < 0 \end{array}$$

dove i primi tre termini (> 0) rappresentano il calore assorbito da m_1 inizialmente ghiaccio alla temperatura $T_1 = -15^\circ\text{C}$, mentre l'ultimo termine (< 0) è il calore ceduto da m_2 inizialmente a $T_2 = 60^\circ\text{C}$.

$$T_e = \frac{m_2 c_a T_2 + m_1 c_a T_0 - Q_1 - Q_2}{(m_1 + m_2) c_a} = \frac{m_1 T_0 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} - \frac{Q_1 + Q_2}{(m_1 + m_2) c_a} \simeq 278 \text{ K} \simeq 5^\circ\text{C}$$

13 Teoria cinetica dei gas

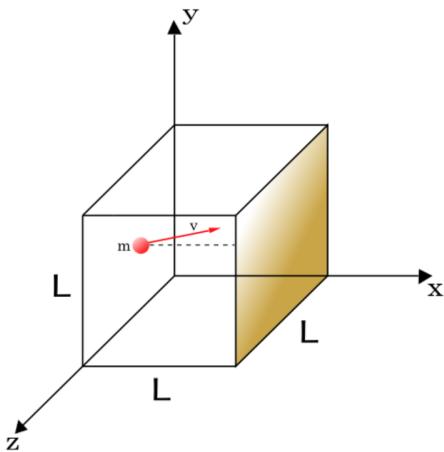
Le variabili termodinamiche che descrivono lo stato termodinamico sono grandezze macroscopiche che sono collegate a valori medi di grandezze microscopiche. La teoria cinetica dei gas (perfetti) si pone come scopo di trovare il legame tra variabili macroscopiche e grandezze medie microscopiche relativamente a sistemi gassosi formati da un numero molto grande di molecole. Fu elaborata agli inizi del *XIX* secolo e si fonda sulle seguenti ipotesi:

- le molecole di gas sono sferette rigide soggette a urti perfettamente elastici fra di loro;
- si trascurano le interazioni a distanza fra le molecole, le quali si muovono lungo traiettorie di segmenti rettilinei fra un urto e il successivo;
- le pareti del recipiente sono tali da dare urti perfettamente elastici senza esercitare sforzi tangenziali;

- le molecole sono distribuite omogeneamente nello spazio e le direzioni delle loro velocità sono distribuite isotropicamente (ovvero non ci sono né posizioni né direzioni di moto privilegiate).

13.1 La pressione (a livello microscopico)

Prendiamo un gas perfetto all'interno di un contenitore cubico di lato L .



Prendiamo una molecola di gas al suo interno con velocità $\vec{v} = v_x \hat{i} + v_y \hat{j} + v_z \hat{k}$ e consideriamo la parete normale all'asse x . Dopo l'urto perfettamente elastico della molecola contro tale parete, la variazione della quantità di moto subita dalla molecola è:

$$\Delta \vec{p} = (-v_x \hat{i} - v_x \hat{i})m = -2mv_x \hat{i}.$$

Il tempo che intercorre tra due urti successivi della stessa molecola contro la stessa parete vale $\tau = 2L/v_x$. In un intervallo di

tempo Δt , il numero di urti sarà:

$$\frac{\Delta t}{t} = \frac{\Delta tv_x}{2L}$$

e l'impulso che la parete riceve vale:

$$\vec{I} = -\Delta \vec{p} \cdot \frac{\Delta tv_x}{2L} = 2mv_x \frac{\Delta tv_x}{2L} \hat{i} = mv_x^2 \frac{\Delta t}{L} \hat{i}$$

La forza media nel tempo che la molecola esercita sulla parete vale:

$$\vec{F} = \frac{\vec{I}}{\Delta t} = \frac{mv_x^2}{L} \hat{i}.$$

Tale forza dipende dalla componente v_x^2 , pertanto diverse molecole avranno forze diverse. Se sommiamo il contributo di N molecole presenti nel contenitore, il modulo della forza risultante vale:

$$F = \sum_{i=1}^N \frac{mv_{x_i}^2}{L}$$

con v_{x_i} la componente lungo x della velocità dell' i -esima molecola. Definendo la velocità al quadrato media come $\bar{v}_x^2 := \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{x_i}^2$, possiamo scrivere:

$$F = \frac{m}{L} N \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{x_i}^2 \right) = \frac{mN\bar{v}_x^2}{L}$$

e la pressione corrispondente vale:

$$p = \frac{F}{L^2} = \frac{mN\bar{v}_x^2}{L^3} = \rho\bar{v}_x^2.$$

Dall'ipotesi di isotropia: $\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2 = 3\bar{v}_x^2 = 3\bar{v}_y^2 = 3\bar{v}_z^2$ e quindi $\bar{v}_x^2 = \frac{1}{3}\bar{v}^2$, dove \bar{v}^2 è il valor medio del modulo quadro:

$$p = \frac{1}{3}\rho\bar{v}^2 \rightarrow v_{qm} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} \quad (34)$$

Si definisce **velocità quadratica media**: $v_{qm} = \sqrt{\bar{v}^2}$.

N.B. non si confonda \bar{v}^2 con \bar{v}^2 , ovvero il quadrato della velocità media. Quest'ultima infatti è zero: $\bar{v} = \frac{1}{N} \sum \bar{v}_i = \frac{1}{Nm} \sum m\bar{v}_i = \frac{M\bar{v}_c}{Nm} = 0$.

13.2 La temperatura

L'energia cinetica media delle molecole vale:

$$\bar{K} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}m\frac{p}{\rho} = \frac{3}{2}\frac{m nRT}{\rho V} = \frac{3}{2}\frac{m nRT}{n N_A m}$$

dove n = numero di moli, N_A = numero di Avogadro, $\rho V = M = (n \cdot N_A)m$ è la massa totale ed $nN_A = N$ il numero totale di molecole. Ricordando la relazione tra costante di Boltzman k_B ed R ($K_B N_A = R$):

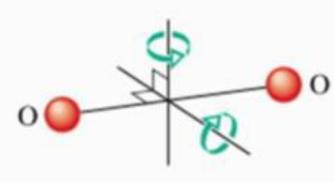
$$\bar{K} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{3}{2} k_B T \quad (35)$$

Quindi la temperatura è proporzionale all'energia cinetica media delle molecole. L'energia totale è semplicemente \bar{K} moltiplicato per (nN_A) numero totale di molecole:

$$U = (nN_A)\bar{K} = nN_A \frac{3}{2} k_B T = n(\frac{3}{2}R)T.$$

D'altronde, sappiamo che $U = ncvT \Rightarrow c_V = \frac{3}{2}R$, ovvero il calore specifico di un gas perfetto monoatomico.

Il fattore "3" compare per il fatto che ci sono 3 gradi di libertà associati alle molecole, considerati come punti naturali (v_x, v_y, v_z). Pertanto, possiamo dedurre che **ogni grado di libertà porta con se $1/2k_B T$ di energia cinetica**, da cui in un gas monoatomico complessivamente ogni molecola porta un contributo medio di energia pari a $3 \times 1/2k_B T$. Tale legge, nota come **teorema o principio di equipartizione dell'energia** vale anche per i gas non monoatomici.



Gas biatomico: ha 5 gradi di libertà per ogni molecola. Infatti, 3 sono dati dalla posizione di uno dei due atomi, mentre la posizione dell'altro è data da 2 soli (la distanza è fissa): $3 + 2 = 5$ (3 assi di traslazione + 2 assi di rotazione). In totale, il numero dei gradi di libertà vale: $5 \times (nN_A)$, per cui:

$$U = \frac{1}{2}k_B T \times (5nN_A) = \frac{5}{2}nRT \Rightarrow c_V = \frac{5}{2}R.$$

Gas poliatomico: in questo caso, avendo più di due atomi con distanza fissata, è trattabile come un piccolo corpo rigido, che ha 6 gradi di libertà (3 traslazionali e 3 rotazionali):

$$U = \frac{1}{2}k_B T \times (6nN_A) = 3nRT \Rightarrow c_V = 3R.$$

in accordo con la legge sperimentale di Dulong-Petit. L'interpretazione a livello microscopico della legge di D-P vede un solido come un aggregato di oscillatori armonici tutti mutuamente collegati ai propri vicini tramite molle. In tale caso, l'energia totale associata a ciascun atomo è:

$$E = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 + \frac{1}{2}k_{eff}x^2 + \frac{1}{2}k_{eff}y^2 + \frac{1}{2}k_{eff}z^2$$

dove k_{eff} è la costante elastica efficace delle varie molle. Quindi per il teorema di equipartizione dell'energia, ogni atomo di un solido porta con sé $6 \times \frac{1}{2}k_B T = 3K_B T$ di energia, ovvero in totale

$$U = nN_A \times 3k_B T = 3RnT \Rightarrow c_V = 3R$$

13.3 Limiti del teorema di equipartizione

In base ai risultati ottenuti nell'ambito della teoria cinetica dei gas, i calori specifici molari non dovrebbero dipendere dalla temperatura. In realtà sappiamo che quando la temperatura diventa confrontabile con la temperatura di Debye di una data sostanza il calore specifico tende a zero. Non solo, ma ad esempio nel caso di un gas biatomico come l'H₂, la dipendenza di c_V dalla temperatura è complessa, come mostrato in figura 16. Il valore di c_V che è in accordo con la teoria cinetica e il teorema di equipartizione è $5/2R$, che però vale solo nell'intervallo $250 < T < 700$ K. Al di sotto, per $T < 250$ K, $c_V = 3/2R$, ovvero è come se i due gradi di libertà associati ai gradi rotazionali, non ricevessero energia, ma tutta l'energia venisse distribuita sui soli gradi traslazionali. Per $T > 700$ K le molecole di H₂ oltre che a traslare e ruotare iniziano a vibrare. La ragione per cui comincia a venir

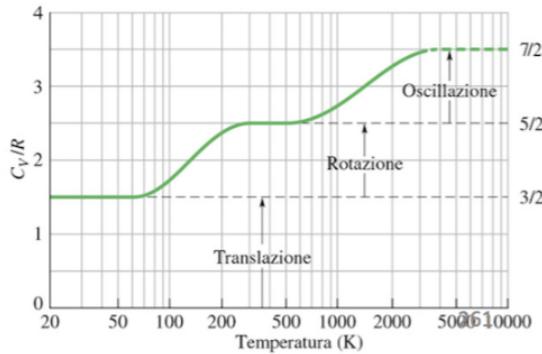


Figura 16: Calore specifico molare dell'idrogeno gassoso in funzione della temperatura.

meno la validità dell'equipartizione dell'energia è il fatto che l'energia è quantizzata e parte dell'energia comincia a venir assorbita ed emessa nelle transizioni tra i livelli energetici delle molecole (la meccanica quantistica è in grado di spiegare il comportamento osservato).

Esempio

La massa molare del rame vale $M = 63.5 \text{ g/mol}$. Calcolare il calore specifico molare del rame usando la legge di Dulong-Petit.

$$c_m = 3R$$

$$C_{Cu} = \frac{c_m}{M} = \frac{3R}{M} = \frac{3 \times 8.31 \text{ J/mol K}}{63.5 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}} \simeq 392 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$$

13.4 Velocità quadratica media

Si è visto che:

$$v_{qm} = \sqrt{\bar{v^2}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}.$$

Per un gas monoatomico, $\bar{K} = 3/2k_B T$ ed è tutta energia cinetica traslazionale, associata ai corrispondenti 3 gradi di libertà. Questo termine traslazionale vale per ogni gas, con la differenza che per gas non monoatomici l'energia cinetica totale media avrà anche altri termini rotazionali.

$$\bar{K}_{trasl.} = \frac{3}{2}k_B T = \frac{1}{2}m\bar{v^2} \Rightarrow \bar{v^2} = \frac{3k_B T}{m}$$

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}$$

(36)

dove $M = m \cdot N_A$ è la massa molare di un dato gas.

Esempio

Calcolare la v_{qm} della molecola di H_2 a $T = 0^\circ\text{C}$ e 1 atm supponendo che sia un gas perfetto e che in tali condizioni si $\rho = 9 \times 10^{-2} \text{ kg/m}^3$.

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}} = \sqrt{\frac{3 \times 1.013 \times 10^5}{9 \times 10^{-2}}} \simeq 1840 \text{ m/s}$$

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 273}{2 \times 10^{-3}}} \simeq 1840 \text{ m/s}$$

13.5 Velocità del suono

Nel caso di onde longitudinali che si propagano all'interno dei solidi, avevamo ricavato la velocità di propagazione $v = \frac{Y}{\rho}$, dove Y è il modulo di Young. Nel caso di onde sonore, ovvero onde che propagano in un gas, quale ad es. l'aria, la perturbazione del mezzo è una compressione e rarefazione dello stesso. Richiamando il concetto di elasticità di volume, analogamente al modulo di Young avevamo introdotto il modulo di compressione K :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{K} \frac{F}{S} \rightarrow K = \frac{V}{\Delta V} \frac{F}{S}$$

Nel caso di un gas, il termine F/S è la variazione di pressione Δp indotta dalla perturbazione. Chiamando B il modulo di compressibilità, si ha:

$$B = -V \frac{\Delta p}{\Delta V} = -V \frac{dp}{dV}$$

dove il segno negativo tiene conto che un aumento di pressione ($\Delta p > 0$) causa una riduzione del volume. Nel caso di onde sonore, le variazioni di pressione avvengono così rapidamente che non vi è un apprezzabile scambio di calore e quindi sono trasformazioni adiabatiche. Trattando come adiabatiche reversibili ($pV^\gamma = \text{cost.}$)

$$p = cV^{-\gamma} \Rightarrow V \frac{dp}{dV} = B_{ad} = V(-\gamma)cV^{-\gamma-1} = -\gamma p$$

Analogamente al caso $v = \frac{Y}{\rho}$ per le onde longitudinali nei solidi, per le onde sonore si ha:

$$v = \sqrt{\frac{B_{ad}}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}}$$

(37)

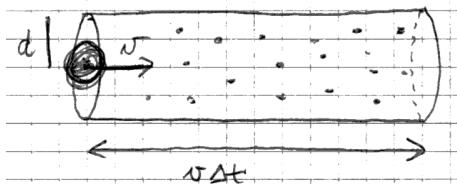
dove $B_{ad} = \gamma p$ è il modulo di compressibilità adiabatico. Nel caso dell'aria (biatomico $\gamma = 7/5$)

$$v_s = \sqrt{\frac{7}{5} \frac{1.013 \times 10^5}{1.22}} = 341 \text{ m/s.}$$

Come si vede, v_s è confrontabile con v_{qm} delle singole molecole. La cosa non deve stupire dal momento che il suono si propaga proprio attraverso il moto delle molecole a livello microscopico.

13.6 Cammino libero medio

Nonostante la velocità quadratica media sia tipicamente dell'ordine di centinaia di m/s, impieghiamo un certo tempo nell'avvertire, ad esempio, il profumo di una sostanza che si espande nell'aria all'interno di una stanza. La ragione è che le molecole urtano continuamente le une contro le altre e il loro percorso è fatto a zig-zag. Si definisce **libero cammino medio** la distanza media percorsa da una molecola tra un urto ed il successivo. Due molecole uguali di raggio r urteranno tra loro se la distanza minima tra i due centri vale $2r$ o minore di $2r$. Sia $d = 2r$. Supponiamo di avere un'unica molecola in moto e tutte le altre ferme.



In un intervallo di tempo Δt la molecola in moto si sposterà di un tratto $v\Delta t$, e durante questo periodo urterà qualsiasi altra molecola contenuta nel cilindro di base πd^2 e altezza $v\Delta t$. Detto n il numero di molecole per unità di volume, il numero di urti che avremo sarà $(\pi d^2 v t) \cdot n$. Quindi,

il libero cammino medio λ sarà

$$\lambda = \frac{\text{strada totale}}{\text{numero urti}} = \frac{vt}{\pi d^2 v t n} = \frac{1}{\pi d^2 n} \quad (38)$$

In realtà anche le altre molecole si muovono, per cui il numero di urti va valutato con la velocità relativa media, che dà luogo ad un fattore $\sqrt{2}$ in più, per cui:

$$\lambda = \frac{1}{\pi \sqrt{2} n d^2}$$

(39)

e la frequenza degli urti data da $f = v_{qm}/\lambda$.

Esempio

Del monossido di carbonio (CO) si diffonde nell'aria di una stanza. Sapendo che la massa molare vale $M = 28.0 \text{ g/mol}$, assumendo $T = 300 \text{ K}$ e pressione pari a 1 atm, e

assumendo che molecole di CO e di aria abbiano diametro 3.75×10^{-10} m, si calcoli il libero cammino medio e la frequenza degli urti di una molecola di CO.

$$n = \frac{n_{moli} N_A}{V} = \frac{n_{moli} N_A}{n_{moli} RT} p = \frac{p}{k_B T} = \frac{1.013 \times 10^5}{1.38 \times 10^{-23} \cdot 300} \simeq 2.45 \times 10^{25} \text{ mol/m}^3$$

$$\lambda = \frac{1}{\pi \sqrt{2} n d^2} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi (2.45 \times 10^{25}) 3.75^2 \times 10^{-20}} \simeq 6.53 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$f = \frac{v_{qm}}{\lambda} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \frac{1}{\lambda} \simeq \frac{517 \text{ m/s}}{6.53 \times 10^{-8} \text{ m}} \simeq 8 \times 10^9 \text{ urti/s}$$

13.7 Distribuzione delle velocità

Le velocità delle singole molecole non sono tutte uguali, ma vi è una certa distribuzione, che viene descritta da una funzione matematica **Distribuzione delle velocità di Maxwell-Boltzmann**:

$$f(v) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (40)$$

che descrive la frazione di molecole con una data velocità (figura 17). In particolare, se N

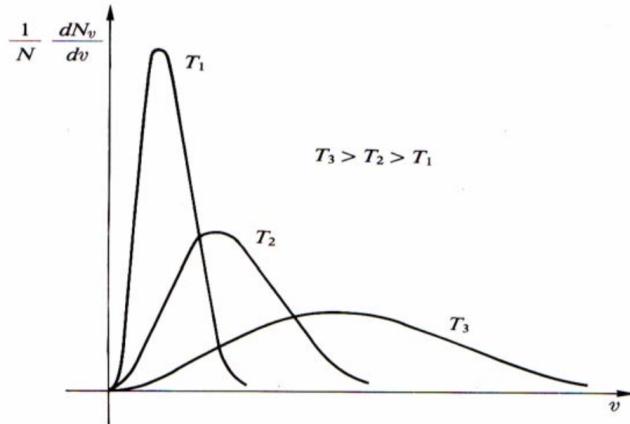


Figura 17: Distribuzione di Maxwell-Boltzmann delle velocità molecolari.

è il numero totale, allora

$$dN = N \cdot f(v) dv$$

è il numero di molecole aventi velocità il cui modulo è compreso fra v e $v + dv$.

N.B.: dato che $\int_0^\infty dN = N$, allora

$$\int_0^\infty f(v) dv = 1.$$

La velocità più probabile è

$$v_{max} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

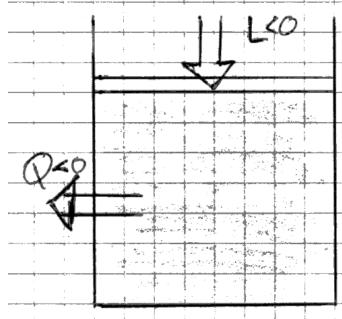
$$\sqrt{\bar{v^2}} = v_{qm} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

14 Gas reali

La maggior parte dei gas reali si comporta come un gas perfetto per valori di pressione normali; tale comportamento però comincia a venire meno allorquando la pressione comincia ad aumentare fino a certi valori o fino a quando la temperatura diviene sufficientemente bassa. In entrambi i casi il risultato è legato alla densità del gas che aumenta in modo tale che le molecole, mediamente più vicine, cominciano a risentire delle interazioni mutue. Infatti:

$$pV = nRT \rightarrow \rho \propto \frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$$

→ alta pressione e/o bassa temperatura ⇒ alta densità.



Per studiare come un gas reale si discosta da caso di gas perfetto, prendiamo un contenitore con un pistone mobile e per vari valori di temperatura realizziamo in ciascun caso delle compressioni isoterme reversibili.

1. Partendo da curve isoterme con T sufficientemente alte, la curva nel piano pV assomiglia a quella di un gas perfetto, anche se non esattamente;
2. Scendendo con T , la curva isoterma corrispondente comincia a presentare un flesso ma sempre con pendenza negativa. A basse pressioni (o grandi volumi) si comporta sempre come un'iperbole, mentre a volumi piccoli la pressione cresce rapidamente

e ha un asintoto verticale che, a differenza dei gas perfetti, non coincide con il valore $V = 0$

3. Scendendo ancora con T s'incontra un'isoterma speciale con il flesso a tangente orizzontale. Tale isoterma è detta **isoterma critica** e il punto di flesso è detto **punto critico**. Le sue coordinate prendono il nome di **temperatura critica**, **pressione critica**, **volume molare critico**. Nel piano pV tale punto è indicato con C .
4. Scendendo sotto la temperatura critica ($T < T_c$), il comportamento cambia al diminuire del volume: nel tratto $G - G_s$ si comporta come un gas perfetto. Nel punto G_s il vapore inizia a condensarsi, ovvero la pressione rimane costante (e prende il nome di **tensione di vapore saturo**) mentre parte del vapore cambia fase in liquido. In questo caso occorre sottrarre calore al sistema oltre a quello equivalente al lavoro per compiere tale transizione di fase a seconda del valore del calore latente di evaporazione. Al termine di questa condensazione nel punto L_s tutto il vapore è stato trasformato in liquido. A questo punto per comprimere anche di poco il liquido occorre incrementare molto la pressione. Questo fino al punto G_L , dove il liquido ha raggiunto il volume proprio ed inizia un'altro cambiamento di fase, da liquida a solida: p rimane pressoché costante per un breve tratto (perché non c'è una gran differenza tra densità dello stato liquido e solido). Nel punto G'_s tutto il liquido si è solidificato: anche in questo tratto $G_L - G'_s$ (solidificazione) è necessario sottrarre calore al sistema (calore latente di fusione).
5. Scendendo ancora s'incontra l'isoterma corrispondente al punto triplo (in verde in figura 18): quando il vapore comincia a condensare è in equilibrio sia con la fase liquida che solida. Scendendo ancora in T il vapore passa direttamente allo stato solido senza attraversare la fase liquida. Nel caso di trasformazioni nella direzione opposta si parla di **sublimazione** (transizione solido \rightarrow vapore).

Un modo complementare di descrivere le transizioni di fase di una data sostanza è il **diagramma delle fasi** (pT) mostrato in figura 19. Per ogni punto nel diagramma delle fasi può esistere un'unica fase, tranne che nei punti sulle linee di confine in cui avviene la transizione. N.B.: se $T > T_c$ non si hanno mai transizioni di fase e quindi il gas si comporta sempre come tale. Diversamente, se $T < T_c$ a volumi sufficientemente grandi, ovvero pressioni sufficientemente basse, il gas è in forma di vapore.

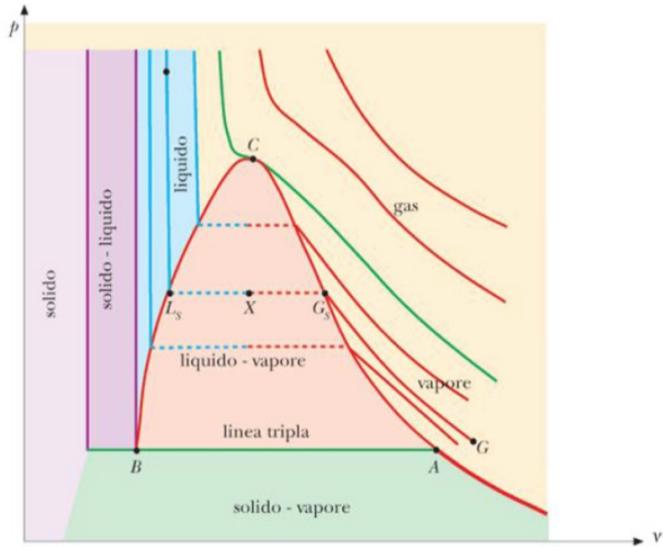
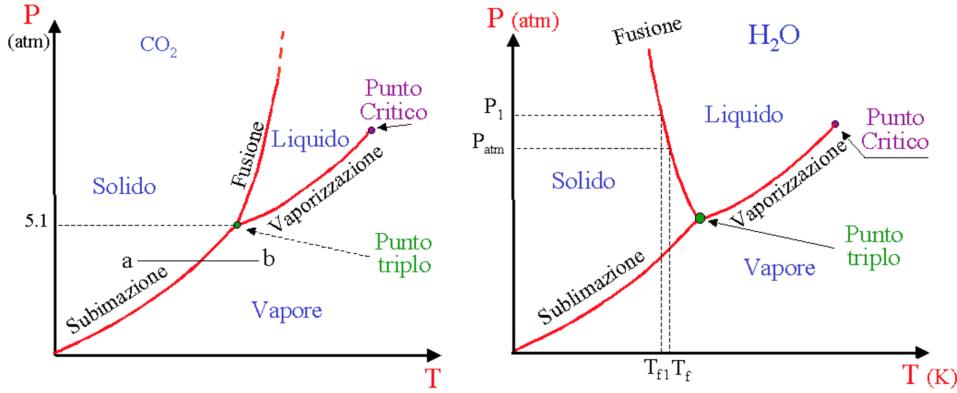


Figura 18: Varie fasi e regimi di un gas reale nel piano pV

Il comportamento dei gas reali in un ampio intervallo di calori di pressione è descritto dalla legge empirica di **Van der Waals**:

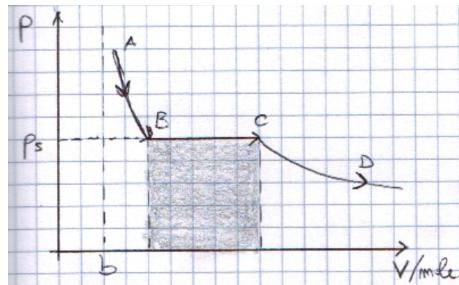
$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - bn) = nRT \quad (41)$$

dove a e b sono parametri caratteristici di ciascun gas. Il termine di pressione additivo $\frac{an^2}{V^2}$ tiene conto delle forze intramolecolari che si fanno sentire tanto più quanto minore è il volume (ovvero maggiore densità). Il termine correttivo di volume bn tiene conto del fatto che il volume disponibile al moto delle molecole è il volume totale V tolto del volume proprio delle molecole stesse. Il termine $(V - bn)$ è detto **covolume**.

Figura 19: Diagramma pT per CO_2 (sinistra) ed H_2O (destra)

Esempio

Calcolare la variazione di energia interna per la trasformazione da liquido a vapore per l'acqua se $T = \text{costante}$.



Nel tratto A l'acqua è tutta nella fase liquida. La trasformazione da liquido a vapore avviene nel tratto BC, quando la pressione è costante ed egualia il valore di tensione di vapor saturo per quella data temperatura. Dal primo principio: $\Delta U = U(C) - U(B) = Q - \mathcal{L}_{BC}$;

$$\mathcal{L}_{BC} = \int_B^C pdV = p_s(V_C - V_B),$$

con p_s pressione di vapor saturo a quella T .

$$Q = Q_{ev} = m\lambda_{ev},$$

dove $\lambda_{ev} = 540 \text{ cal/g}$ è il calore latente di evaporazione dell'acqua ed m la massa totale di acqua iniziale. Quindi:

$$\Delta U = m\lambda_{ev} - p_s(V_C - V_B) \quad (V_B \ll V_C) \quad (42)$$

Se fosse stato un gas ideale, lungo un'isoterma ($T = \text{costante}$) è sempre $\Delta U = 0$.

15 Secondo principio della termodinamica

Introduzione

Abbiamo visto come il primo principio asserisce ed estende la conservazione dell'energia includendo una nuova forma di scambio di energia quale il calore e la sua equivalenza al lavoro meccanico in termini di bilancio energetico. D'altronde, in natura molti processi che sarebbero pur compatibili con il primo principio di fatto non sono mai stati osservati: consideriamo tre esempi.

1. Un corpo che scende lungo un piano inclinato con attrito trasforma parte dell'energia meccanica in calore che va ad incrementare la temperatura ovvero l'energia interna, in modo tale che l'energia complessiva è costante. Non si è mai visto il processo contrario: il corpo non può da solo raffreddarsi convertendo questo calore in energia meccanica permettendogli di risalire lungo il piano.
2. Durante un'espansione libera di un gas che inizialmente occupa solo uno di due comparti, abbiamo già visto che $\Delta U = 0$ ($Q = \mathcal{L} = 0$). Non si è mai visto il contrario: ovvero non si è mai visto che il gas spontaneamente passi dall'occupare entrambi i comparti al concentrarsi tutto in uno soltanto!.
3. Due corpi inizialmente a temperature diverse, posti a contatto, scambiano calore finché non raggiungono una temperatura in comune. Ma il contrario non è mai stato osservato avvenire spontaneamente, ovvero senza che nessuno intervenga dall'esterno a perturbare il sistema dei due corpi.

Se ne conclude che in natura vi è una qualche **asimmetria** nei processi che regolano lo scambio di lavoro e di calore, che fa sì che molti processi che pur non violerebbero la conservazione dell'energia stabilita nel primo principio, di fatto non possono avvenire. Esistono due enunciati equivalenti che stabiliscono questa asimmetria che riguardano il **secondo principio della termodinamica**

15.1 Enunciato di Kelvin-Plank

Non è possibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui UNICO risultato sia quello di assorbire calore da una sola sorgente e di trasformarlo integralmente in lavoro.

Un esempio che sembrerebbe contraddirre tale enunciato è un gas che si espande lungo una trasformazione isoterma reversibile (figura 20): Per una trasformazione isoterma

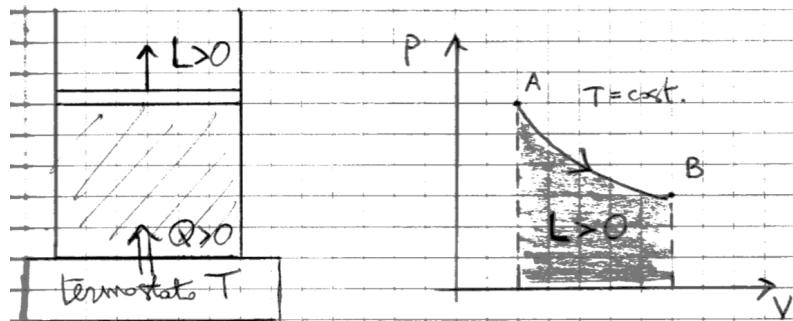


Figura 20

$$\mathcal{L} = \int_A^B pdV = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$Q = \mathcal{L} > 0$$

Questo esempio, in realtà, non contraddice l'enunciato di K-P in quanto la conversione integrale di calore in lavoro non è l'unico risultato: il sistema, infatti, al termine della trasformazione si trova in uno stato B, diverso da quello iniziale A. Se volessimo riutilizzare il sistema per convertire altro calore in lavoro, dovremmo riportarci nelle condizioni iniziali e per fare questo bisogna consumare lavoro per comprimere il pistone. Il lavoro totale sarebbe nullo: $\mathcal{L} = Q = 0$ (per ciclo reversibile).

Quindi, l'enunciato di K-P esclude che in un ciclo realizzato con una sola sorgente termica tutto il calore assorbito venga convertito in lavoro $\mathcal{L} > 0$. Da quest'enunciato segue che in una trasformazione ciclica realizzata con una unica sorgente, detta trasformazione ciclica monoterma, deve risultare $Q = \mathcal{L} \leq 0$. Questa diseguaglianza esprime l'impossibilità di ricavare lavoro da un sistema in una trasformazione ciclica con una sola sorgente.

15.1.1 Macchina termica

Una macchina termica è un dispositivo che opera ciclicamente e che trasforma calore in lavoro

Per il semplice fatto di operare trasformazioni cicliche, su un dato ciclo è sempre $\Delta U = 0$, ovvero $Q = \mathcal{L}$. Il secondo principio nell'enunciato di K-P è quindi enunciabile come nell'impossibilità che esista una macchina termica che operi con una sola sorgente.

Il dispositivo più semplice di macchina termica è quello di una macchina che opera tra due sorgenti con temperature T_1 e T_2 ($T_1 > T_2$) (vedi figura 21).

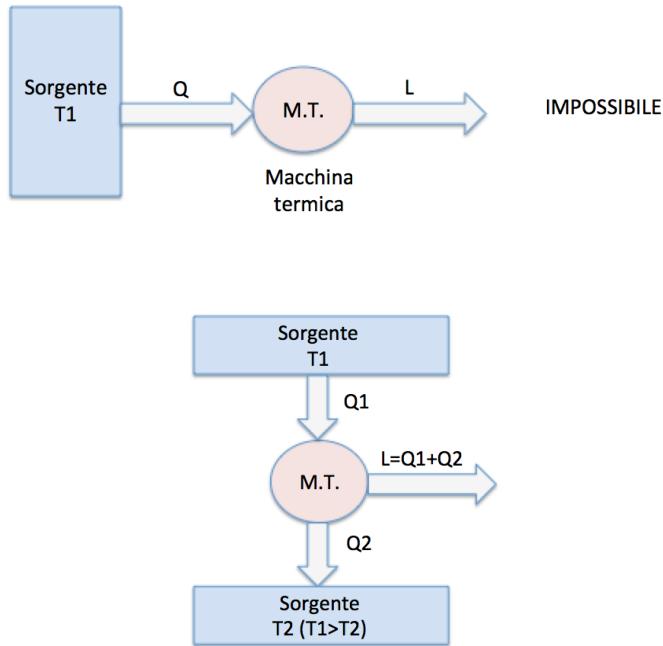


Figura 21: Macchina termica tra due sorgenti con temperatura $T_1 > T_2$

In ciascun ciclo ($\Delta U = 0$): $\mathcal{L}_T = Q = Q_1 + Q_2$. Il calore Q_1 è ceduto dalla sorgente calda alla macchina $\Rightarrow Q_1 > 0$ (calore assorbito dalla macchina termica). Il calore Q_2 è ceduto dalla macchina termica alla sorgente fredda $\Rightarrow Q_2 < 0$.

$$\mathcal{L}_T = Q_1 + Q_2 = |Q_1| - |Q_2| = |Q_c| - |Q_f|,$$

dove abbiamo usato la notazione $Q_1 = Q_c$ (sorgente calda) e $Q_2 = Q_f$ (sorgente fredda). Si noti che Q_2 è necessariamente < 0 : se fosse positivo, potremmo mettere a contatto termico le due sorgenti e aspettare fino a quando la sorgente non abbia ricevuto dalla sorgente calda una quantità di calore pari a Q_f : In tal caso avremmo realizzato una macchina termica che trasforma tutto il calore ricevuto da quella calda (la sorgente fredda farebbe solo da tramite) in lavoro quindi operativamente a un'unica sorgente, in palese violazione dell'enunciato di K-P.

15.1.2 Rendimento di una macchina termica

Si definisce rendimento di una macchina termica il rapporto seguente:

$$\eta := \frac{\mathcal{L}_T}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \left| \frac{Q_f}{Q_c} \right| \quad (43)$$

Il secondo principio (K-P) stabilisce che non può essere $Q_f = 0$, per cui il rendimento è minore di 1:

$$\eta < 1$$

Osservazione: il caso $\eta = 1$ sarebbe possibile stando solo al primo principio della termodinamica, ma il secondo principio lo vieta.

15.2 Enunciato di Clausius

Non è possibile realizzare una trasformazione termodinamica il cui UNICO risultato sia quello di trasferire calore da un corpo freddo a uno caldo.

Per illustrare le implicazioni del secondo principio nell'enunciazione di Clausius, introduciamo il concetto di macchina frigorifera.

15.2.1 Macchina frigorifera (o pompa di calore)

Una macchina frigorifera è un dispositivo che opera ciclicamente e che trasferisce calore da una sorgente fredda ad una calda.

L'enunciato di Clausius pertanto dice che una macchina frigorifera come quella illustrata in figura 22 non può esistere:

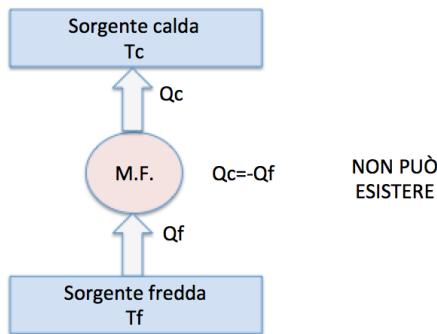


Figura 22: Esempio di macchina frigorifera che viola l'enunciato di Clausius.

L'esperienza mostra che per funzionare una macchina frigorifera deve necessariamente fruire di un lavoro esterno, ovvero esercitato dall'ambiente sulla macchina. In una macchina frigorifera, $Q_f > 0$ e $Q_c < 0$ e per il fatto di essere ciclica, $\Delta U = 0$, ovvero:

$$\mathcal{L}_F = Q_c + Q_f < 0$$

con \mathcal{L}_F lavoro compiuto dall'ambiente.

$$-\mathcal{L}_F = -Q_c - Q_f > 0$$

$$|\mathcal{L}_F| = |Q_c| - |Q_f| \quad |Q_c| = |\mathcal{L}_F| + |Q_f|$$

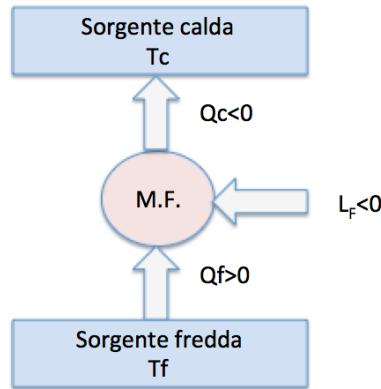


Figura 23: Esempio di macchina frigorifera.

15.2.2 COP di una macchina frigorifera

Si dice **coefficiente di prestazione o COP** (dall'inglese coefficient of performance) come il seguente rapporto:

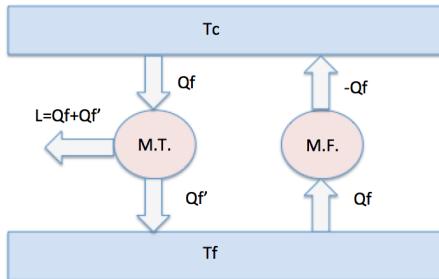
$$\text{COP} := \frac{|Q_f|}{|\mathcal{L}_F|} = \frac{|Q_f|}{|Q_c| - |Q_f|} \quad (44)$$

A differenza del rendimento di una macchina termica, il COP di una pompa di calore è generalmente > 1 e non limitato superiormente, anche se chiaramente il caso limite $|Q_c| = |Q_f|$ violerebbe il secondo principio (enunciato di Clausius) e quindi non è possibile.

15.3 Equivalenza dei due enunciati

Dimostriamo come i due enunciati del secondo principio siano perfettamente equivalenti. A tal fine, assumiamo per assurdo la violazione di uno e vediamo come ciò comporti la violazione dell'altro.

Enunciato K-P \Rightarrow Enunciato C

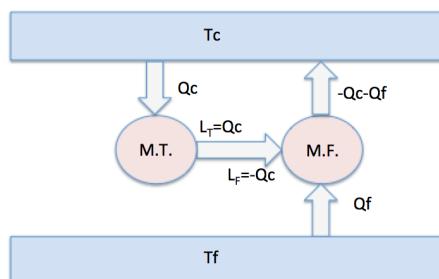


china termica che assorbe la stessa quantità di calore Q_f e ne cede una Q'_f alla sorgente fredda, producendo un lavoro

$$L = Q_f + Q'_f = |Q_f| - |Q'_f| > 0$$

Il bilancio finale è il seguente: considerando l'unione delle due macchine come un unico dispositivo, questo ha assorbito da un'unica sorgente (fredda) una quantità di calore netta $Q_f - |Q'_f| > 0$ e l'ha trasformata integralmente in lavoro (la sorgente calda ha fatto solo da tramite, essendo nullo il suo bilancio). Questo violerebbe l'enunciato di K-P. Si conclude che non C \Rightarrow non K-P, ovvero K-P \Rightarrow C.

Enunciato C \Rightarrow Enunciato K-P



frigorifera operante fra le stesse sorgenti, calore Q_f da quella fredda: $L_f = -L_T = -Q_c$. Il calore ceduto infine alla sorgente calda è $-Q_c - Q_f$. Il bilancio finale netto è il seguente: l'unione delle due macchine ha assorbito Q_f dalla sorgente fredda e l'ha trasferito alla sorgente calda senza fare null'altro (il termine $|Q_c|$ è stato prima assorbito e poi ceduto alla sorgente calda er cui al netto lo scambio di questa quantità di calore è equivalente a zero). Questo significherebbe una violazione dell'enunciato di C, e quindi dimostra: non K-P \Rightarrow non C (C \Rightarrow K-P).

Per dimostrare K-P \Rightarrow C, dimostriamo che la violazione di C implica la violazione di K-P. Assumendo quindi che si possa fare una macchina frigorifera il cui unico risultato sia di trasferire calore Q_f dalla sorgente fredda a quella calda: $Q_c = -Q_f$. Usiamo poi le stesse due sorgenti con una mac-

Anche in questo caso procediamo per assurdo, ovvero dimostriamo che violando (K-P) \Rightarrow violiamo C (non K-P \Rightarrow non C). Non essendo valido K-P, prendiamo una macchina termica che assorbe Q_c dalla sorgente calda e lo trasforma tutto in lavoro: $L_T = Q_c$. Usiamo tutto questo lavoro per estrarre, attraverso una macchina

Una terza formulazione del secondo principio, equivalente a quella di ciascuno dei due enunciati, verrà data a proposito dell'entropia che verrà definita più avanti.

16 Ciclo di Carnot

Tra tutte le macchine termiche reversibili operanti tra due sorgenti a temperature T_c e T_f , la **macchina di Carnot**, è la più semplice possibile. Il fluido in questione è un gas perfetto. Per operare ciclicamente fra due sorgenti in modo reversibile, gli unici due modi sono (1) attraverso isoterme (2) adiabatiche, rispettivamente mettendo in contatto termico o isolando il sistema del gas perfetto da ciascuna sorgente. Il cosiddetto **ciclo di Carnot** consiste di trasformazioni isoterme e adiabatiche:

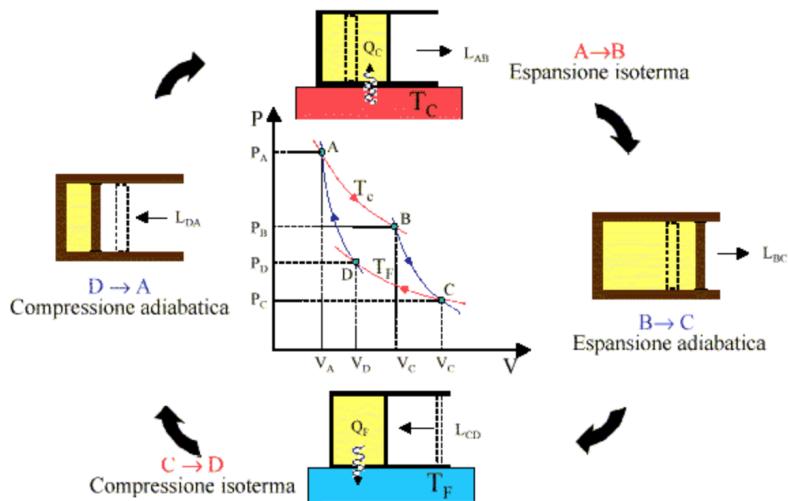


Figura 24: Ciclo di Carnot: $A \rightarrow B$ isoterma a $T = T_c$, $B \rightarrow C$ adiabatica, $C \rightarrow D$ isoterma a $T = T_f$, $D \rightarrow A$ adiabatica.

Essendo una trasformazione ciclica : $\Delta U = 0 \Rightarrow Q = \mathcal{L}$, con $\mathcal{L} > 0$ (area interna).
I calori scambiati:

$$Q = Q_{AB} + Q_{CD} > 0$$

$$Q = |Q_{AB}| - |Q_{CD}| = \mathcal{L} = |Q_c| - |Q_f|$$

dove abbiamo chiamato $Q_c = Q_{AB}$ il calore scambiato con la sorgente calda e $Q_f = Q_{CD}$ il calore scambiato con la sorgente fredda. Possiamo calcolare direttamente questi calori:

$$\begin{aligned} Q_C &= \mathcal{L}_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} pdV = nRT_c \ln \frac{V_B}{V_A} \\ Q_f &= \mathcal{L}_{CD} = \int_{V_C}^{V_D} pdV = nRT_f \ln \frac{V_D}{V_C} = -nRT_f \ln \frac{V_C}{V_D} \\ |Q_c| &= Q_c = nRT_c \ln \frac{V_B}{V_A} \\ |Q_f| &= -Q_f = nRT_f \ln \frac{V_C}{V_D} \end{aligned}$$

Calcoliamo il rendimento:

$$\eta = \frac{\mathcal{L}}{|Q_c|} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|} = 1 - \frac{T_f \ln(V_C/V_D)}{T_c \ln(V_B/V_A)}. \quad (45)$$

Applichiamo ora la proprietà di un'adiabatica reversibile: $TV^{\gamma-1} = \text{cost.}$:

$$\begin{aligned} \text{adiabatica B} \rightarrow \text{C} : T_c V_B^{\gamma-1} &= T_f V_C^{\gamma-1} \Rightarrow V_C = V_B \left(\frac{T_c}{T_f} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \\ \text{adiabatica D} \rightarrow \text{A} : T_f V_D^{\gamma-1} &= T_c V_A^{\gamma-1} \Rightarrow V_D = V_A \left(\frac{T_c}{T_f} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \end{aligned}$$

Il rendimento della macchina di Carnot è:

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad (46)$$

e dove quindi vale:

$$\frac{|Q_f|}{|Q_c|} = \frac{T_f}{T_c}.$$

Facendo operare la macchina di Carnot nel verso contrario (antiorario), si ottiene una macchina frigorifera, essendo che tutte le quantità invertono il segno: $\mathcal{L} < 0$; $|Q_c| = -Q_c$; $|Q_f| = Q_f$; $\mathcal{L} = Q_c + Q_f = -|Q_c| + |Q_f|$. Il COP vale:

$$\text{COP} = \frac{|Q_f|}{|\mathcal{L}|} = \frac{|Q_f|}{|Q_c| - |Q_f|} = \frac{1}{-1 + |Q_c/Q_f|} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

Quindi, per un macchina frigorifera di Carnot il COP vale:

$$\text{COP} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \quad (47)$$

e si parla di ciclo frigorifero di Carnot.

17 Teorema di Carnot

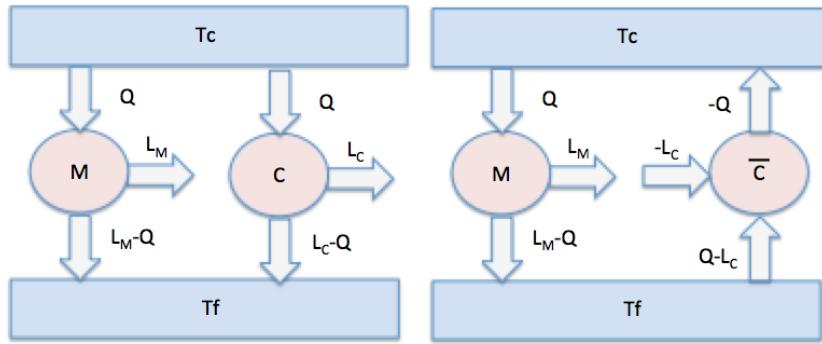
Il teorema di Carnot, che dimostriamo di seguito, stabilisce e afferma il seguente risultato:

Il rendimento di una generica macchina termica è minore o uguale a quello di una macchina di Carnot operante tra sorgenti con analoghe temperature. Il caso di uguaglianza vale se la macchina è reversibile.

Espresso matematicamente, il teorema di Carnot afferma la seguente diseguaglianza:

$$1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|} \leq 1 - \frac{T_f}{T_c}. \quad (48)$$

Dimostrazione



Consideriamo due macchine termiche, una di Carnot (C) ed una generica M , che operano tra le stesse sorgenti. Supponiamo che in un ciclo le due macchine scambino la stessa quantità di calore Q con la sorgente calda. Siano \mathcal{L}_M e \mathcal{L}_C i lavori compiuti dalle macchine M e C . Poiché C è una macchina reversibile, è possibile trasformarla in una macchina frigorifera semplicemente invertendo e cambiando di segno i corrispondenti calori e lavoro. Chiamiamo \bar{C} la macchina di Carnot in modalità frigorifera.

L'unione della macchina $M + \bar{C}$ complessivamente produce un lavoro $(\mathcal{L}_M - \mathcal{L}_C)$ senza scambiare al netto alcun calore con la sorgente calda ma avendo assorbito la stessa quantità di calore $\mathcal{L}_M - Q + Q - \mathcal{L}_C = \mathcal{L}_M - \mathcal{L}_C$ dalla sorgente fredda. Affinché ciò non violi il secondo principio nell'enunciato di K-P, deve essere

$$\mathcal{L}_M - \mathcal{L}_C \leq 0 \Rightarrow \mathcal{L}_M \leq \mathcal{L}_C.$$

Dalla definizione di rendimento:

$$\eta_M = \frac{\mathcal{L}_M}{Q}; \quad \eta_C = \frac{\mathcal{L}_C}{Q} \quad \Rightarrow \quad \eta_M \leq \eta_C$$

Dal ciclo di Carnot sappiamo già che vale $\eta_C = 1 - \frac{T_f}{T_c}$ da cui segue il teorema di Carnot.

Nel caso in cui entrambe le macchine siano reversibili, posiamo ripetere la stessa dimostrazione stavolta invertendo la macchina M (in virtù della sua reversibilità) e in modo del tutto analogo e speculare arriviamo alla conclusione:

$$\eta_M \geq \eta_C,$$

che combinata con $\eta_M \leq \eta_C \Rightarrow \eta_M = \eta_C$ (quando entrambe le macchine sono reversibili). Ovvero tutte le macchine termiche reversibili hanno lo stesso rendimento, il quale è uguale a quello di una macchina di Carnot:

$$\eta_{rev} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad (49)$$

che è il rendimento di una macchina termica reversibile operante tra due sorgenti a T_f e T_c .

Se invece di due macchine termiche si hanno due macchine frigorifere, di cui una reversibile, per un ragionamento analogo a quello fatto sopra si conclude che:

$$COP \leq COP_{rev} = \frac{T_f}{T_c - T_f}, \quad (50)$$

ovvero

$$\frac{|Q_f|}{|Q_c| - |Q_f|} \leq \frac{T_f}{T_c - T_f}. \quad (51)$$

17.1 Temperatura termodinamica assoluta

Si è già visto come è possibile definire una scala di temperatura coincidente con quella di un termometro a gas perfetto senza le limitazioni legate al comportamento di un gas reale. Tale scala di temperatura assoluta può essere definita utilizzando le proprietà di una macchina di Carnot, in base ai calori che questa scambia in un ciclo con le sorgenti:

$$\begin{aligned} \frac{|Q_f|}{|Q_c|} &= \frac{T_f}{T_c} && \text{macchina reversibile} \\ T_x &= \frac{|Q_x|}{|Q_3|} T_3 = 273.16 \frac{|Q_x|}{|Q_3|} \quad K, \end{aligned} \quad (52)$$

dove una delle due sorgenti è ad esempio un sistema al punto triplo dell'acqua, mentre l'altra sorgente è il sistema di cui si vuole misurare la temperatura incognita. Alla luce di questa ridefinizione della temperatura assoluta, è interessante notare come lo zero

assoluto è la temperatura di una sorgente a cui una macchina reversibile non cederebbe calore! (L. Kelvin).

Il fatto che sperimentalmente non sia possibile raggiungere lo zero assoluto attraverso un numero finito di trasformazioni è l'enunciato del cosiddetto TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA.

18 Rendimento delle macchine termiche reali

Abbiamo visto che qualunque macchina termica (o motore) ha un rendimento che non può superare quello di una macchina di Carnot (o equivalentemente di una qualsiasi macchina reversibile):

$$\eta \leq 1 - \frac{T_f}{T_c} = 1 - \frac{|Q_f|}{|Q_c|} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c},$$

essendo $Q_f = -|Q_f|$. Quindi:

$$\frac{Q_f}{Q_c} \leq -\frac{T_f}{T_c} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0, \quad (53)$$

dove l'uguaglianza vale solo per macchine termiche reversibili. La stessa relazione vale anche per macchine frigorifere:

$$\frac{Q_f}{|Q_c| - |Q_f|} \leq -\frac{T_f}{T_c - T_f} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_f}{-Q_c - Q_f} \leq -\frac{T_f}{T_c - T_f},$$

essendo $Q_c = -|Q_c|$ e $Q_f = |Q_f|$.

$$-\frac{Q_c}{Q_f} - 1 \geq \frac{T_c}{T_f} - 1 \quad \Rightarrow \quad -\frac{Q_c}{T_c} \geq \frac{Q_f}{T_f},$$

ovvero la stessa relazione in (53).

Come si vede per un motore reversibile, non potendo essere $T_f = 0$ K, il rendimento non può mai essere 100%, nemmeno per un motore ideale. Fissato T_f , il rendimento aumenta al crescere di T_c . Nel caso reale, la sorgente fredda è tipicamente l'ambiente, ovvero $T_f \simeq 300$ K. Tenendo conto che T_c non può assumere valori troppo elevati, ovvero confrontabili con le temperature di fusione del contenitore, unitamente al fatto che ogni motore reale è in qualche modo irreversibile, di fatto valori tipici per i rendimenti sono nell'intervallo 25% – 40%.

I motori delle auto (benzina → vedi ciclo Otto sec. 18.1.1; gasolio → veci ciclo Diesel sec. 18.1.2) sono motori a **combustione interna**, ovvero il combustibile è la stessa sorgente calda che si trova all'interno del cilindro e che rappresenta il fluido stesso che compie il

lavoro di espansione sul pistone. Nel caso di combustione interna, la temperatura T_c può essere relativamente alta ($\sim 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$), non essendo a contatto con altre parti del motore che verrebbero altrimenti danneggiate. Il rendimento di tali motori in ogni caso non supera $\sim 1/3$ del rendimento di un motore ideale operante alle stesse temperature.

Nel caso di motori a **combustione esterna** il combustibile viene usato per riscaldare il fluido termodinamico, il quale verrà poi utilizzato per compiere un lavoro meccanico: un esempio di tali motori è quello a vapore, in cui il fluido (l'acqua) viene riscaldata tramite uno scambiatore di calore e trasformata in calore il quale poi compie lavoro (ad es. azionando delle turbine), al termine del quale il vapore cede calore ad una sorgente fredda condensandosi. Nel caso di combustione esterna, la sorgente calda ha temperature tipicamente inferiori ($\sim 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$) rispetto al caso di combustione interna.

18.1 Esempi di cicli noti

Presentiamo una brevissima rassegna di cicli termodinamici notevoli impiegati in vari motori.

18.1.1 Ciclo di Otto (Motore a scoppio)

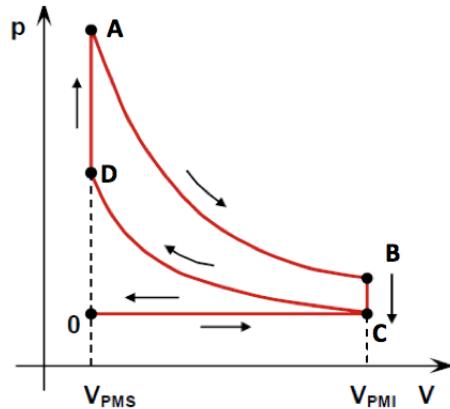


Figura 25: Ciclo ideale di Otto. CD compressione adiabatica, DA combustione (introduzione di calore) a volume costante, AB espansione adiabatica, BC raffreddamento a volume costante, 0-C-0 ciclo di lavaggio.

Il ciclo Otto (N. Otto, 1876) illustrato in figura 25, nel quale è schematizzato il funzionamento del motore a scoppio, consta di **due adiabatiche e due isocore, tutte reversibili**.

Il fluido di aria-benzina è approssimabile come un gas perfetto biatomico. In un ciclo:

$$\mathcal{L} = Q = Q_{DA} + Q_{BC} = ncv(T_A - T_D) + ncv(T_C - T_B)$$

Il rendimento, per definizione, vale

$$\eta = \frac{\mathcal{L}}{Q_{DA}} = 1 + \frac{Q_{BC}}{A_{DA}} = 1 - \frac{T_B - T_C}{T_A - T_D}.$$

Indicando con $V_1 = V_A = V_D$ il volume minimo e con $V_2 = V_B = V_C$ quello massimo, dalle proprietà delle adiabatiche reversibili si ricava:

$$T_A V_1^{\gamma-1} = T_B V_2^{\gamma-1}; \quad T_D V_1^{\gamma-1} = T_C V_2^{\gamma-1},$$

da cui segue

$$\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_B}{T_A} = \frac{T_C}{T_D} = \frac{T_B - T_C}{T_A - T_D},$$

da cui il rendimento:

$$\eta = 1 - \frac{T_B - T_C}{T_A - T_D} = 1 - \frac{T_B}{T_A} \quad (54)$$

inferiore a quello che avrebbe una macchina termica di Carnot operante fra sorgenti con la stessa temperatura massima (T_A) e minima (T_C), ovvero $1 - \frac{T_C}{T_A} > 1 - \frac{T_B}{T_A}$. Si può anche esprimere lo stesso η in funzione del cosiddetto **rappporto di compressione** $r = V_2/V_1$:

$$\eta = 1 - \left(\frac{1}{r}\right)^{\gamma-1} \sim 0.6$$

per $r \sim 10$ (valore tipico) e $\gamma = 7/5$. Nei motori reali si è di fatto ben al di sotto del valore ideale di 0.6, con valori attorno al 30%.

18.1.2 Ciclo Diesel

Il ciclo Diesel (R. Diesel 1892) schematizzato in figura 26, consiste di due adiabatiche (DA, BC), un'isobara (AB) ed un'isocora (CD) reversibili. La miscela è di aria e gasolio. In un ciclo:

$$\mathcal{L} = Q = Q_{AB} + Q_{CD} = nc_P(T_B - T_A) + nc_V(T_D - T_C).$$

Il rendimento

$$\eta = \frac{\mathcal{L}}{Q_{AB}} = 1 + \frac{Q_{CD}}{Q_{AB}} = 1 - \frac{c_V}{c_P} \left(\frac{T_C - T_D}{T_B - T_A} \right) = 1 - \frac{1}{\gamma} \left(\frac{T_C - T_D}{T_B - T_A} \right).$$

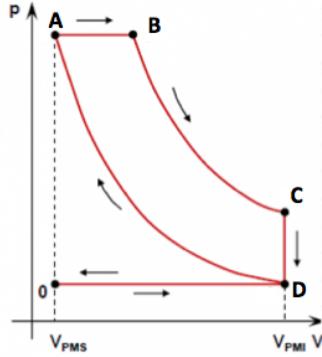


Figura 26: Ciclo Diesel: DA compressione adiabatica, AB combustione (introduzione di calore) a pressione costante, BC espansione adiabatica, CD raffreddamento a volume costante, 0-D-0 ciclo di lavaggio.

Detti $V_1 = V_A$, $V_2 = V_C = V_D$ e $V_3 = V_B$, è possibile esprimere η in funzione dei rapporti volumetrici:

$$r_e = \frac{V_2}{V_3}; \quad r_c = \frac{V_2}{V_1},$$

che rappresentano il rapporto di espansione e di compressione, rispettivamente. Utilizzando la relazione tra temperatura e volume per le trasformazioni adiabatiche reversibili:

$$\text{BC : } T_B V_3^{\gamma-1} = T_C V_2^{\gamma-1} \Rightarrow T_C = \frac{T_B}{r_e^{\gamma-1}}$$

$$\text{DA : } T_D V_2^{\gamma-1} = T_A V_1^{\gamma-1} \Rightarrow T_D = \frac{T_A}{r_c^{\gamma-1}}.$$

Inoltre, dall'isobara AB sappiamo che

$$\text{AB : } \frac{T_B}{V_3} = \frac{T_A}{V_1} \Rightarrow \frac{T_B}{T_A} = \frac{V_3}{V_1} = \frac{r_c}{r_e}.$$

Riscriviamo il rendimento

$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{(1/r_e^{\gamma-1})T_B - (1/r_c^{\gamma-1})T_A}{T_B - T_A} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{\frac{1}{r_e^{\gamma-1}} \frac{T_B}{T_A} - \frac{1}{r_c^{\gamma-1}}}{\frac{T_B}{T_A} - 1} \\ &= 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{\frac{1}{r_e^{\gamma-1}} \frac{r_c}{r_e} - \frac{1}{r_c^{\gamma-1}}}{\frac{r_c}{r_e} - 1} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{(1/r_e^\gamma) - (1/r_c^\gamma)}{1/r_e - 1/r_c} = 1 - \frac{1}{r_c^{\gamma-1}} \left(\frac{\alpha^\gamma - 1}{\gamma(\alpha - 1)} \right), \end{aligned}$$

dove $\alpha = r_c/r_e = V_3/V_1$ è il rapporto fra fine e inizio dell'espansione a pressione costante che avviene durante la combustione.

Anche in questo caso, valori tipici sono inferiori al 50%, anche se poi di fatto il rendimento dei motori reali è inferiore al suddetto valore.

18.1.3 Ciclo di Stirling

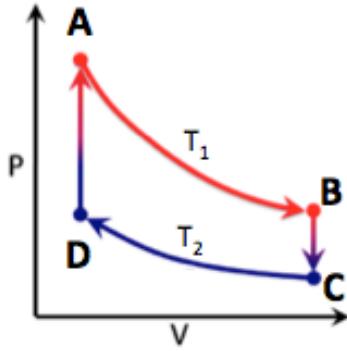


Figura 27: Ciclo di Stirling

Il ciclo di Stirling, rappresentato in figura 28 è costituito da due isoterme e due isocore reversibili. Siano $T_1 = T_A = T_B > T_2 = T_C = T_D$:

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_{AB} + \mathcal{L}_{CD} = nRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + nRT_2 \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) = nR(T_1 - T_2) \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right),$$

dove abbiamo usato $V_D = V_A$ e $V_C = V_B$.

Il gas riceve calore sia dalla sorgente a temperatura T_1 che dall'ambiente nel tratto DA:

$$\eta = \frac{\mathcal{L}}{Q_{DA} + Q_{AB}} = \frac{nR(T_1 - T_2) \ln(V_B/V_A)}{nc_V(T_1 - T_2) + nRT_1 \ln(V_B/V_A)} < \eta_C;$$

infatti, senza il termine Q_{DA} il rendimento sarebbe stato uguale a $\eta_C = 1 - T_2/T_1$, ovvero al rendimento di una macchina di Carnot operante tra le stesse temperature. La presenza di Q_{DA} al denominatore fa sì che $\eta < \eta_C$.

19 Teorema (diseguaglianza) di Clausius

Si è visto come, imponendo che il rendimento di una generica macchina termica sia inferiore (uguale se reversibile) a quello di una macchina di Carnot porti alla seguente diseguaglianza:

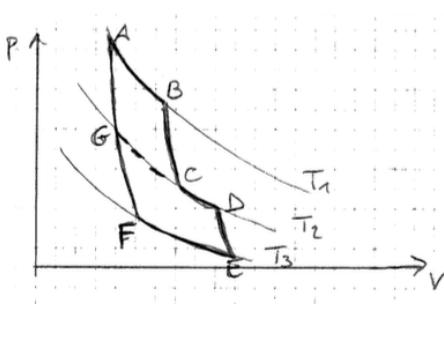
$$\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0$$

(per macchine termiche che lavorano tra due sorgenti). Questo risultato si può generalizzare al caso in cui in un ciclo il sistema scambia calore con più sorgenti, nel quale si

ha:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (55)$$

che prende il nome di **diseguaglianza di Clausius per un numero discreto di sorgenti in un ciclo**. Nell'equazione (55) Q_i è la quantità di calore scambiata con la sorgente a temperatura T_i . Anche nel caso generale il segno “=” vale solo se tutte le trasformazioni (ovvero il ciclo) sono reversibili.



È facile verificare il caso di tre sorgenti: benché sia riportato il caso di un ciclo reversibile, manteniamo il caso generale. Il ciclo ABCDEFA è equivalente ai due cicli ABCG + GDEF (nei tratti adiabatici finali non ho scambio di calore):

$$\frac{Q_{AB}}{T_1} + \frac{Q_{CG}}{T_2} \leq 0, \quad \frac{Q_{GC} + Q_{CD}}{T_2} + \frac{Q_{EF}}{T_3} \leq 0,$$

e poiché $Q_{CG} = -Q_{GC}$, sommando membro a membro si ottiene:

$$\frac{Q_{AB}}{T_1} + \frac{Q_{CD}}{T_2} + \frac{Q_{EF}}{T_3} \leq 0$$

dove il segno di uguaglianza è valido solo se tutti i tratti sono reversibili.

Generalizzando al caso di un generico ciclo qualsiasi, questo può essere pensato equivalente ad una sequenza di cicli di Carnot che operano con una sequenza di sorgenti di temperature che variano lentamente da sorgente a sorgente. Al limite di cicli elementari infinitesimi, la diseguaglianza (55) diviene:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (56)$$

che prende il nome di **diseguaglianza di Clausius per un ciclo qualsiasi**.

Per un ciclo reversibile (R) vale:

$$\boxed{\oint_R \frac{\delta Q}{T} = 0} \quad (57)$$

Per un ciclo non reversibile (NR):

$$\boxed{\oint_{NR} \frac{\delta Q}{T} < 0} \quad (58)$$

La diseguaglianza di Clausius è l'approssimazione matematica del secondo principio della termodinamica e rappresenta il contenuto del teorema di Clausius.

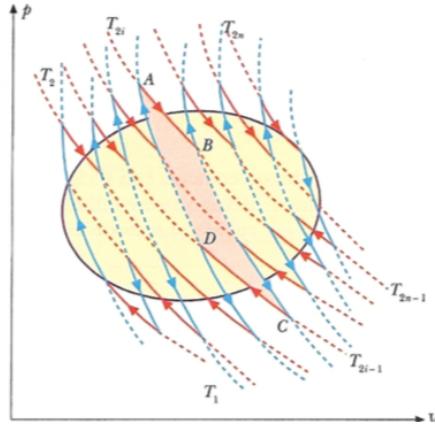


Figura 28: Ciclo generico come sequenza di tanti cicli di Carnot.

Si noti che nel caso generale di un ciclo qualsiasi, il termine δQ è il calore infinitesimo che il sistema scambia con una sorgente a temperatura T che può essere diversa da quella del sistema (come nel caso di una trasformazione irreversibile). T coincide con la temperatura del sistema solo se il ciclo è reversibile (per il quale lo scambio di calore tra sistema e sorgente avviene con entrambi aventi temperature che differiscono di una quantità molto piccola, ovvero infinitesimale). Possiamo verificare che la diseguaglianza di Clausius implichi i due enunciati del secondo principio:

1. Ciclo con una sorgente:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T} \leq 0 \quad (\Delta U = 0 \Rightarrow Q = \mathcal{L})$$

$$\frac{\mathcal{L}}{T} \leq 0 \Rightarrow \mathcal{L} \leq 0$$

\Rightarrow con una sola sorgente non posso produrre $\mathcal{L} > 0$ con una macchina termica \Rightarrow K.-P.

2. Ciclo con due sorgenti a T_1 e T_2 che scambiano Q_1 e Q_2 . Se il lavoro totale è nullo $\mathcal{L} = 0 \Rightarrow Q = Q_1 + Q_2 = \mathcal{L} = 0 \Rightarrow |Q_1| = |Q_2| = |Q|$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \frac{|Q|}{T_1} - \frac{|Q|}{T_2} \leq 0,$$

dove abbiamo inteso che il sistema riceve $|Q|$ dalla 1 e cede $|Q|$ alla 2. Quindi, abbiamo che

$$T_1 \geq T_2,$$

ovvero l'enunciato di Clausius!

Perché $\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$ per un ciclo irreversibile?

Abbiamo già dimostrato che per un ciclo reversibile come quello di Carnot vale l'uguaglianza:

$$\int_{rev} \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Prendiamo ora un tratto infinitesimo di un ciclo irreversibile di un gas alla temperatura T_0 che assorbe una quantità di calore $\delta Q > 0$. Se la trasformazione fosse reversibile la temperatura della sorgente T con cui il gas scambia calore dovrebbe essere uguale, a meno di infinitesimi del primo ordine. Essendo invece irreversibile ed essendo che il sistema assorbe calore, deve essere $T > T_0$, da cui:

$$0 < \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{irr} < \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$$

ed integrando sul ciclo, poiché il termine reversibile è nullo, l'integrale $\oint_{irr} \frac{\delta Q}{T} < 0$. Tale integrale è anche noto come **integrale di Clausius**.

Viceversa, se il sistema del gas cede calore ad una sorgente a temperatura $T < T_0$ (quindi in modo irreversibile), allora vale (essendo $\delta Q < 0$):

$$\left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{irr} < \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} < 0$$

e analogamente al caso precedente, passando ai rispettivi integrali si ritrova l'integrale di Clausius. Possiamo sintetizzare tale proprietà:

L'irreversibilità deprime i contributi positivi ed esalta quelli negativi dell'integrale di Clausius rispetto al suo valore nullo nel caso di reversibilità.

20 Entropia

Nel caso di un ciclo reversibile vale sempre:

$$\oint_{rev} \frac{\delta Q}{T} = 0. \tag{59}$$

Analogamente a quanto visto a proposito delle proprietà del lavoro svolto da una forza conservativa, che per definizione non dipende dal percorso ma solo dagli estremi, anche la proprietà per cui l'integrale di Clausius è sempre nullo su un ciclo (per un ciclo

reversibile) equivale ad affermare che lo stesso integrale tra due stati A e B lungo una trasformazione reversibile qualunque, dipende solo da A e B ed è quindi esprimibile come la differenza di una funzione di stato S :

$$\int_{A(\text{rev})}^B \frac{\delta Q}{T} = S(B) - S(A) \quad [S] = JK^{-1} \quad (60)$$

Per convincersene, basta pensare a due trasformazioni reversibili qualunque tra A e B (vedi figura 29)

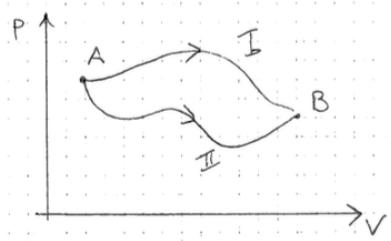


Figura 29: Due trasformazioni reversibili diverse tra gli stati A e B.

Consideriamo il seguente ciclo: $A \xrightarrow{(I)} B \xrightarrow{(-II)} A$, dove con (-II) indichiamo la trasformazione II nel verso contrario. Dal teorema di Clausius:

$$\int_{A(I)}^B \frac{\delta Q}{T} + \int_{B(-II)}^A \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

ovvero

$$\int_{A(I)}^B \frac{\delta Q}{T} = \int_{A(II)}^B \frac{\delta Q}{T}$$

La funzione S è detta **ENTROPIA** ed è quindi una funzione di stato. Si noti che è una **grandezza estensiva** (l'entropia di un sistema suddiviso in più parti è la somma delle corrispettive entropie). Inoltre, si noti un aspetto fondamentale nella definizione dell'entropia (che è definita a meno di una costante): **la variazione di entropia fra due stati è uguale all'integrale di Clausius fra gli stessi SOLO SE la trasformazione lungo la quale è calcolato è REVERSIBILE**.

Cosa succede all'integrale di Clausius tra A e B per una trasformazione irreversibile? Per vederlo, consideriamo una trasformazione (I) irreversibile tra gli stessi stati A e B ed una reversibile (II) come mostrato in figura 30.

Invertendo quest'ultima, abbiamo in totale un ciclo irreversibile:

$$\int_{A(I)}^B \frac{\delta Q}{T} + \int_{B(-II)}^A \frac{\delta Q}{T} < 0 \implies \int_{A(I)}^B \frac{\delta Q}{T} < \int_{A(II)}^B \frac{\delta Q}{T} = S(B) - S(A).$$

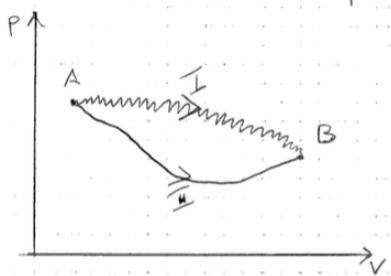


Figura 30: Esempio di una trasformazione irreversibile (I) ed una reversibile (II) tra gli stati A e B.

Quindi, per una trasformazione irreversibile:

$$\int_{A(irr)}^B \frac{\delta Q}{T} < S(B) - S(A). \quad (61)$$

Possiamo quindi sintetizzare il caso reversibile ed irreversibile nella seguente forma, dove il segno "uguale" vale solo se la trasformazione è reversibile:

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} \leq S(B) - S(A). \quad (62)$$

È evidente che per una generica trasformazione adiabatica l'integrale di Clausius è nullo, da cui: $S(B) - S(A) \geq 0 \Rightarrow S(B) \geq S(A)$. Per cui se l'adiabatica è reversibile, l'entropia è costante, altrimenti aumenta. I particolari, una trasformazione spontanea è sempre tale che l'entropia aumenta: infatti un sistema compie una trasformazione spontanea quando è isolato ($\delta Q = 0$) ed essendo irreversibile (parte da uno stato non di equilibrio) $\Rightarrow \Delta S > 0$.

In generale, quindi, **per un sistema isolato l'entropia non può diminuire**. Questo è un altro enunciato equivalente al secondo principio della termodinamica. Per l'additività dell'entropia, segue che **l'entropia dell'universo termodinamico, somma dell'entropia del sistema e di quella del suo ambiente, non può diminuire**:

$$\Delta S_U = \Delta S + \Delta S_{amb} \geq 0. \quad (63)$$

20.1 Esempio: ΔS per un'espansione libera

Il caso di un'espansione libera da un volume iniziale V_i ad uno finale V_f rientra nel caso di una trasformazione spontanea e quindi irreversibile. L'integrale di Clausius

corrispondente NON può essere usato per calcolare ΔS , infatti:

$$\Delta S > \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = 0$$

(essendo una trasformazione adiabatica). Sappiamo solo che $\Delta S > 0$. Per calcolare ΔS è necessario pensare ad una trasformazione reversibile che parta ed arrivi negli stessi stati iniziale e finale. Poiché in un'espansione libera la temperatura rimane costante, la scelta più ovvia è quella di un'isoterma reversibile:

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{i(\text{rev})}^f \frac{\delta Q}{T} = \int_{i(\text{rev})}^f \frac{nc_V dT + pdV}{T} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{p}{T} dV \\ \Delta S &= nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) > 0.\end{aligned}$$

Non importa se tale isoterma reversibile non ha in alcun modo riguardato il gas: l'unica cosa che conta è che questa trasformazione condivide gli stessi stati iniziali e finali della nostra espansione libera, ma con il vantaggio di essere **reversibile** e quindi per quella soltanto possiamo usare il suo integrale di Clausius per calcolare il comune ΔS .

20.2 Esempio: scambio di calore tra due sorgenti, calcolo di ΔS

Vogliamo calcolare ΔS complessivo che si ha relativamente allo scambio di una quantità di calore $|Q|$ tra una sorgente calda a T_c e una fredda a T_f . Anche in questo caso il processo è spontaneo ed irreversibile. La variazione totale dell'entropia è data dalla somma delle rispettive variazioni che subiscono le due sorgenti: $\Delta S = \Delta S_c + \Delta S_f$. Poiché ciascuna sorgente scambia calore in modo irreversibile, dobbiamo pensare ad una trasformazione **reversibile** con uguali stati iniziali e finali. In questo caso basta pensare di affiancare a ciascuna sorgente altre sorgentine con temperature leggermente diverse (un po' maggiore per quella da affiancare alla sorgente fredda e un po' minore per quella calda):

$$\Delta S_c = \int_{\text{rev}} \frac{\delta Q}{T_c} = \frac{Q_c}{T_c} = -\frac{|Q|}{T_c}$$

dove $Q_c = -|Q|$ in quanto la sorgente calda cede calore, mentre

$$\Delta S_f = \int_{\text{rev}} \frac{\delta Q}{T_f} = \frac{Q_f}{T_f} = \frac{|Q|}{T_f}$$

dove $Q_f = |Q|$ in quanto la sorgente fredda assorbe calore. Quindi

$$\Delta S = |Q| \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_c} \right) > 0$$

20.3 Esempio: ΔS di un cilindro omogeneo rotante frenato dall'attrito

Sia un cilindro omogeneo di massa m , raggio r , rotante con velocità angolare iniziale ω_0 attorno al proprio asse centrale di simmetria. Il cilindro è contenuto in un contenitore vuoto a pareti adiabatiche. Il cilindro viene col tempo frenato da attriti con il perno fino ad arrestarlo completamente. Sapendo che C è la capacità termica del cilindro e che il perno ha capacità termica trascurabile, si trovi di quanto cambia l'entropia del cilindro data T_0 la sua temperatura iniziale.

La trasformazione è irreversibile a causa dell'attrito. Quindi, per il calcolo di ΔS dobbiamo pensare a una trasformazione alternativa con gli stessi stati iniziale e finale. Basta pensare ad un trasferimento di calore quasi-statico (a volume costante essendo un solido e trascurando la dilatazione termica):

$$\Delta S = \int_{rev} \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_0}^{T_f} \frac{CdT}{T} = C \ln \frac{T_f}{T_0} = C \ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T_0} \right),$$

dove la temperatura finale T_f si trova imponendo che tutta l'energia meccanica si trasformi in calore:

$$C\Delta T = Q = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{1}{2}(1/2mr^2)\omega^2 = \frac{1}{4}mr^2\omega^2,$$

da cui:

$$\Delta S = C \ln \left(1 + \frac{mr^2\omega^2}{4CT_0} \right) > 0.$$

Si noti come vale $\Delta S > 0$ per tutti quei sistemi nei quali si ha la dissipazione di energia meccanica in calore.

20.4 Entropia di un gas perfetto

Consideriamo una generica trasformazione reversibile per un gas perfetto:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{rev} \frac{\delta Q}{T} = \int_{rev} \frac{dU + pdV}{T} = nC_V \int \frac{dT}{T} + nR \int \frac{dV}{V} \\ \Delta S &= nC_V \ln \left(\frac{T_f}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{V_f}{V_0} \right), \end{aligned}$$

da cui

$$S = nC_V \ln T + nR \ln V + \text{cost.}$$

Si noti che per una trasformazione reversibile si ha che $\delta Q/T$ è un differenziale esatto, ovvero dS :

$$dS = \frac{(\delta Q)_{rev}}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{(\delta L)_{rev}}{T}.$$

20.5 Entropia come variabile di stato

Poiché l'entropia S è una funzione di stato, è funzione delle variabili che descrivono lo stato, ovvero p, V, T : $S = S(p, V, T)$. Invertendo idealmente tale relazione è possibile esprimere una delle variabili in funzione delle rimanenti e di S , la quale in tal modo funge a tutti gli effetti come una variabile termodinamica o di stato. Abbiamo già ricavato la dipendenza di S da V e T per un gas perfetto:

$$S(V, T) = nC_V \ln T + nR \ln V + \text{cost.}$$

e può essere usata esattamente come equazione di stato così come lo è $pV = nRT$.

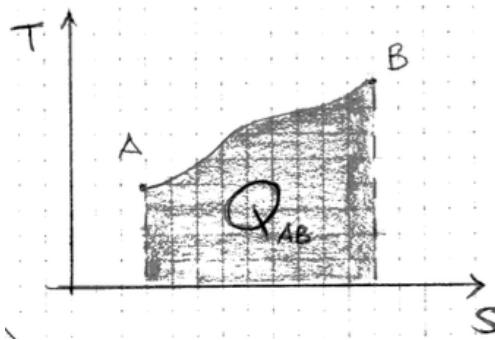


Figura 31: Diagramma entropico (TS)

In questo senso, lo stato termodinamico può essere descritto nel **diagramma entropico** (T, S), mostrato in figura 31, invece che nel piano di Clapeyron (p, V). In tale nuovo piano:

$$dS = \frac{(\delta Q)_{rev}}{T} \Rightarrow (\delta Q)_{rev} = TdS$$

e quindi

$$Q_{AB} = \int_{A(rev)}^B TdS. \quad (64)$$

Così come nel piano di Clapeyron l'area sottostante una trasformazione reversibile corrisponde al lavoro di quella trasformazione, così nel diagramma entropico l'area sottostante una trasformazione reversibile è il calore corrispondente. Analogamente, l'area racchiusa in una trasformazione ciclica reversibile eguala il calore ricevuto nel ciclo. È interessante notare come il ciclo di Carnot nel piano (T, S) sia rappresentato da un rettangolo (figura 32): le adiabatiche reversibili sono a S costante e quindi appaiono come segmenti verticali. Per questo motivo un'adiabatica reversibile è detta anche **isoentropica**.

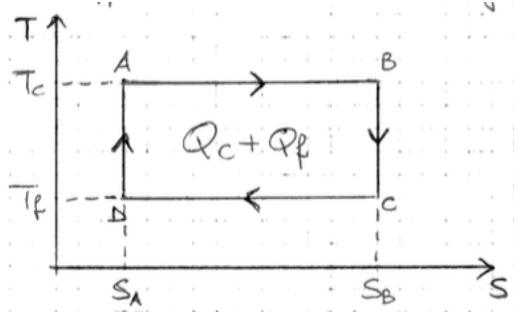


Figura 32: Ciclo di Carnot nel piano (T, S). AB: espansione isoterma in cui la sorgente calda cede Q_c al gas. CD: compressione isoterma in cui il gas cede $|Q_f|$ alla sorgente fredda. BC e DA: espansione e compressione adiabatica, rispettivamente.

Facendo riferimento al ciclo in figura 32

$$Q_c + Q_f = |Q_c| - |Q_f| = (T_c - T_f)(S_B - S_A)$$

Sempre sull'utilizzo di S come variabile termodinamica, possiamo riscrivere per una trasformazione reversibile il primo principio:

$$dU = (dQ)_{rev} - \delta\mathcal{L} = TdS - pdV \quad (65)$$

e quindi pensare $U = U(S, V)$, da cui:

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

20.6 Entropia e degrado energetico

Dopo aver compiuto un ciclo, una qualunque macchina termica (o frigorifera) torna nel suo stato iniziale e quindi la variazione della sua entropia è comunque nulla. La variazione **globale** di entropia (ambiente più sistema), e quindi dell'universo, è invece legata al carattere irreversibile o meno della macchina: se questa è irreversibile, l'entropia dell'ambiente è necessariamente aumentata, altrimenti no (in altri termini, solo le trasformazioni irreversibili lasciano traccia di sé nell'aumento di entropia dell'universo, mentre quelle reversibili no). Tale traccia può essere riscontrata nell'energia: nonostante questa sia comunque conservata, come stabilito dal primo principio, subisce una "degradazione" laddove l'entropia dell'universo aumenta.

Per "energia degradata" si intende una forma di energia non utilizzabile per compiere un

lavoro e quindi quasi inutile o inservibile. Per illustrare questo concetto, consideriamo il caso di due sorgenti $T_1 > T_0$ ed una macchina di Carnot operante fra le due. Detta Q la quantità di calore che la macchina assorbe dalla sorgente calda, il lavoro prodotto è

$$\mathcal{L}' = Q\eta' = Q \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right).$$

Immaginiamo ora di porre una terza sorgente a temperatura intermedia: $T_1 > T_2 > T_0$ e di scambiare la stessa quantità di calore prima tra 1 e 2 e poi di far lavorare la macchina di Carnot fra 2 e 0, facendo fluire la stessa Q attraverso la macchina termica (riferimento in figura 33).

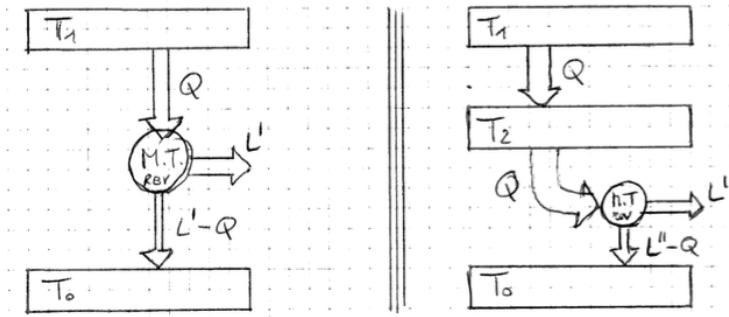


Figura 33

In questo caso, il lavoro ottenuto vale:

$$\mathcal{L}'' = Q\eta'' = Q \left(1 - \frac{T_0}{T_2} \right) < \mathcal{L}'.$$

Nel secondo caso, avendo avendo trasferito Q a una sorgente inferiore senza produrre lavoro e attraverso una trasformazione irreversibile si è persa una capacità di estrarre lavoro dalla stessa quantità di calore Q estratta dalla sorgente calda e quindi, una maggiore frazione di Q finisce alla sorgente fredda "non sfruttata". La differenza di lavoro è

$$\Delta\mathcal{L} = \mathcal{L}' - \mathcal{L}'' = Q \left(1 - \frac{T_0}{T_1} - 1 + \frac{T_0}{T_2} \right) = QT_0 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Mentre nel primo caso ho solo una trasformazione reversibile e quindi l'entropia dell'Universo non cambia, nel secondo caso ΔS_U aumenta a causa del trasferimento di calore irreversibile tra la sorgente 1 e la sorgente 2, pari a:

$$\Delta S_U = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} > 0$$

ovvero

$$\Delta\mathcal{L} = T_0 \Delta S_U. \quad (66)$$

In generale, ogni volta che una trasformazione irreversibile aumenta di ΔS_U l'entropia dell'universo, l'energia meccanica ottenibile diminuisce della quantità $T_0 \Delta S_U$, dove T_0 è la temperatura più fredda tra tutte le sorgenti disponibili. Ovvero, per conservarsi, l'energia si degrada!

Alla luce di questo risultato, è interessante rileggere quanto avviene in una espansione libera di un gas perfetto. Sappiamo già che ΔS_{gas} vale:

$$\Delta S_U = \Delta S_{gas} = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_0}\right) \Rightarrow \Delta\mathcal{L} = nRT_0 \ln\left(\frac{V_f}{V_0}\right)$$

dove $\Delta\mathcal{L}$ rappresenta l'energia degradata, ovvero non più convertibile in lavoro meccanico. E infatti, $\Delta\mathcal{L}$ è proprio il lavoro che il gas avrebbe potuto fare in una trasformazione isoterma reversibile! Poiché in realtà in natura tutte le trasformazioni sono in qualche grado irreversibili, non fosse altro se non per gli attriti stessi, si ha una continua trasformazione di energia meccanica in termica, l'entropia dell'universo aumenta, e tale energia convertita non potrà più essere riconvertita in lavoro meccanico (assistiamo a una progressiva degradazione dell'energia disponibile nell'universo).

20.7 Entropia e probabilità

Abbiamo visto come un sistema isolato evolva naturalmente verso la configurazione di massima entropia come prescritto dal secondo principio. L'interpretazione microscopico statistico del secondo principio è che, a parità di energia che resta globalmente conservata, il sistema evolve verso la configurazione statisticamente più probabile, ovvero quella più disordinata. Prendiamo il caso di un gas inizialmente confinato in uno di due compatti disponibili in un dato contenitore (comparti di volume uguale, come in figura 34).

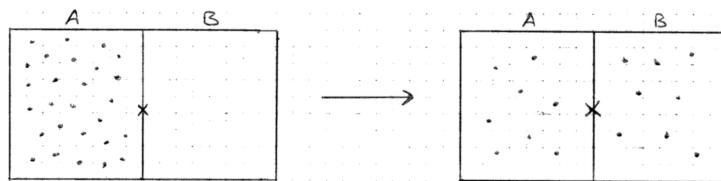


Figura 34

Sappiamo che la trasformazione spontanea che subisce il gas lo porta, all'equilibrio, a occupare entrambi i comparti con uguale densità, ovvero lo stesso numero di molecole in ciascuno. Per descrivere la trasformazione e i vari stati del gas a livello microscopico, introduciamo il concetto di **MICROSTATO**: questo è definito quando si sa per ogni singola molecola se sta nel comparto A o in B. Immaginiamo di assegnare un numero a ogni molecola con N molecole in totale. Se indichiamo con n il numero di molecole in A e quindi $(N - n)$ quello in B, vediamo di contare quanti microstati, tra tutti quelli possibili, danno la configurazione di $(n, N - n)$ molecole in (A,B).

Il numero totale di permutazioni possibili di N molecole è dato dal fattoriale: $N!$ (permutazione: raggruppamento ordinato degli elementi di un insieme nel quale un elemento è presente una e una sola volta). La permutazione più ordinata e banale è ovviamente:

$$\boxed{1 \mid 2 \mid 3 \mid 4 \mid 5 \mid \dots \mid (N-1) \mid N}$$

Tutte le altre permutazioni sono ottenibili scambiando le molecole di posto. Immaginando di prendere le prime n di ogni permutazione possibile e di metterle nel comparto A; in realtà quelle che sono tra loro uguali a meno di una permutazione interna a quelle stesse n selezionate vanno contate una volta sola. Quindi dal totale di $N!$ dobbiamo dividere per $n!$, numero di permutazioni interne al gruppo selezionato. Ma non basta. Vogliamo evitare di contare più volte quelle configurazioni in cui l'ordine delle prime n è lo stesso, ma che differiscono per via di permutazioni interne dell'altro gruppo di $(N - n)$ molecole. Quindi dobbiamo dividere anche per il corrispondente $(N - n)!$. Indichiamo con W_n il numero di microstati con n molecole in A:

$$W_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} = \binom{N}{n} \quad (\text{coefficiente binomiale}). \quad (67)$$

Il numero totale di microstati possibili è $W_t = 2^N$. Possiamo quindi associare a ogni configurazione $(n, N - n)$ una probabilità data da $W_n/2^N$. Ad esempio, il caso meno probabile è quello di avere tutte le molecole in A o tutte in B, corrispondenti ai casi $(0, N)$ o $(N, 0)$, per i quali la probabilità vale complessivamente $1/2^N + 1/2^N = 2^{1-N} \ll 1$ (per N grande). N è confrontabile con N_A ovvero 10^{23} , quindi la configurazione corrispondente è incredibilmente improbabile. Lo stato di maggiore probabilità corrisponde a livello microscopico a quello di equilibrio termodinamico ed è dato da $n = N - n = N/2$ (ovvero stesso numero di molecole in A e in B)

$$W_i = W_0 = 1; \quad W_f = \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!}$$

($i =$ iniziale ed $f =$ finale).

Possiamo associare il concetto di disordine alle varie configurazioni: più probabile è una configurazione, maggiore è il numero di microstati compatibili con tale configurazione e quindi più difficile risalire a quale microstato si riferisca (ovvero maggiore è il livello di confusione). Per mettere in relazione la probabilità di un dato stato con l'entropia corrispondente, si consideri che la probabilità di sottosistemi indipendenti è il prodotto delle singole probabilità, mentre l'entropia totale è la somma delle entropie individuali. La funzione che a un prodotto come argomento fa corrispondere la somma è il logaritmo:

$$S(W_1, W_2) = S(W_1) + S(W_2) \Rightarrow S = C \ln W$$

dove C è una costante da determinare. Passando da $W_i = 1$ a W_f , sappiamo da quanto visto in termodinamica che

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_0} \right) = nR \ln 2 = Nk \ln 2$$

dove si è usato $R = N_A \cdot k$, k = costante di Boltzmann. D'altra parte deve anche essere (in termini di probabilità):

$$\Delta S = C(\ln W_f - \ln 1) = C[\ln(N!) - 2 \ln(N/2!)].$$

Usando la formula approssimata di Stirling: $\ln(N!) \simeq N \ln N - N$,

$$\Delta S = C[N \ln N - N \ln(N/2)] = CN \ln 2 \Rightarrow C = k.$$

Si può quindi esprimere l'entropia (a meno di una costante additiva) come:

$$S = k \ln W \tag{68}$$

nota come **Formula di Boltzmann**, a dimostrazione di come l'entropia sia legata al grado di disordine di un sistema termodinamico.