

Termodinamica

Descrizione macroscopica e microscopica.

Nell'analizzare un fenomeno fisico, in generale fissiamo la nostra attenzione su una determinata porzione di materia che separiamo idealmente da tutto il resto. Questa parte idealmente isolata è detta *il sistema*, mentre tutto ciò che è esterno al sistema, ma che può influenzare il suo comportamento, è detto *ambiente circostante o esterno*.

Una volta definito il sistema, si cerca di descriverlo per mezzo di quantità legate al comportamento del sistema stesso o alle sue interazioni con l'ambiente circostante. In meccanica per esempio nello studio del moto di un punto materiale, il sistema è costituito dal punto materiale. La descrizione del fenomeno viene fatta specificando le caratteristiche del sistema (la massa, la posizione, la velocità, l'accelerazione) e le interazioni tra il sistema e l'ambiente circostante (le forze esterne). Allo stesso modo cercheremo di descrivere i fenomeni termodinamici specificando le caratteristiche del sistema e le sue interazioni con l'ambiente circostante.

Nel descrivere i fenomeni termodinamici possiamo adottare due punti di vista: quello macroscopico o quello microscopico.

In meccanica, per esempio, per descrivere il moto del corpo rigido abbiamo utilizzato un punto di vista macroscopico: infatti abbiamo ignorato i dettagli della struttura interna del corpo rigido e abbiamo descritto il suo moto di traslazione come il moto del centro di massa. Abbiamo trovato cioè un modo di descrivere tutto il sistema nel suo insieme.

Così se il sistema è costituito dal gas presente all'interno del cilindro di un'automobile, possiamo descrivere il suo comportamento se specifichiamo

- la composizione del sistema (cioè l'abbondanza relativa delle varie sostanze presenti nel sistema, aria miscela, gas combustibili, ecc.),
- il volume occupato dal sistema in ogni istante, descrivibile in termini della posizione del pistone,
- la pressione esercitata sul pistone
- la temperatura.

Abbiamo bisogno di quattro quantità: composizione, volume, pressione, temperatura. Queste quantità si riferiscono al sistema nel suo insieme: forniscono cioè una descrizione macroscopica del sistema. Esse vengono dette *coordinate macroscopiche*. Per descrivere un sistema diverso saranno necessarie delle coordinate macroscopiche diverse, ma in generale esse hanno le seguenti caratteristiche:

- non implicano nessuna ipotesi sulla struttura della materia
- sono in numero relativamente piccolo
- sono suggerite più o meno direttamente dai nostri sensi
- possono essere misurate direttamente.

Per ottenere una descrizione macroscopica del sistema, bisogna specificare solo poche proprietà fondamentali e misurabili del sistema stesso.

Per fornire la descrizione microscopica dello stesso sistema è necessario fare delle ipotesi sulla struttura del sistema:

- dovremmo innanzitutto supporre che esso è costituito da un gran numero di molecole,
- ciascuna delle quali caratterizzata da una massa, una posizione, una velocità (vettoriale)

- supporre che le molecole interagiscono tra di esse sia nel momento in cui si urtano l'una con l'altra e sia perché ciascuna molecola esercita sulle altre delle forze a distanza.

Lo studio del sistema adottando il punto di vista microscopico, viene fatto nell'ambito della meccanica statistica.

Un esempio dello studio di un sistema adottando il punto di vista microscopico, è la teoria cinetica di un gas perfetto a cui accenneremo brevemente nella discussione dei calori specifici dei gas monoatomici e biatomici. In ogni caso le caratteristiche fondamentali di questo tipo di descrizione sono:

- è necessario fare una ipotesi sulla struttura della materia
- si devono specificare molte quantità
- che non sono suggerite direttamente dai nostri sensi
- e che non possono essere misurate direttamente.

Sebbene i due punti di vista sembrano molto diversi, tuttavia quando vengono applicati ad uno stesso sistema devono portare alle stesse conclusioni. Infatti, le poche proprietà direttamente misurabili, usate per la descrizione macroscopica del sistema, vengono interpretate come medie nel tempo di un gran numero di proprietà microscopiche. Per esempio la pressione (coordinata macroscopica) esercitata sulle pareti di un recipiente da un gas in esso contenuto, è il valore medio della variazione di quantità di moto per unità di tempo dovuta agli urti delle molecole sull'unità di area (di parete del recipiente).

Bisogna comunque tener presente che la pressione è una grandezza percepita direttamente dai nostri sensi. Essa, infatti, è stata definita ed utilizzata molto tempo prima che la teoria corpuscolare della materia fosse formulata. Ne deriva che se la descrizione della struttura della materia dovesse in futuro essere cambiata, perché si trovano dei fenomeni descritti in maniera non soddisfacente sulla base delle convinzioni attuali, ne segue che anche l'interpretazione delle grandezze macroscopiche in termini di quantità microscopiche potrà cambiare di conseguenza. La pressione come grandezza legata ai nostri sensi, non può variare fino a che non variano i nostri sensi. La descrizione del sistema con coordinate macroscopiche è legata alle nostre esperienze sensoriali, quindi ci aspettiamo che sia abbastanza stabile, proprio perché non ci aspettiamo che i nostri sensi cambino. Viceversa una descrizione fatta in termini microscopici, partendo cioè da certe ipotesi sulla struttura microscopica del sistema, è valida solo se i risultati ottenuti sono in accordo con il comportamento macroscopico del sistema: è sempre possibile trovare un nuovo fenomeno in cui questo accordo non c'è, per cui bisogna modificare le ipotesi su cui è basata la descrizione microscopica.

La termodinamica, quando studia un sistema, rivolge la sua attenzione verso l'interno del sistema. Per poter descrivere quello che succede all'interno del sistema dobbiamo specificare delle grandezze in grado di descrivere quello che succede all'interno del sistema. Se usiamo la descrizione macroscopica allora, per sapere cosa succede all'interno di un sistema, ci servono poche grandezze come la pressione, il volume e la temperatura. Le grandezze necessarie e sufficienti a descrivere lo stato interno del sistema vengono dette coordinate termodinamiche. Un sistema che può essere descritto in termini di coordinate termodinamiche è detto sistema termodinamico.

Posiamo concludere affermando che, in termodinamica, ci proponiamo di mettere in relazione le variazioni intervenute nelle coordinate termodinamiche di un sistema termodinamico conseguenti alle sue interazioni con l'ambiente circostante.

Equilibrio termico.

Una delle coordinate necessarie per la descrizione dello stato di un sistema è la temperatura. I nostri sensi ci forniscono un concetto intuitivo della temperatura: noi sappiamo distinguere se un corpo è

più caldo o più freddo di un altro. Potremmo essere perciò in grado di assegnare un numero ad ogni corpo per descrivere la sensazione di calore che proviamo toccandolo. Questa scala della temperatura è però molto soggettiva e dipende dallo stato dell'osservatore: se le due mani vengono immerse ciascuna in un recipiente diverso, il primo contenente acqua fredda e l'altro acqua più calda, e poi tocchiamo lo stesso oggetto con entrambe le mani, le sensazioni di calore provenienti dalle due mani sarà diversa. Infatti la mano che è stata nell'acqua fredda ci dirà che il corpo è più caldo, mentre quella che è stata nell'acqua calda ci dirà che il corpo è più freddo. Occorre quindi una definizione operativa della temperatura.

Per fare questo occorre innanzitutto definire cosa si intende per equilibrio termico.

Consideriamo un sistema termodinamico costituito da una certa quantità di gas che si trova in un cilindro munito di pistone. L'esperienza mostra che fissata la composizione e la massa del gas sono possibili diversi valori di volume e diversi valori di pressione. Inoltre se si fissa ad esempio la pressione sono ancora possibili diversi valori del volume e viceversa. Questo ci indica che volume e pressione sono due coordinate termodinamiche indipendenti.

Lo stato interno del sistema termodinamico considerato (una certa quantità di gas) può essere descritto utilizzando questa coppia di coordinate termodinamiche.

Se si considera come sistema termodinamico un filo sottile uniforme, il suo stato interno può essere descritto utilizzando come coordinate termodinamiche la lunghezza del filo e la tensione. Anche sistemi più complessi, come le celle elettrolitiche, possono essere descritte mediante due sole coordinate termodinamiche indipendenti.

Poniamo quindi la nostra attenzione sui sistemi termodinamici che possono essere descritti specificando solo una coppia di coordinate termodinamiche indipendenti che indicheremo con i simboli X e Y .

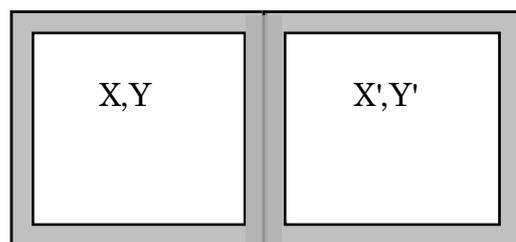
Si dice che il sistema termodinamico si trova nello stato di equilibrio caratterizzato da ben determinati valori delle coordinate X e Y , se i valori delle coordinate X e Y non cambiano fino a che non cambiano le condizioni esterne.

L'esistenza o meno di uno stato di equilibrio dipende dalla vicinanza di altri sistemi e dalla natura delle pareti che circondano il sistema.

Le pareti infatti possono essere adiabatiche o conduttrici.

Un sistema termodinamico circondato da pareti adiabatiche è in equilibrio per qualunque coppia di valori delle coordinate termodinamiche.

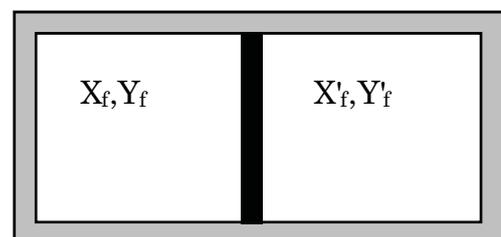
Consideriamo ora due sistemi termodinamici A e B isolati dall'ambiente circostante mediante delle pareti adiabatiche, che vengono fatti interagire tra loro attraverso una parete è



- adiabatica: allora gli stati dei due sistemi, descritti dalle due coppie di variabili X, Y e X', Y' , possono coesistere come stati di equilibrio per qualunque insieme di valori delle quattro grandezze. (Pareti adiabatiche possono venire realizzate con grossi strati di materiale isolante: amianto, fibre di vetro, fogli di polistirolo etc.)

Stato finale

- conduttrice: allora i due sistemi variano le loro coordinate termodinamiche fino a portarsi in un nuovo stato di equilibrio. Quando questo viene raggiunto si dice che i sistemi A e B sono in equilibrio termico tra loro. (Pareti

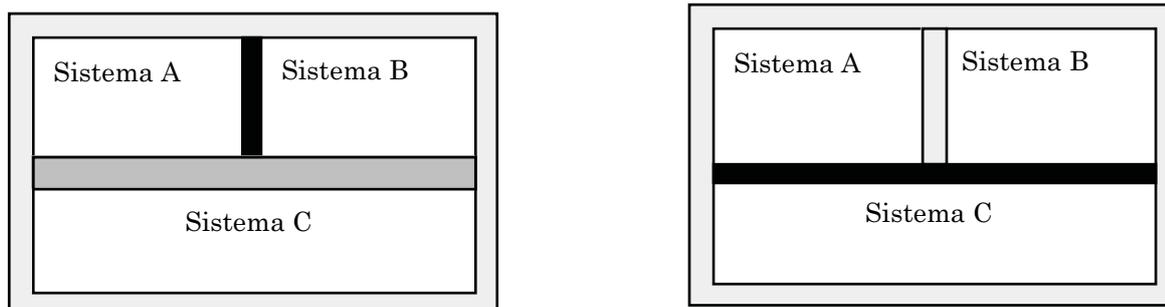


conduttrici possono essere realizzate mediante sottili strati metallici)

L'equilibrio termico è lo stato, caratterizzato da particolari valori delle coordinate termodinamiche, che due o più sistemi raggiungono quando vengono fatti interagire attraverso una parete conduttrice.

Principio zero della termodinamica.

Consideriamo due sistemi A e B separati da una parete adiabatica e messi entrambi in contatto con



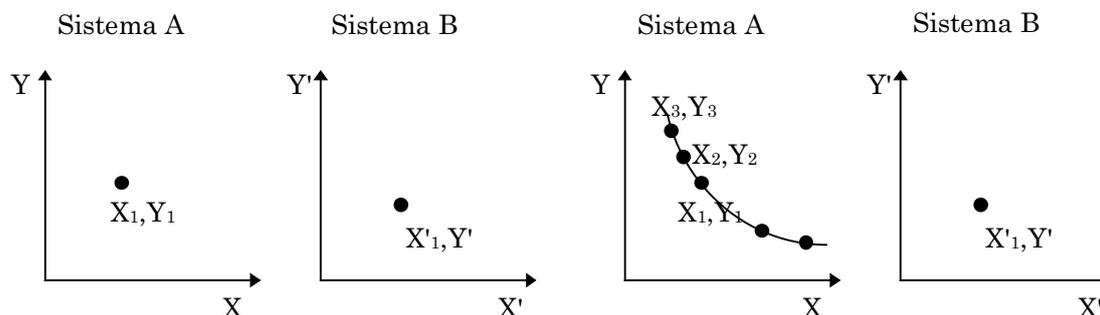
un terzo sistema C mediante due pareti conduttrici. Una volta raggiunto lo stato di equilibrio termico tra A-C e C-B, se si elimina la parete adiabatica tra A e B e la si sostituisce con una parete conduttrice si osserva che A e B sono in equilibrio termico fra loro.

Questo risultato costituisce l'enunciato del principio zero della termodinamica:

due sistemi in equilibrio termico con un terzo sistema, sono in equilibrio termico tra loro.

Temperatura.

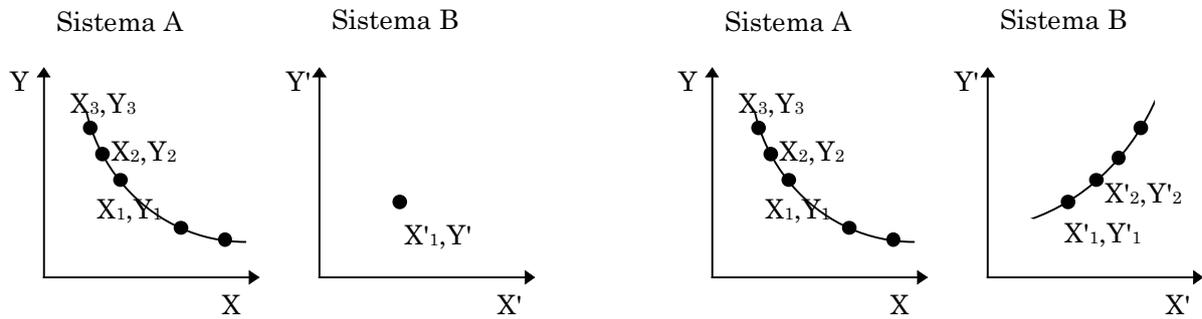
Consideriamo un sistema termodinamico A descritto dalle coordinate X, Y ed il sistema termodinamico B descritto dalle coordinate X', Y' . Supponiamo che quando il sistema A si trova nello stato descritto dai valori X_1, Y_1 delle sue coordinate sia in equilibrio termico con lo stato di B descritto dai valori X'_1, Y'_1 .



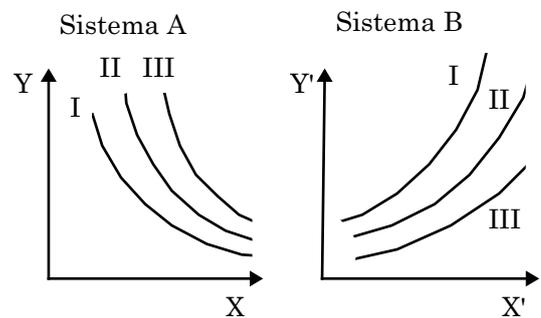
Separiamo a questo punto il sistema A dal sistema B e variamo lo stato di A variando le sue coordinate. In generale è possibile trovare un altro stato di A descritto dalla coppia di valori delle coordinate termodinamiche X_2, Y_2 che risulta ancora in equilibrio termico con lo stato X'_1, Y'_1 di B. Procedendo in questo modo si possono trovare tutta una serie di stati di A che sono tutti in equilibrio termico con lo stesso stato di B e quindi, in base al principio zero della termodinamica, in equilibrio termico tra loro. Se riportiamo in un diagramma X, Y questi stati, vediamo che essi giacciono su di una curva continua detta isoterma. L'isoterma è il luogo dei punti del diagramma

X, Y che rappresentano stati del sistema A in equilibrio termico con uno stato prefissato di un altro sistema, B.

Il ruolo di A e di B può essere invertito. Così possiamo trovare una isoterma del sistema B corrispondente all'isoterma del sistema A. Tutti gli stati di A rappresentati da punti dell'isoterma, I, di A sono in equilibrio con tutti gli stati di B rappresentati da punti dell'isoterma, I', di B.



Se ora scegliamo uno stato di B che non si trovi sull'isoterma I', possiamo costruire una seconda isoterma di A corrispondente a questo nuovo stato di B, e poi invertendo il ruolo di A e B possiamo costruire l'isoterma di B corrispondente alla nuova isoterma di A. Al variare dello stato di riferimento possiamo costruire tutta una famiglia di isoterme per il sistema A, e corrispondentemente una famiglia di isoterme del sistema B: ciascuna isoterma della famiglia di A corrisponde ad una ed una sola isoterma della famiglia di B.



Stati di sistemi diversi ma appartenenti alle isoterme corrispondenti hanno in comune la proprietà di essere in equilibrio termico tra loro.

Possiamo esprimere questo concetto dicendo che esiste una grandezza che assume lo stesso valore nei due stati corrispondenti e questo assicura che i due stati sono in equilibrio termico tra loro. Questa grandezza è la **temperatura**.

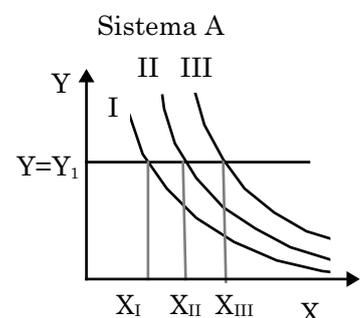
La temperatura di un sistema è quindi una coordinata termodinamica che ci permette di stabilire se un sistema è in equilibrio termico o meno con altri sistemi.

La temperatura di tutti i sistemi in equilibrio termico tra loro è rappresentabile con un unico numero. Allora se si stabilisce una regola per assegnare un numero ad ogni isoterma della famiglia di isoterme del sistema A, si fissa una scala di temperatura.

Si noti che la definizione data di temperatura non differisce dal concetto intuitivo che si ha di essa. Infatti l'affermazione che due sistemi messi a contatto mediante una parete conduttrice raggiungono uno stato di equilibrio termico e quindi hanno la stessa temperatura, corrisponde alla osservazione che facciamo attraverso i nostri sensi di quello che succede quando mettiamo a contatto un corpo più freddo con uno più caldo: dopo un certo intervallo di tempo diventano egualmente caldi. La definizione data di temperatura ha il vantaggio di fissare delle regole per la misura della temperatura in maniera non soggettiva come invece è la misura della temperatura basata sulle nostre sensazioni.

Misura della temperatura.

Consideriamo un sistema termodinamico descritto dalle sue coordinate X, Y . Per usare questo sistema per la misura della temperatura, cioè come termometro, dobbiamo dapprima costruirci la famiglia delle isoterme e poi stabilire una regola per associare un numero ad ogni isoterma. Lo stesso numero verrà associato alla temperatura di un



qualunque altro sistema che si trovi in equilibrio termico con il termometro.

La regola più semplice consiste nello scegliere un qualunque cammino conveniente nel piano X, Y : per esempio la retta $Y=Y_1$. Questa interseca le isoterme in punti che hanno la stessa coordinata $Y=Y_1$ e diverse coordinate X : la temperatura da associare a ciascuna isoterma può essere determinata mediante una funzione delle coordinate X dei punti di intersezione. In questo caso la coordinata X viene chiamata caratteristica termometrica, mentre la scala della temperatura è fissata dalla forma della funzione $\Theta(X)$.

I termometri più usati sono:

- Termometro a gas a volume costante, che ha come caratteristica termometrica la pressione.
- Liquido in un capillare di vetro, che ha come caratteristica termometrica la lunghezza del liquido nel capillare.
- Resistenza elettrica, a pressione costante, che ha come caratteristica termometrica la resistenza elettrica.
- Termocoppia, a pressione costante, che ha come caratteristica termometrica la forza elettromotrice termoelettrica.

In passato la definizione della temperatura veniva data utilizzando due punti fissi¹. Per esempio per la scala Celsius o centigrada si utilizzavano come punti fissi la temperatura di fusione del ghiaccio alla pressione atmosferica, assunta uguale a zero grado centigradi, e la temperatura di ebollizione dell'acqua, sempre alla pressione atmosferica, assunta pari a 100 gradi centigradi.

Se consideriamo il termometro a liquido nel capillare, per definire la scala Celsius di temperatura, si pone il termometro dapprima a contatto con il primo punto fisso e si determina la lunghezza L_1 del liquido nel capillare, poi si mette il termometro a contatto con il secondo punto fisso e si determina la nuova lunghezza del liquido nel capillare L_2 . Si divide l'intervallo tra L_1 ed L_2 in 100 parti uguali, tracciando delle tacche lungo il capillare: la distanza tra due tacche successive corrisponde ad un grado (Celsius o centigrado). Se la lunghezza del liquido nel capillare, quando il termometro viene messo in contatto termico con un sistema di cui si vuole misurare la temperatura, è compresa tra la 36-esima e la 37-esima tacca allora si dirà che la temperatura del sistema è di 36 ° centigradi virgola qualcosa che può essere stimata suddividendo la distanza tra due tacche successive in sottomultipli (decimi di grado, centesimi di grado, etc).

L'aver suddiviso la lunghezza del liquido nel capillare tra la lunghezza L_1 , corrispondente a 0° centigradi, e la distanza L_2 , corrispondente a 100° centigradi, in 100 parti uguali, corrisponde ad aver scelto una dipendenza lineare della lunghezza del liquido nel capillare dalla temperatura. La dipendenza lineare è quella più semplice che possiamo immaginare. Se noi estrapoliamo la dipendenza lineare anche al di fuori dell'intervallo tra 0° e 100° centigradi, possiamo estendere l'intervallo delle temperature misurabili anche al di fuori di questo intervallo.

Dal 1954, la procedura per la definizione della scala termometrica è cambiata: si usa infatti un solo punto fisso, il cosiddetto punto triplo dell'acqua, cioè quello stato dell'acqua in cui si ha equilibrio tra ghiaccio, liquido e vapore. Alla temperatura di questo stato si attribuisce arbitrariamente il valore di 273.16 K (leggi kelvin).

Anche l'attuale procedura prevede una relazione lineare tra la temperatura e la caratteristica termometrica. Prendendo uno qualsiasi dei termometri elencati precedentemente, ed indicando con X la corrispondente caratteristica termometrica, la temperatura da associare alla isoterma che viene intersecata dalla retta $Y=Y_1$ in corrispondenza del valore X della caratteristica termometrica, è data da:

¹ Per punto fisso si intende uno stato termodinamico facilmente riproducibile. Nel caso della fusione dell'acqua alla pressione atmosferica, si osserva che fintanto che nel sistema sono presenti entrambe le fasi, liquida e solida, la temperatura del sistema resta costante (0° Celsius o centigradi). Così anche per il secondo punto fisso, l'ebollizione dell'acqua alla pressione atmosferica, la temperatura del sistema resta costante (100° Celsius o centigradi) fintanto che nel sistema sono contemporaneamente presenti le due fasi, liquida e vapore, dell'acqua.

$$\Theta(X) = \alpha X \quad \text{o semplicemente} \quad \Theta = \alpha X \quad (\text{per } Y \text{ fissata, } Y=Y_1)$$

dove α è una costante arbitraria. Si osservi che la dipendenza della caratteristica termodinamica dalla temperatura è lineare e, inoltre, il termine noto è nullo: questo vuol dire imporre che, quando la caratteristica termometrica si annulla, anche la temperatura si annulla.

Vediamo ora come si fa a fissare il valore della costante α .

Si pone a contatto il termometro con il sistema del triplo e si determina il valore della caratteristica termometrica, X_{tr} , quando la temperatura è quella del punto triplo che, per convenzione, si assume pari a 273.16 K.

$$\Theta_{tr} = 273.16\text{K} = \alpha X_{tr} \Rightarrow \alpha = \frac{273.16\text{K}}{X_{tr}}$$

Con tale valore della costante, la temperatura del sistema corrispondente al valore X della caratteristica termometrica diventa:

$$\Theta = 273.16 \frac{X}{X_{tr}} \quad \text{K}$$

In definitiva le operazioni da fare per determinare la temperatura del sistema sono:

1. mettere il termometro in contatto termico con il sistema di cui si vuole misurare la temperatura e determinare X .
2. mettere il termometro in contatto termico con il sistema del punto triplo e determinare X_{tr} .
3. Applicare la relazione:

$$\Theta = 273.16 \frac{X}{X_{tr}} \quad \text{K}$$

Punto triplo dell'acqua.

Per realizzare il sistema del punto triplo dell'acqua si procede nel seguente modo. Si distilla dell'acqua con un elevato grado di purezza in un recipiente di vetro del tipo mostrato in figura (si tratta di un recipiente ottenuto mediante una rotazione di una forma ad U attorno all'asse verticale). Il recipiente non viene riempito completamente. Una volta eliminata l'aria, il recipiente viene chiuso ermeticamente: la parte di recipiente non occupata dal liquido sarà piena di vapore acqueo ad una pressione che dipende dalla temperatura dell'acqua stessa.

Mediante una miscela frigorifera posta a contatto della parete interna si fa formare uno strato di ghiaccio attorno alla parete stessa. Se ora si sostituisce la miscela frigorifero con il bulbo di un termometro, si scioglierà un sottile strato di ghiaccio a contatto con la parete interna del recipiente. Nel recipiente dunque saranno allora presenti, contemporaneamente ed in equilibrio tra loro, le tre fasi dell'acqua: solido, liquido e vapore. Fintanto che le tre fasi coesistono, il sistema si trova al punto triplo dell'acqua ($\Theta_{tr}=273.16$ K).

Scale termometriche.

Con il procedimento descritto possiamo costruirci le scale termometriche per ciascuno dei quattro diversi tipi di termometro che abbiamo menzionato: si ottengono così quattro diversi metodi di misura della temperatura. Cioè:

$\Theta(P) = 273.16 \frac{P}{P_{tr}}$	K	(termometro a gas a volume costante)
$\Theta(L) = 273.16 \frac{L}{L_{tr}}$	K	(termometro a liquido in un capillare di vetro)
$\Theta(R) = 273.16 \frac{R}{R_{tr}}$	K	(termometro a resistenza elettrica)
$\Theta(\varepsilon) = 273.16 \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{tr}}$	K	(termometro a termocoppia)

Osserviamo che tutti e quattro i tipi di termometro misurano la stessa temperatura al punto triplo dell'acqua (questo deriva direttamente dalla definizione).

Se invece si prova a misurare una temperatura diversa da quella del punto triplo dell'acqua, ci si accorge che il valore della temperatura fornito dai diversi termometri è differente. Addirittura si ottengono valori diversi pur usando esemplari diversi dello stesso tipo di termometro, come accade nel caso in cui in un termometro a gas a volume costante vengono utilizzati gas diversi.

Dal confronto tra i diversi tipi di termometro ci si rende conto che le differenze più piccole tra i valori misurati si ottengono con un termometro a gas a volume costante, soprattutto quando si usa come gas l'idrogeno o l'elio a bassa pressione. Per questa ragione si è scelto come termometro di riferimento il termometro a gas a volume costante, per definire una scala empirica di temperatura.

Termometro a gas.

Un termometro a gas a volume costante consiste essenzialmente di un bulbo, realizzato con un materiale che può essere vetro, porcellana, platino, quarzo fuso, platino-iridio: la scelta del materiale dipende dal tipo di gas usato e dall'intervallo di temperatura in cui si pensa di utilizzare il termometro.

Il bulbo, che contiene il gas, è connesso mediante un capillare ad un manometro a mercurio.

Il volume del gas è mantenuto costante alzando o abbassando il serbatoio R, in modo da mantenere la superficie del mercurio nel ramo a sinistra in corrispondenza dell'indice segnato sul manometro.

Lo spazio al di sopra dell'indice non viene mai riempito di mercurio ed è detto spazio morto o volume inutilizzabile: il gas contenuto in questo volume così come quello nel capillare potrebbe non trovarsi infatti alla stessa temperatura di quello nel bulbo, in questo senso esso costituisce un volume inutilizzabile.

Si misura la differenza tra l'altezza del mercurio nel ramo a destra e quella nel ramo a sinistra quando il bulbo è a contatto con il sistema di cui si vuol determinare la temperatura e quando è a contatto con il sistema del punto triplo.

La pressione del gas è data, concordemente con la legge di Stevino, da:

$$P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} + \rho gh$$

dove h va considerata positiva se il livello nel ramo a destra è più alto di quello a sinistra, negativo se succede il contrario come appunto mostrato nella figura.

I valori di pressione che così si ottengono devono essere corretti per tenere conto delle seguenti sorgenti di errore:

- 1) il gas che riempie lo spazio morto (e qualunque altro volume inutilizzato) potrebbe essere a temperatura diversa da quella del gas contenuto nel bulbo.
- 2) al variare della temperatura e della pressione, il volume del bulbo, del capillare e dello spazio morto varia.
- 3) una certa quantità di gas viene assorbita dalle pareti del bulbo e del capillare, fenomeno che aumenta con il diminuire della temperatura.

Temperatura del termometro a gas ideale.

Introduciamo nel bulbo di un termometro a gas una certa quantità di gas, così che la pressione P_{tr} , quando il bulbo viene portato al punto triplo sia per esempio di 100 kPa (circa 1 atmosfera).

Sempre lavorando a volume costante, eseguiamo le seguenti operazioni:

- poniamo il bulbo a contatto con vapore d'acqua che sta condensando alla pressione di 1 atmosfera, misuriamo la pressione del termometro e calcoliamo la temperatura usando la relazione:

$$\Theta(100 \text{ kPa}) = 273.16 \frac{P_s}{P_{tr}} \text{ K} = 273.16 \underbrace{\frac{P_s}{100 \text{ kPa}}}_{\text{con } P_s \text{ misurato in kPa}} \text{ K}$$

- togliamo adesso dal bulbo una certa quantità di gas così che quando il bulbo è al punto triplo, la pressione P_{tr} sia uguale a 50 kPa. Valutiamo in queste nuove condizioni il valore di P'_s . La temperatura corrispondente è data da:

$$\Theta(50 \text{ kPa}) = 273.16 \underbrace{\frac{P'_s}{50 \text{ kPa}}}_{\text{con } P'_s \text{ misurato in kPa}} \text{ K}$$

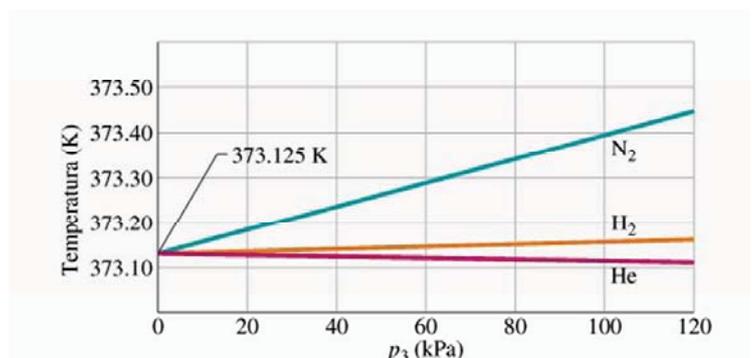
Naturalmente non ci si deve meravigliare se il valore di temperatura misurato per stesso sistema, vapore d'acqua in condensazione, è diverso nei due casi: $\Theta(50 \text{ kPa})$ diverso $\Theta(100 \text{ kPa})$. In fondo si tratta di due termometri completamente diversi. Se si guarda il grafico riportato più in basso si vede chiaramente che i valori della temperatura attribuiti ad uno stesso sistema dipendono dalla quantità di gas contenuta all'interno del bulbo del termometro. Dallo stesso grafico si vede che la dipendenza risulta più o meno accentuata a seconda del gas usato nel termometro. Inoltre lo stesso grafico mostra che le differenze tra i diversi gas diminuiscono quando la quantità di gas contenuta nel bulbo del termometro viene ridotta.

3) Continuiamo perciò a togliere gas dal bulbo in modo che P_{tr} e P_s assumano valori sempre più piccoli. Per ogni valore di P_{tr} valutiamo il corrispondente valore di $\Theta(P_{tr})$.

4) Riportiamo in un grafico $\Theta(P_{tr})$ in funzione di P_{tr} ed estrapoliamo il valore della temperatura per $P_{tr} \rightarrow 0$, cioè leggiamo dal grafico

$$\lim_{P_{tr} \rightarrow 0} \Theta(P_{tr})$$

Se si eseguono una serie di prove di questo tipo usando gas diversi per misurare $\Theta(P_{tr})$, si vede che le misure effettuate



dependono dalla natura del gas impiegato per valori ordinari di P_{tr} . Ma se $P_{tr} \rightarrow 0$ tutti i gas forniscono la stessa temperatura $\Theta_s = 373.15$ K per il vapore d'acqua in condensazione ad 1 atmosfera. Lo stesso risultato si ha per un qualunque altro punto fisso.

Sembra che il comportamento dei gas, quando la densità tende a zero, sia identico per tutti i gas. I gas a bassa densità hanno cioè un comportamento ideale.

Possiamo far riferimento a questo comportamento ideale per ridefinire la scala della temperatura: in questo modo si avrà una definizione indipendente dal tipo di gas utilizzato nel termometro.

Si può quindi introdurre la scala della temperatura del termometro a gas ideale mediante l'equazione:

$$\Theta = 273.16 \lim_{P_{tr} \rightarrow 0} \frac{P}{P_{tr}} \text{ K}$$

Il termometro campione è allora un termometro a gas a volume costante che impiega una scala di temperatura definita dall'equazione precedente.

Osserviamo che nonostante la scala di temperatura del termometro a gas ideale sia indipendente dalle proprietà specifiche dei singoli gas, essa dipende comunque dalle proprietà generali dei gas. In particolare non si possono eseguire misure di temperature alle quali non si trova più alcuna sostanza nello stato gassoso.

In pratica la temperatura più bassa misurabile con un termometro a gas è 1K se si utilizza elio a bassa pressione. La temperatura $\Theta = 0$ K è perciò al momento priva di significato perché non misurabile con il termometro a gas.

Più avanti introdurremo la scala di temperatura termodinamica, che è una scala assoluta di temperatura, indipendente dalle proprietà specifiche della sostanza usata: vedremo che nell'intervallo di temperatura in cui può essere usato un termometro a gas ideale, la scala del termometro a gas ideale coincide con quella assoluta o termodinamica. E' per questo motivo che la temperatura del termometro a gas ideale è espressa in *kelvin* (K).

In questo testo verranno indicate con il simbolo Θ le temperature misurate con il termometro a gas ideale, mentre con il simbolo T le temperature assolute o termodinamiche. Per quanto detto precedentemente, essendo queste temperature coincidenti nell'intervallo in cui sono definite entrambe, anche i simboli, in questo intervallo, possono essere scambiati.

Scale Celsius e Fahrenheit.

Due scale termometriche molto usate ancora oggi sono la scala Celsius e quella Fahrenheit.

La prima utilizza come unità di misura il grado Celsius o centigrado che è della stessa ampiezza del kelvin e del campione della scala del termometro a gas ideale, ma lo zero è spostato in maniera tale che la temperatura Celsius del punto triplo dell'acqua sia 0.01 °C. Quindi la temperatura Celsius è data da:

$$t_c = \Theta - 273.15$$

Storicamente tale scala è stata stabilita, come abbiamo già descritto, assegnando la temperatura di 0 °C al punto del ghiaccio (cioè la temperatura di una miscelazione di ghiaccio puro e di acqua distillata di fusione alla pressione di 1 atm) ed il valore di 100° al punto del vapore d'acqua (cioè la temperatura del vapore d'acqua puro a contatto con acqua distillata bollente e alla pressione di 1 atm). Il grado Celsius è perciò definito come la centesima parte della differenza tra la temperatura del vapore d'acqua e la temperatura del ghiaccio fondente.

La scala Fahrenheit non viene usata per scopi scientifici, ma è ancora molto usata presso i popoli di lingua inglese, tranne l'Inghilterra che dal 1964 ha adottato la scala Celsius per usi civili e commerciali.

Nella scala Fahrenheit la temperatura del ghiaccio fondente è di 32 °F, mentre quella del vapore d'acqua è 212 °F.

La relazione tra le temperature espresse in gradi Celsius, t_C e ed in gradi Fahrenheit, t_F , è data da:

$$t_F = 32 + \frac{9}{5} t_C = 32 + \frac{212 - 32}{100} t_C$$

Scala internazionale della temperatura.

L'uso del termometro a gas ideale per misure non particolarmente accurate di temperatura è piuttosto scomodo. Una misura di temperatura con il termometro a gas ideale richiede, infatti, una procedura piuttosto laboriosa ed impegnativa: essa va quindi considerata come un evento eccezionale e normalmente il risultato di una tale misura viene pubblicato su riviste scientifiche. Per misure di temperature in cui non è richiesta una estrema accuratezza, come per esempio nei processi industriali e civili, ma anche in moltissime applicazioni scientifiche, è stata concordata una scala pratica di temperatura che approssimasse al meglio la scala di temperature del termometro a gas ideale ma che fosse molto più accessibile e più semplice da usare.

La scala internazionale pratica di temperatura è costituita da un certo numero di punti fissi (per esempio il punto triplo dell'idrogeno, il punto di ebollizione dell'ossigeno, il punto triplo dell'acqua, il punto di vapore d'acqua, il punto di fusione dello zinco, il punto di fusione dell'oro) misurati con il termometro a gas a volume costante, e da un insieme di regole, tra cui c'è anche quella che specifica il tipo di termometro da usare (termometro a resistenza di platino, termocoppia platino-platino_rodio), per interpolare tra tali punti fissi.

Dilatazione termica.

Uno degli effetti più vistosi che accompagnano i cambiamenti di temperatura di un corpo, è quello della variazione, a parità di altre condizioni, delle dimensioni del corpo stesso.

L'aumento di ciascuna delle tre dimensioni di un solido, lunghezza, spessore ed altezza, si chiama ***dilatazione lineare***. Chiamiamo l il valore assunto da una di queste dimensioni alla temperatura Θ . Supponiamo che la temperatura venga aumentata di $\Delta\Theta$: corrispondentemente si osserva una variazione Δl nella dimensione considerata. Se la variazione di temperatura $\Delta\Theta$ non è molto grande (è infinitesima), allora Δl è dato da:

$$\Delta l = l \alpha \Delta\Theta$$

dove α è il *coefficiente di dilatazione lineare* del materiale considerato. Esso è definito dalla relazione:

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{d l}{d \Theta}$$

e rappresenta la variazione relativa della lunghezza l per una variazione della temperatura di un grado (si misura in gradi alla meno uno). Esso in generale è una funzione della temperatura, $\alpha = \alpha(\Theta)$. Tuttavia in molti casi e per un intervallo di temperature limitato, α può ritenersi con buona approssimazione costante, dipendente soltanto dal tipo di materiale di cui è fatto il corpo. In tal caso l'espressione

$$\ell = \ell_0(1 + \alpha\Delta\Theta)$$

vale anche per valori finiti di $\Delta\Theta$.

Se il solido è isotropo, la dilatazione termica è la stessa in tutte e tre le dimensioni, se invece il solido è anisotropo le dilatazioni relative alle tre dimensioni sono diverse.

Consideriamo ora una lamina fatta di materiale omogeneo ed isotropo, di dimensioni ℓ_1 ed ℓ_2 . In corrispondenza ad una variazione $\Delta\Theta$ di temperatura, ℓ_1 ed ℓ_2 variano in accordo alle relazioni:

$$\ell'_1 = \ell_1(1 + \alpha\Delta\Theta) \qquad \ell'_2 = \ell_2(1 + \alpha\Delta\Theta)$$

La nuova superficie è data da:

$$A' = \ell'_1 \ell'_2 = \ell_1(1 + \alpha\Delta\Theta)\ell_2(1 + \alpha\Delta\Theta) = \ell_1\ell_2(1 + 2\alpha\Delta\Theta + \alpha^2\Delta\Theta^2)$$

$$A' = A(1 + 2\alpha\Delta\Theta + \alpha^2\Delta\Theta^2) \approx A(1 + 2\alpha\Delta\Theta)$$

avendo trascurato il termine $A\alpha^2\Delta\Theta^2 = \Delta\ell_1\Delta\ell_2$ perché differenziale del secondo ordine. Pertanto $A' = A(1 + 2\alpha\Delta\Theta)$: il coefficiente di dilatazione termica superficiale è il doppio del coefficiente di dilatazione lineare.

In maniera analogia si può vedere che la dilatazione termica di un volume è legata alla variazione della temperatura dalla relazione:

$$V' = V(1 + 3\alpha\Delta\Theta)$$

il coefficiente di dilatazione termica di volume di un corpo isotropo è il triplo di quello di dilatazione lineare.

Per quanto riguarda i fluidi, sappiamo che questi non hanno una forma ben definita: ha senso quindi parlare solo di variazioni di volume. Mentre il volume di un gas è molto influenzato da variazioni di pressione e di temperatura, il volume di un liquido varia poco al variare sia della pressione che della temperatura.

Per i liquidi, analogamente a quanto fatto per i solidi, si può definire un coefficiente di dilatazione β (di volume) attraverso la relazione:

$$V' = V(1 + \beta\Delta\Theta) \Rightarrow \beta = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta\Theta}$$

Il coefficiente di dilatazione β dei liquidi è abbastanza indipendente dalla temperatura ed è circa 10 volte più grande del corrispondente coefficiente per i solidi.

L'acqua, che è il liquido più comune, ha un comportamento diverso dagli altri liquidi. Al di sopra dei 4 °C l'acqua si dilata con la temperatura anche se non in maniera lineare. Ma anche quando la temperatura viene abbassata al di sotto dei 4 °C l'acqua continua a dilatarsi.

L'acqua ha dunque una densità massima alla temperatura di 4 °C: in queste condizioni essa differisce per meno di 1 parte su 10000 da 1 gr/cm³. A tutte le altre temperature, la densità dell'acqua è minore di questo valore.

Equilibrio termodinamico.

In generale se un sistema termodinamico viene lasciato a se stesso, si osserva che, anche se inizialmente sono presenti fra le varie parti del sistema delle disuniformità quali quelle dovute a moti turbolenti^(*) e/o a differenze di pressione e temperatura, dopo un tempo più o meno lungo tali disuniformità scompaiono e si raggiunge uno stato nel quale non sono più evidenti moti macroscopici e le coordinate termodinamiche hanno valore costante nel sistema. Si dice che il sistema ha raggiunto uno stato di equilibrio termodinamico.

Si dirà che il sistema si trova in equilibrio termodinamico, se esso si trova contemporaneamente in:

- equilibrio meccanico, quando non esistono forze o momenti non equilibrati né all'interno tra le varie parti del sistema del sistema, né tra il sistema e l'ambiente circostante. In altri termini la pressione è la stessa in tutte le parti del sistema e, se il contenitore non è rigido, essa è la stessa dell'ambiente circostante.
- equilibrio chimico, quando non avvengono processi che tendono a modificare la composizione del sistema, come reazioni chimiche, né spostamenti di materia da una parte all'altra del sistema, come accade per esempio quando una sostanza entra in soluzione o quando una sostanza cambia fase, per esempio da liquido a vapore. (Con l'espressione reazione chimica si intendono sia le reazioni chimiche vere e proprie che il trasporto di materia e i cambiamenti di fase.)
- equilibrio termico, quando tutte le parti del sistema hanno la stessa temperatura e, se le pareti che circondano il sistema sono conduttrici, questa coincide con quella dell'ambiente circostante.

Il coesistere dell'equilibrio meccanico, chimico e termico determina l'equilibrio termodinamico.

Una volta determinate le coordinate che descrivono il sistema, i valori che esse assumono per un certo stato di equilibrio sono caratteristici di quello stato e non dipendono dalla maniera con cui lo stato è stato raggiunto. *Le coordinate termodinamiche sono delle variabili di stato.*

Equazioni di stato.

Consideriamo un sistema in equilibrio termodinamico, per esempio del gas contenuto in un recipiente fornito di strumenti per misurare la pressione, il volume e la temperatura.

E' noto dall'esperimento che se vengono fissati a priori i valori del volume e della temperatura, non è possibile fissare a proprio piacimento anche il valore della pressione. Una volta fissati i valori di V e Θ , infatti, la natura determina il valore della pressione P all'equilibrio. Analogamente una volta fissati i valori P e Θ , resta fissato il valore di V all'equilibrio. Possiamo concludere che, delle tre coordinate termodinamiche, pressione, volume e temperatura, solo due sono indipendenti.

Pertanto deve esistere una relazione, valida all'equilibrio, che collega i valori delle tre coordinate termodinamiche, così che solo due di esse risultano indipendenti. Tale relazione si chiama equazione di stato.

$$f(P, V, \Theta) = 0$$

Essa è valida solo per gli stati di equilibrio termodinamico. Infatti se il sistema non è in uno stato di equilibrio termodinamico, perché sta, per esempio, subendo una trasformazione, forse potrebbe essere possibile valutare, in ogni istante della trasformazione, il volume occupato, ma ci potrebbero essere difficoltà a misurare la pressione o la temperatura in quanto queste coordinate potrebbero non avere lo stesso valore in ogni punto del sistema.

^(*) Si pensi ai moti convettivi che sono presenti in un recipiente contenente acqua che viene riscaldata a contatto di una fiamma. L'acqua sul fondo del recipiente, essendo più vicina alla fiamma, si riscalda e si dilata. Essendo quindi a densità più bassa tende a portarsi in superficie: si stabiliscono così dei moti convettivi che scambiano l'acqua superficiale con quella del fondo del recipiente e viceversa. Quando l'interazione con l'esterno viene rimossa, la fiamma viene spenta, i moti convettivi si smorzano e il liquido dopo un poco torna in quiete.

Ogni sistema termodinamico ha la sua equazione di stato la quale collega le coordinate termodinamiche di tipo meccanico (per es. la pressione ed il volume) alla temperatura. In molti casi, comunque, la relazione tra le coordinate è così complicata da non poter essere espressa in maniera analitica.

L'equazione di stato descrive le caratteristiche specifiche di un sistema: essa deve essere determinata sperimentalmente o derivata per via teorica sulla base di una teoria molecolare controllata sperimentalmente. Essa pertanto riassume i risultati di misure accurate eseguite in un intervallo delle coordinate termodinamiche. Quindi essa è accurata nei limiti dell'accuratezza degli esperimenti su cui si fonda e la sua validità è limitata all'intervallo delle coordinate termodinamiche in cui sono state eseguite le misure. Applicare l'equazione di stato al di fuori di tale intervallo può portare a risultati errati, in quanto al di fuori dell'intervallo di validità, l'equazione di stato può avere una espressione completamente diversa.

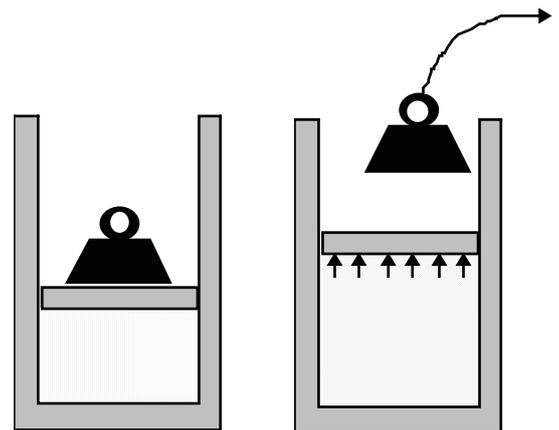
Trasformazioni.

Supponiamo che in un sistema, inizialmente in uno stato di equilibrio termodinamico, vengano alterate le condizioni in maniera tale che uno dei tre tipi di equilibrio, necessari per l'esistenza dell'equilibrio termodinamico, venga a mancare. Il sistema allora evolve passando attraverso stati di non equilibrio per raggiungere uno stato finale che è, ancora una volta, uno stato di equilibrio termodinamico.

Si dice che il sistema ha subito un cambiamento di stato. Il passaggio da uno stato di equilibrio ad un altro stato di equilibrio si chiama trasformazione.

Consideriamo un sistema termodinamico costituito da una certa quantità di gas racchiusa in un cilindro dotato di un pistone mobile, come rappresentato in figura. In condizioni di equilibrio la forza esercitata dal gas sul pistone è bilanciata da una forza uguale ed opposta esercitata dall'ambiente esterno (nel caso della figura essa è uguale alla forza dovuta alla pressione esterna più una forza di intensità pari al peso del corpo poggiato sul pistone stesso).

Supponiamo per esempio che la risultante delle forze agenti sul pistone vari improvvisamente così da dare origine ad una forza netta, non bilanciata tra l'interno e l'esterno, per esempio rimuovendo improvvisamente il peso poggiato sul pistone. In questo caso si



dirà che l'equilibrio meccanico è rotto. A seguito di ciò nel sistema possono accadere i seguenti fenomeni:

- 1) si possono originare dei moti turbolenti come conseguenza del fatto che le forze non sono più bilanciate in tutti i punti del sistema e tra il sistema e l'ambiente esterno (nel caso raffigurato in figura, il pistone sarà spinto verso l'alto). Si potrebbero addirittura avere moti accelerati del sistema nel suo insieme.
- 2) come risultato di questi moti si può avere una distribuzione non uniforme di temperatura (gradiente di temperatura): per esempio un aumento della temperatura può essere causato dall'attrito tra le parti del sistema messe in moto relative dalle forze non equilibrate (si pensi per esempio all'attrito tra il pistone e le pareti del cilindro). Si potrebbe determinare una differenza finita di temperatura tra il sistema e l'ambiente circostante.
- 3) Queste brusche variazioni nelle forze e di temperatura possono dare origine a reazioni chimiche (per esempio se è presente dell'acqua, potrebbe passare dalla fase liquida a quella di vapore).

La rottura dell'equilibrio meccanico, costringe il sistema ad un cambiamento di stato. Il sistema passa attraverso una serie di stati di non equilibrio, in cui le coordinate termodinamiche macroscopiche non sono definite in quanto non assumono lo stesso valore in tutte le parti del sistema.

Una trasformazione che avviene passando per stati di non equilibrio *non è descrivibile* in termodinamica.

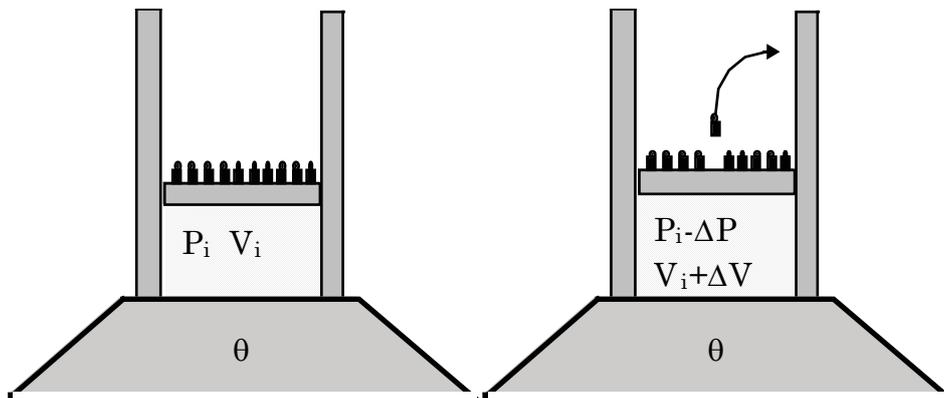
Ne segue che per poterla descrivere, occorre che la trasformazione passi per stati di equilibrio termodinamico: una trasformazione di questo tipo può essere realizzata se le forze esterne agenti sul sistema vengono variate di tanto poco da dare luogo ad una forza infinitesima non equilibrata, in questo modo lo stato del sistema differisce di un infinitesimo da uno stato di equilibrio e quindi è ancora uno stato di equilibrio. Variando le forze o la temperatura esterna sempre di un infinitesimo alla volta, ed aspettando un tempo sufficientemente lungo prima di produrre la successiva variazione infinitesima, in modo che l'attesa è sufficiente perché il sistema si porti nello stato di equilibrio immediatamente vicino a quello di partenza, è possibile far passare il sistema dallo stato iniziale a quello finale passando attraverso una serie di stati di equilibrio termodinamico, o comunque stati che differiscono per un infinitesimo da uno stato di equilibrio termodinamico e pertanto, a tutti gli effetti, ancora confondibili con uno stato di equilibrio. E' inutile precisare che in questo modo è possibile connettere due qualunque stati del sistema, anche se separati da una differenza finita delle coordinate termodinamiche, come per esempio una differenza finita di temperatura.

Ci si rende conto che, per il fatto che dopo ogni perturbazione infinitesima è necessario aspettare il tempo sufficiente perché il sistema si riporti nel nuovo stato di equilibrio termodinamico, è necessario un tempo molto lungo perché una trasformazione di questo tipo abbia luogo. Questo tipo di trasformazioni si chiamano *quasi statiche*: lo stato del sistema è in ogni istante uno stato di equilibrio o uno stato che differisce di un infinitesimo da uno stato di equilibrio e quindi può essere considerato a tutti gli effetti uno stato di equilibrio.

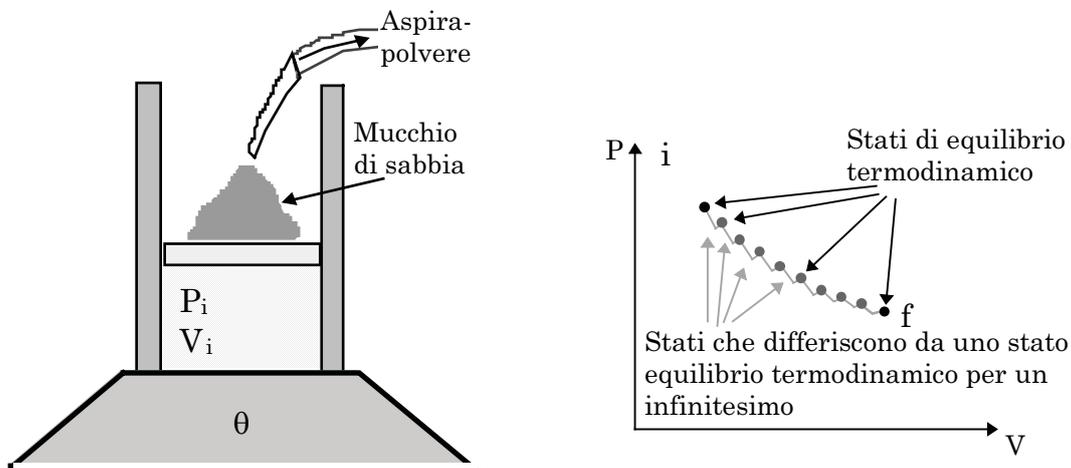
Le trasformazioni quasi statiche sono trasformazioni ideali e non possono mai essere rigorosamente realizzate in laboratorio. Tuttavia possono essere approssimate con buona precisione.

Se durante la trasformazione quasi statica che fa passare il sistema dallo stato iniziale i allo stato finale f non ci sono effetti dissipativi, allora la trasformazione risulterà anche *reversibile* nel senso che può essere percorsa a ritroso, da f a i . Naturalmente quando il sistema ritorna nello stato iniziale anche l'ambiente circostante viene riportato nella situazione iniziale.

Consideriamo per esempio un sistema termodinamico costituito da una certa quantità di gas contenuta in un cilindro verticale chiuso da un pistone a tenuta. Supponiamo che inizialmente il gas si trovi alla pressione P_i , fornita dalla pressione atmosferica e da opportuni pesi poggiati sul pistone, ed occupi il volume V_i . Supponiamo inoltre di voler eseguire una trasformazione reversibile che porti il gas dal volume iniziale V_i al volume V_f più grande di V_i a temperatura costante. Questa trasformazione si chiama *espansione isoterma*. Lo stato iniziale del sistema, che è uno stato di equilibrio, è rappresentato da un punto nel piano PV. Se ora togliamo contemporaneamente tutti i pesi poggiati sul pistone, allora avviene una rapida espansione in cui pressione e temperatura non sono più globalmente definite, il pistone acquista energia cinetica, si sviluppano degli attriti, etc. Si noti che gli stadi intermedi *non sono rappresentabili* nel piano PV, proprio perché non essendo stati di equilibrio, in essi le variabili termodinamiche non sono definite, nel senso che non hanno un unico valore in tutte le parti del sistema. Chiaramente questa trasformazione non ha le caratteristiche di una trasformazione reversibile. Per fare in modo che essa sia reversibile operiamo nel seguente modo: mettiamo innanzitutto il cilindro in contatto termico con un termostato a temperatura Θ (per termostato si intende un dispositivo che sia in grado di mantenere costante la sua temperatura, in qualsiasi condizione).



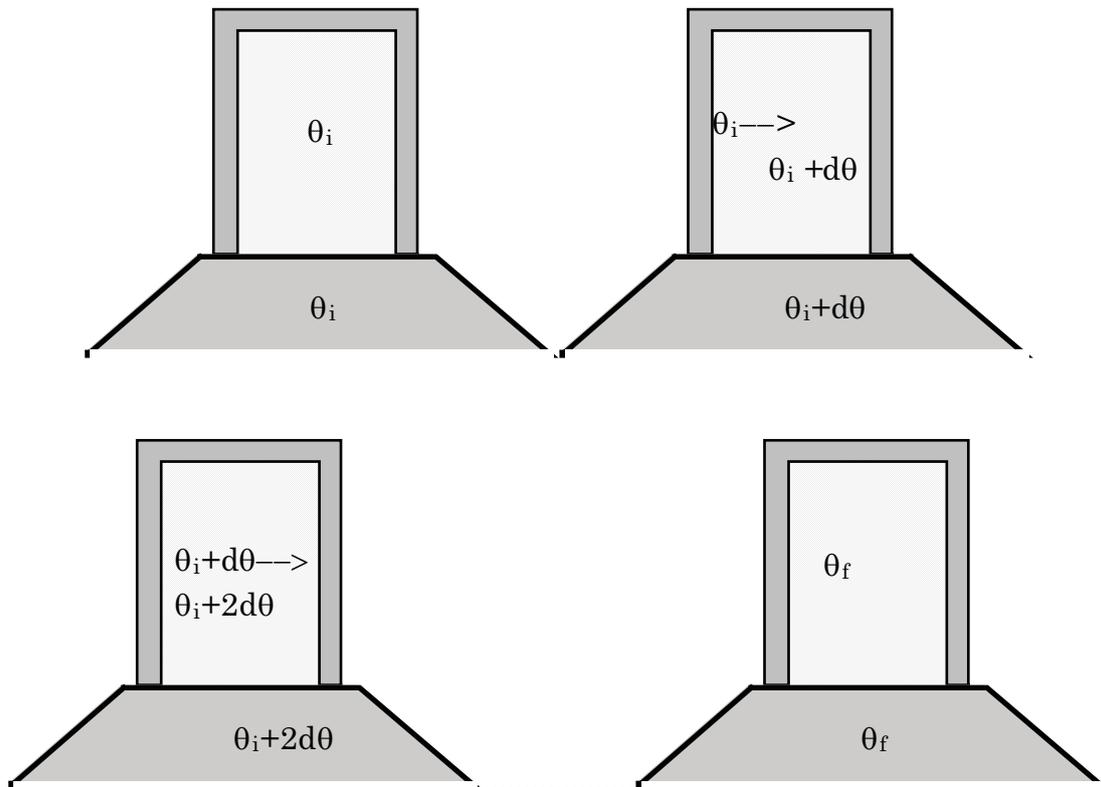
Poi si diminuisce la pressione iniziale P_i di una piccola quantità ΔP per esempio togliendo uno solo dei piccoli pesi poggiati sul pistone, si aspetta che il gas abbia raggiunto il nuovo stato di equilibrio, con il volume che è diventato un po' più grande $V_i + \Delta V$, con la pressione che ha assunto il valore $P_i - \Delta P$ in tutto il volume del gas e con la temperatura che si è riequilibrata al valore Θ attraverso scambi termici con il termostato. Continuando a rimuovere piccoli pesi dal pistone, cosa che corrisponde a ridurre la pressione di piccole quantità, attendendo ogni volta un tempo sufficientemente lungo, in maniera da essere sicuri che l'equilibrio si sia ristabilito, si può raggiungere lo stato finale caratterizzato dai valori delle variabili termodinamiche V_f e P_f . Durante ciascuna fase intermedia il sistema è o in uno stato di equilibrio o in uno stato che differisce da quello di equilibrio di un infinitesimo, e quindi anch'esso di equilibrio: ne segue che gli stati intermedi sono tutti rappresentabili nel piano PV. Il punto rappresentativo del sistema si muoverà nel piano PV lungo la spezzata che al limite, per decrementi infinitesimi della pressione, tende ad una curva continua che collega lo stato iniziale allo stato finale. Questa linea indica una trasformazione costituita da una successione di stati intermedi di equilibrio e pertanto è un esempio di trasformazione quasi statica.



Se invece si vuole realizzare in maniera reversibile il riscaldamento di un corpo dalla temperatura Θ_i alla temperatura Θ_f occorre disporre di una serie infinita di termostati in cui, considerato uno qualsiasi di questi termostati a temperatura intermedia Θ , il termostato con temperatura immediatamente superiore ha una temperatura che differisce per un infinitesimo ($\Theta + d\Theta$) da quella del termostato considerato (nel caso di riscaldamento di un corpo $d\Theta$ positivo, in caso di raffreddamento sarà negativo).

Si mette quindi in contatto termico il corpo con un termostato dopo l'altro: il termostato seguente avrà una temperatura leggermente più grande di quello precedente se la temperatura finale da raggiungere è maggiore di quella iniziale. Si attende quindi ogni volta che si ristabilisca l'equilibrio

termico, si attende cioè che il gas si porti alla temperatura del termostato ($\Theta+d\Theta$). L'operazione viene ripetuta fino a che il sistema non raggiunga la temperatura finale Θ_f .



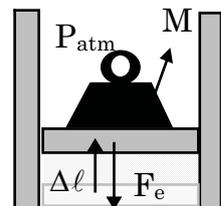
In entrambi gli esempi precedenti, se non ci sono fenomeni dissipativi, forze di attrito, dissipazione per effetto Joule all'interno di una resistenza, etc., le trasformazioni quasi statiche possono essere percorse anche in senso inverso, così che sia il sistema che l'ambiente circostante possono essere riportati nelle condizioni iniziali. In queste circostanze le trasformazioni quasi statiche sono anche reversibili.

Lavoro.

Durante una trasformazione, il sistema può compiere lavoro sull'ambiente circostante. Indichiamo con F_e la forza esercitata dall'ambiente circostante sul sistema²: nel caso mostrato in figura, la forza esterna agisce sul pistone ed è costante dato che la pressione atmosferica è costante ed anche la massa M del peso appoggiato sul pistone è costante. Supponiamo, sempre facendo riferimento alla figura, che il pistone, a causa della espansione del sistema, subisca uno spostamento $\Delta\ell$, il lavoro W_e eseguito dalla forza esterna (costante), e quindi dall'ambiente esterno sul sistema, è dato da:

$$F_e = P_{atm}S + Mg$$

(S superficie del pistone)



² Come sistema termodinamico stiamo considerando una certa quantità di gas contenuta in un cilindro a tenuta di area S . La pressione esterna è data dalla P_{atm} più quella dovuta ad un peso di massa M poggiate sul pistone:

$$P_e = P_{atm} + \frac{Mg}{S}$$

$$W_e = - F_e \Delta \ell$$

il segno negativo sta ad indicare che nel caso considerato lo spostamento è opposto alla forza. Il lavoro W effettuato dal sistema sull'ambiente esterno è opposto a quello fatto dall'ambiente esterno ($-W_e$). Pertanto:

$$W = - W_e = F_e \Delta \ell$$

Tenendo conto che la F_e può essere espressa in termini della pressione esterna come

$$F_e = P_e S \quad \left(\text{nel caso della figura } P_e = P_{\text{atm}} + \frac{Mg}{S} \right)$$

dove S è la superficie del pistone, l'espressione precedente diventa:

$$W = P_e S \Delta \ell = P_e \Delta V$$

Infatti $S \Delta \ell$ è proprio la variazione di volume del sistema. Se la pressione esterna rimane costante, come nel caso mostrato in figura, l'espressione precedente può essere utilizzata sempre, sia se la trasformazione subita dal sistema è una trasformazione reversibile o una trasformazione irreversibile.

Se la trasformazione è quasi statica, tutti gli stati intermedi sono stati di equilibrio termodinamico e quindi la pressione esterna P_e è bilanciata dalla pressione P esercitata dal sistema sul pistone:

$$P_e = P$$

per cui il lavoro W fatto dal sistema sull'esterno può essere valutato utilizzando le coordinate termodinamiche del sistema al posto di quelle dell'ambiente circostante:

$$W = P \Delta V$$

Per una trasformazione infinitesima avremo:

- trasformazione non quasi statica $dW = P_e dV$
- trasformazione quasi statica $dW = P dV$

In conclusione per il calcolo del lavoro termodinamico, se la trasformazione non è quasi statica, e quindi non è reversibile, siamo costretti ad usare le coordinate termodinamiche dell'ambiente esterno, in quanto le coordinate termodinamiche del sistema non sono definite durante la trasformazione. Se invece la trasformazione è reversibile, e quindi anche quasi statica, essendo gli stati intermedi stati di equilibrio termodinamico in cui sia la pressione del sistema che la sua temperatura hanno lo stesso valore in tutte le parti del sistema ed i valori della temperatura e della pressione sono anche uguali ai corrispondenti valori dell'ambiente esterno se le pareti sono conduttrici e non rigide, allora è possibile utilizzare nel calcolo del lavoro le coordinate termodinamiche del sistema.

La definizione di lavoro in termodinamica è la stessa di quella data in meccanica. L'unica differenza consiste nel fatto che in Termodinamica il lavoro è considerato positivo se viene effettuato dal sistema sull'ambiente circostante. La ragione di tale convenzione è legata al fatto che la termodinamica è stata sviluppata in connessione alle macchine termiche a cui è demandato il compito di trasformare l'energia interna di un sistema in lavoro meccanico.

Il lavoro eseguito da un sistema termodinamico in trasformazioni reversibili, e quindi quasi statiche, può essere espresso mediante due variabili di stato, una intensiva, l'altra estensiva(*). Se la particolare azione scambiata dal sistema con l'esterno può essere rappresentata della variabile intensiva Y e della corrispondente variabile estensiva X: il lavoro compiuto dal sistema per una trasformazione quasi statica infinitesima è dato da:

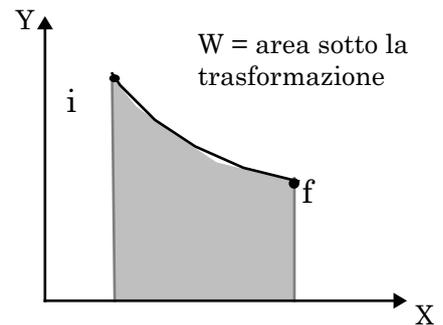
$$dW = Y dX$$

Se sono presenti più azioni contemporaneamente, il lavoro complessivo si otterrà come somma dei contributi dovuti alle singole azioni.

Il lavoro complessivo effettuato dal sistema durante la trasformazione quasi statica che lo fa passare dallo stato iniziale i allo stato finale f, è dato dalla somma dei lavori elementari effettuati dal sistema sui tratti infinitesimi di trasformazione, cioè:

$$W = \int_{C,i}^f dW = \int_{C,i}^f YdX$$

dove l'integrale è calcolato lungo la trasformazione C. Siccome la trasformazione è quasi statica allora è rappresentabile mediante una curva nel diagramma XY. Il lavoro è dato dall'area sotto la curva che rappresenta la trasformazione, preso con il segno positivo se lo stato finale è caratterizzato da un valore della coordinata X maggiore di quello relativo allo stato iniziale, col segno negativo nel caso contrario.

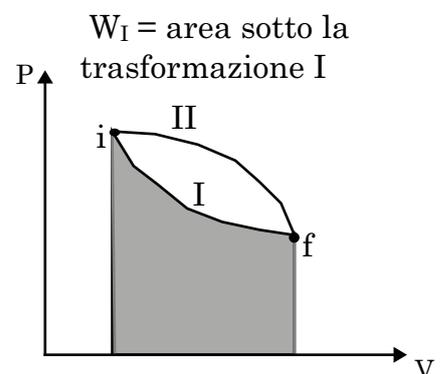


Se il sistema è costituito da una certa quantità di gas contenuto in un cilindro munito di pistone a tenuta, il lavoro eseguito dal sistema in una trasformazione quasi statica che lo porta dallo stato iniziale i allo stato finale f è dato da:

$$W = \int_{i,i}^f PdV$$

Se la trasformazione quasi statica è rappresentata nel piano PV, detto piano di Clapeyron, dalla curva I, il lavoro è pari all'area racchiusa dalla curva I, dall'asse dei volumi V, e dalle rette parallele all'asse delle ordinate, P, passanti per gli estremi della trasformazione. Il lavoro risulta positivo se V_f è maggiore di V_i , negativo nel caso contrario. Se la trasformazione anziché avvenire lungo la curva I avviene lungo la curva II, il lavoro compiuto in questa seconda trasformazione è diverso da quello effettuato nella trasformazione I, come si può intuire confrontando le aree al di sotto delle due trasformazioni.

In conclusione il lavoro compiuto da un sistema termodinamico



(*) Le variabili intensive, temperatura, pressione, tensione nella corda, etc, sono quelle che non dipendono dalle dimensioni del sistema. Infatti se pensiamo di suddividere in due parti il sistema in equilibrio e supponendo che l'equilibrio si conservi, la temperatura, la pressione o la tensione sono le stesse nelle due parti. Le variabili estensive, massa, volume, lunghezza della corda, etc, invece dipendono dalle dimensioni del sistema.

nel suo passaggio dallo stato i allo stato f dipende sia dagli stati iniziale e finale ma anche dalla particolare trasformazione quasi statica eseguita per passare da i a f.

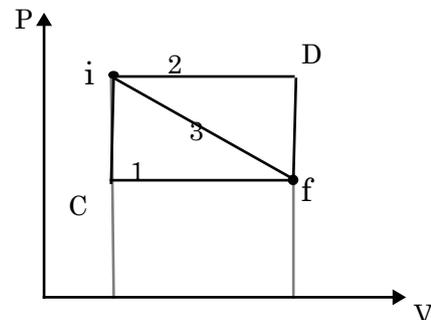
A titolo di esempio consideriamo tre trasformazioni che portano il sistema dallo stesso stato iniziale i allo stesso stato finale f, composte da:

- a) isocora + isobara^(*)
- b) isobara + isocora
- 3) trasformazione rappresentata nel piano PV da un segmento di retta che connette lo stato iniziale con lo stato finale.

$$W_1 = \int_i^f PdV = \underbrace{\int_i^C PdV}_{=0 \text{ isocora } dV=0} + \int_C^f PdV = P_f \int_C^f dV = P_f [V]_C^f = \underbrace{P_f (V_f - V_i)}_{V_c = V_i}$$

$$W_2 = \int_i^f PdV = \int_i^D PdV + \underbrace{\int_D^f PdV}_{=0 \text{ isocora } dV=0} = P_i \int_i^D dV = P_i [V]_i^D = \underbrace{P_i (V_f - V_i)}_{V_D = V_f}$$

$$W_3 = \text{Area sotto la trasformazione} = W_1 + \frac{1}{2} (P_i - P_f) (V_f - V_i)$$

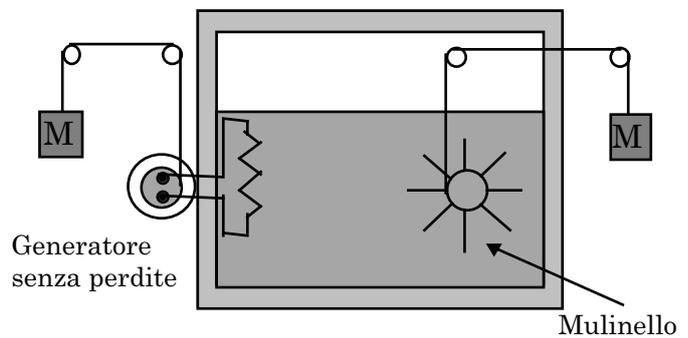


Questo esempio mostra chiaramente che il lavoro dipende dalla trasformazione seguita. Matematicamente questo si esprime dicendo che il lavoro infinitesimo $\delta W = PdV$ non è un differenziale esatto, cioè non è il differenziale di una funzione delle coordinate termodinamiche. Non esiste, cioè, una funzione delle coordinate termodinamiche tale che la differenza dei valori da essa assunti nello stato finale ed iniziale dia il lavoro effettuato nella trasformazione. E' per questo motivo che il lavoro infinitesimo si indica con il simbolo δW anziché dW , proprio per ricordare che non è il differenziale di una funzione, ma solo una quantità infinitesima.

(*) Si dice isocora una trasformazione che avviene a volume costante, isobara una trasformazione a pressione costante.

Lavoro adiabatico.

Supponiamo di isolare il sistema dall'ambiente circostante con pareti adiabatiche in maniera da impedire, scambi termici, cioè interazioni con l'ambiente circostante derivanti da una differenza di temperatura tra il sistema e l'ambiente circostante. Possiamo considerare, tanto per fissare le idee, una certa quantità di acqua in un recipiente adiabatico alla pressione atmosferica. Supponiamo che Θ_i sia la temperatura iniziale del sistema e di voler effettuare una trasformazione adiabatica, (senza cioè che ci siano interazioni con l'ambiente esterno causate da una differenza di temperatura tra l'ambiente ed il sistema stesso), che porti il sistema ad una temperatura più elevata Θ_f mentre la pressione resta costante: uguale alla pressione atmosferica.



Facendo riferimento al sistema rappresentato in figura, per portare l'acqua dalla temperatura iniziale Θ_i alla temperatura finale Θ_f si può far girare il mulinello eseguendo del lavoro meccanico. Le forze di attrito viscoso tra le pale del mulinello e l'acqua dissipano l'energia e danno luogo ad una variazione della temperatura dell'acqua. In maniera alternativa si può produrre energia elettrica eseguendo del lavoro meccanico su di un generatore elettrico senza perdite. L'energia elettrica viene poi dissipata all'interno di un resistore posto nell'acqua. Se si considera il generatore elettrico come parte del sistema anche questa seconda trasformazione viene realizzata con la sola esecuzione di lavoro adiabatico. Naturalmente ci sono infiniti modi per effettuare la trasformazione con l'esecuzione di solo lavoro adiabatico: si può per esempio variare la durata della trasformazione variando la rapidità di esecuzione del lavoro adiabatico, utilizzando per esempio corpi con massa diversa per azionare il mulinello o il generatore elettrico. Inoltre, si può realizzare la trasformazione utilizzando in parte il lavoro meccanico effettuato sul mulinello ed in parte quello effettuato sul generatore elettrico: variando i due contributi si ottengono trasformazioni diverse, etc.

Si osserva che il lavoro eseguito dal sistema in una qualunque trasformazione adiabatica che porti il sistema dallo stato iniziale i allo stato finale f , è sempre lo stesso: esso cioè è indipendente dalla trasformazione.

In meccanica l'osservazione che il lavoro effettuato da alcune forze fosse indipendente dal percorso seguito dal punto materiale per andare dalla posizione iniziale alla posizione finale ci aveva permesso di classificare tali forze come *forze conservative* e di stabilire l'esistenza di una funzione della posizione del punto materiale, caratteristica della particolare forza conservativa in considerazione, che ci consentiva di calcolare il lavoro effettuato dalla forza come differenza dei valori assunti dalla funzione nella posizione iniziale e in quella finale del percorso effettuato.

$$\Delta U_p = U_{pf} - U_{pi} = -W_{if}$$

Alla stessa maniera, in termodinamica, l'osservazione che il lavoro adiabatico fatto da un sistema termodinamico dipende soltanto dagli stati iniziale e finale, e non dalla particolare trasformazione seguita per passare da uno stato all'altro, ci permette di dire che ***deve esistere una funzione delle coordinate termodinamiche*** che rappresentano ***lo stato del sistema*** tale che la differenza dei valori da essa assunti nello stato iniziale ed in quello finale è proprio uguale al lavoro eseguito dal sistema durante la trasformazione. Tale funzione delle variabili di stato del sistema (o, più semplicemente, *funzione di stato*) è detta *energia interna* del sistema e l'affermazione precedente si traduce nella relazione:

$$U_i - U_f = W_{\text{if(adiabatico)}} \Rightarrow \Delta U = U_f - U_i = -W_{\text{if(adiabatico)}}$$

Il segno negativo indica che quando il sistema esegue del lavoro adiabatico, $W_{\text{if}} > 0$, lo fa a spese della sua energia interna, che quindi diminuisce: $\Delta U < 0$.

Funzione energia interna.

La relazione

$$\Delta U = U_f - U_i = -W_{\text{if(adiabatico)}}$$

esprime il principio di conservazione dell'energia per una particolare classe di trasformazioni. Però esprime anche qualcosa in più: afferma cioè che esiste una funzione, l'energia interna U , che è funzione dello stato del sistema, è funzione cioè di tutte le coordinate termodinamiche necessarie e sufficienti per specificare lo stato del sistema.

Non sempre la funzione U può essere messa in una formula matematicamente semplice, anzi di solito si ignora completamente la sua espressione. *Quello che però è importante è che tale funzione esista, e sia una funzione di stato.*

Questo significa che anche quando *la trasformazione che porta il sistema dallo stato iniziale i allo stato finale f non è adiabatica, la variazione dell'energia interna è la stessa che in una trasformazione adiabatica, dipende cioè solo dallo stato iniziale e dallo stato finale.*

Se il sistema termodinamico è una certa quantità di una sostanza pura, per esempio del gas contenuto in un recipiente, gli stati possono essere descritti mediante tre coordinate termodinamiche P, V, Θ legate tra loro da una equazione di stato. In altri termini sono sufficienti due di queste coordinate per individuare lo stato del sistema. L'energia interna, essendo una funzione di stato, è dunque funzione di una qualunque coppia di queste due coordinate, per esempio $U(\Theta, V)$, oppure $U(\Theta, P)$, oppure ancora $U(P, V)$.

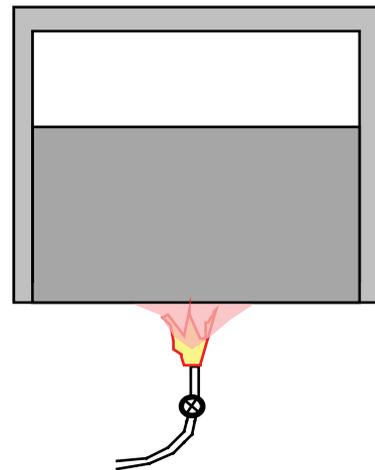
Per una trasformazione infinitesima la variazione di energia interna è pari a dU , dove dU è un differenziale esatto.

Il primo principio della termodinamica.

E' ben noto che una trasformazione in cui la temperatura di una certa quantità di acqua viene portata a pressione costante, per esempio alla pressione atmosferica, dal valore iniziale Θ_i al valore $\Theta_f > \Theta_i$, si può realizzare senza bisogno di eseguire alcun lavoro. E' sufficiente infatti far interagire termicamente, attraverso pareti conduttrici, il sistema, nel nostro caso l'acqua, con la fiamma di un becco bunsen (o con un termostato).

In questa trasformazione la variazione della funzione energia interna è la stessa che si può determinare nel caso di una trasformazione adiabatica che faccia passare il sistema dallo stesso stato iniziale allo stesso stato finale.

$$\Delta U = U_f - U_i$$



In questo caso però non è stato eseguito alcun lavoro, mentre sono stati consentiti scambi termici tra il sistema e l'ambiente circostante, interazioni cioè causate da una differenza di temperatura tra il sistema e l'ambiente circostante.

Si definisce **calore**, Q , ciò che è stato scambiato tra il sistema e l'ambiente circostante a causa di una differenza di temperatura.

Affinché il principio di conservazione dell'energia continui a valere occorre che il calore scambiato durante la trasformazione deve essere uguale alla variazione dell'energia interna del sistema:

$$\Delta U = Q$$

Per convenzione, legata al funzionamento delle macchine termiche, il calore è considerato positivo se assorbito dal sistema, negativo se ceduto.

Naturalmente, nel caso più generale, in cui la trasformazione da uno stato iniziale i ad uno stato finale f viene realizzata sia effettuando del lavoro, sia consentendo scambi di calore tra il sistema e l'ambiente circostante a causa di una differenza di temperatura, la variazione di energia interna è data da:

$$\Delta U = Q - W_{if}$$

L'espressione $\Delta U = Q - W_{if}$ rappresenta la formulazione matematica del ***primo principio della termodinamica***. Esso afferma che quando un sistema passa dallo stato iniziale i allo stato finale f , la variazione dell'energia interna non dipende dalla particolare trasformazione eseguita ma soltanto dallo stato iniziale e da quello finale, ed è pari all'energia acquisita dall'ambiente circostante come flusso di calore meno il lavoro eseguito sull'ambiente circostante.

Il primo principio della termodinamica può essere applicato in ogni processo che avviene in natura in cui intervengano scambi di energia anche sotto forma di calore. Esso vale sia per processi reversibili che per processi irreversibili.

Infatti nei processi irreversibili, non quasi statici, anche se le trasformazioni non sono rappresentate da una successione di stati di equilibrio termodinamico, purché tali trasformazioni colleghino due stati di equilibrio termodinamico, può essere applicato il primo principio perché nella sua formulazione intervengono solo gli stati iniziale e finale e non la trasformazione seguita.

Possiamo concludere sottolineando i punti salienti contenuti nella formulazione del primo principio della termodinamica:

- 1) esiste la funzione energia interna del sistema che è funzione dello stato del sistema;
- 2) l'energia si conserva;
- 3) il calore è una forma di energia, in particolare è l'energia scambiata tra il sistema e l'ambiente circostante a causa di una differenza di temperatura. In altri termini è l'energia che transita attraverso i confini del sistema a causa di una differenza di temperatura tra il sistema e l'ambiente circostante. Essendo il calore un'energia, nel Sistema Internazionale di Unità di Misura si misura in Joule.

Forma differenziale del primo principio della termodinamica.

Se il sistema termodinamico subisce una trasformazione reversibile, essa passa per stati di equilibrio termodinamico e pertanto può essere suddivisa in tratti infinitesimi. Per ciascun tratto della trasformazione si può applicare il primo principio della termodinamica. Riferendosi ad un tratto infinitesimo di trasformazione, il primo principio si scriverà nella forma:

$$dU = \delta Q - \delta W$$

Mentre il simbolo dU indica un differenziale esatto, cioè il differenziale di una funzione di stato, i simboli δQ e δW indicano soltanto delle quantità infinitesime in quanto né il calore né il lavoro

scambiati sono delle funzioni di stato, essi infatti dipendono dalla trasformazione usata per passare da uno stato all'altro.

Se il sistema è un gas, essendo la trasformazione quasi statica, si avrà:

$$dU = \delta Q - PdV$$

dove U è una funzione di due delle tre coordinate termodinamiche P, V, Θ .

Il calore.

Sulla base del primo principio della termodinamica un sistema può scambiare energia con l'ambiente circostante o scambiando calore o eseguendo del lavoro. Il calore dunque è energia in transito attraverso i confini del sistema, transito causato da un salto di temperatura tra il sistema e l'ambiente circostante: si può quindi parlare di assorbimento o cessione di calore ma non di calore contenuto in un sistema. Un sistema infatti possiede un'energia interna, non del calore. Lo scambio di calore attraverso i confini del sistema può avvenire con tre meccanismi diversi: conduzione termica, convezione termica, ed irraggiamento termico. Tutti e tre questi meccanismi di *trasmissione del calore* sono innescati da una differenza di temperatura tra il sistema e l'ambiente circostante.

Così come il lavoro anche il calore scambiato con l'ambiente circostante dipende oltre che dallo stato iniziale e dallo stato finale anche dalla trasformazione seguita per passare da i a f. E' la quantità $Q - W$, cioè il calore assorbito meno il lavoro eseguito dal sistema che è indipendente dalla trasformazione effettuata: tale quantità è proprio uguale alla variazione di energia interna del sistema.

Se un sistema termodinamico esegue un ciclo, ritorna cioè nella situazione di partenza, la variazione dell'energia interna è nulla, sicché in un ciclo il calore assorbito è uguale al lavoro eseguito dal sistema:

$$\Delta U = 0$$

$$Q = W$$

il sistema può assorbire calore dall'ambiente circostante e restituire lavoro o assorbire lavoro e restituire calore.

Il primo principio della termodinamica stabilisce dunque l'equivalenza tra calore e lavoro meccanico: è possibile quindi, in base al primo principio della termodinamica, assorbire calore da un termostato e trasformarlo in lavoro meccanico. Il primo principio della termodinamica è quindi particolarmente importante, perché per la prima volta permette di ottenere movimento (lavoro meccanico) partendo dal calore che movimento non è, almeno dal punto di vista macroscopico. Prima di questa equazione bisognava partire da qualcosa in moto per produrre movimento da qualche altra parte: cascate, vento, movimento prodotto dalla forza muscolare di animali o schiavi, ecc. E' chiaro che il primo principio della termodinamica apre nuove prospettive.

La calorimetria

Ancora prima che fosse stabilito il primo principio della termodinamica che identificava il calore come una forma di energia in transito attraverso i confini di un sistema termodinamico, il calore veniva identificato come ciò che veniva scambiato tra sistema e ambiente circostante a causa di una differenza di temperatura e definito in maniera operativa attraverso la definizione di un campione e di un metodo di misura. I metodi messi a punto da questa parte della fisica, che va sotto il nome di

Calorimetria, vengono utilizzati ancora oggi per effettuare misure di quantità di calore: e' bene rivederli anche alla luce del primo principio della termodinamica.

Capacità termica e calore specifico.

Quando una certa quantità di calore viene ceduta ad un sistema, in generale³ si produce un innalzamento della temperatura del sistema.

Se il sistema assorbe una quantità di calore Q e la sua temperatura passa da Θ_1 a Θ_2 , si definisce *capacità termica media* nell'intervallo di temperatura Θ_1, Θ_2 la quantità:

$$C_{\text{media}} = \frac{Q}{\Theta_2 - \Theta_1} = \frac{Q}{\Delta\Theta}$$

La *capacità termica alla temperatura* Θ_1 è data da:

$$C = \lim_{\Theta_2 \rightarrow \Theta_1} \frac{Q}{\Theta_2 - \Theta_1} = \lim_{\Delta\Theta \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta\Theta} = \frac{\delta Q}{d\Theta}$$

Ripetendo l'operazione di limite per ogni valore di Θ_1 si ottiene la capacità termica del sistema in funzione della temperatura.

Nel linguaggio comune, quando parliamo di capacità di un recipiente indichiamo la quantità di liquido che il recipiente può contenere: questo potrebbe portare alla falsa conclusione che con il termine capacità termica si vuole indicare la quantità di calore che un sistema può contenere. Osserviamo ancora una volta che è l'energia interna ciò che è contenuta in un sistema e non il calore, il quale assume un significato solo allorquando dell'energia viene scambiata tra il sistema e l'ambiente circostante a causa di una differenza di temperatura. Quindi per capacità termica si intende semplicemente la quantità di calore che bisogna trasferire al sistema per aumentare la sua temperatura di un grado.

Si definisce *calore specifico* la capacità termica per unità di massa:

$$c = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{d\Theta} \quad \text{da cui} \quad C = mc$$

Se nell'intervallo di temperatura considerato, la capacità termica (o il calore specifico) è costante, la capacità termica è uguale alla capacità termica media e vale la seguente relazione:

$$Q = C(\Theta_2 - \Theta_1) = mc (\Theta_2 - \Theta_1)$$

Questa espressione viene usata in *calorimetria* (la scienza che si occupa della misura del calore), per definire l'unità ed il metodo di misura del calore.

Sulla base di tale espressione si dirà che è stata scambiata una unità di calore quando un sistema di massa unitaria e calore specifico unitario subisce una variazione unitaria di temperatura alla pressione unitaria. Il sistema a cui è stato attribuito calore specifico unitario è l'acqua distillata a 14.5 °C ed alla pressione atmosferica. Se l'unità di massa è il grammo, l'unità di calore è la caloria. La caloria è perciò definita come la quantità di calore necessaria per portare un grammo di acqua distillata dalla temperatura di 14.5 °C alla temperatura di 15.5 °C alla pressione di una atmosfera.

³ Ci sono dei casi in cui questo non avviene: si pensi al sistema che realizza il punto triplo dell'acqua: il calore ceduto a questo sistema non provoca un innalzamento della temperatura del sistema ma solo la variazione della frazione di ghiaccio rispetto alla parte liquida e gassosa. Una cosa analoga avviene in ogni cambiamento di fase, il calore assorbito dal sistema non fa aumentare la sua temperatura, ma solo la parte di sostanza che ha cambiato fase (da solido è passata a liquido, o da liquido è passata alla fase vapore.

La kilocaloria, uguale a 1000 calorie, è la quantità di calore necessaria per produrre la stessa variazione di temperatura in un kg di acqua distillata.

Se la capacità termica o il calore specifico non sono costanti con la temperatura, la quantità di calore necessaria per produrre una variazione finita di temperatura è data da:

$$Q = \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} mc(\Theta) d\Theta$$

Il calore specifico dell'acqua diminuisce tra zero e 35°C e poi cresce nuovamente; esso vale 1.007 cal/g°C a 0°C e a 100 °C e .998 cal/g°C intorno a 35 °C. Come si vede il calore specifico dell'acqua varia di molto poco tra 0°C e 100°C, nel risolvere i problemi, lo considereremo costante. Un'analogia considerazione può essere fatta anche per altre sostanze.

Molto spesso, si preferisce riferire il calore specifico ad una mole della sostanza, piuttosto che all'unità di massa. Si introduce perciò il *calore molare* dato da:

$$C_{\text{molare}} = \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{d\theta}$$

dove n è il numero di moli presenti nel sistema.

Usando quantità riferite alla mole, si riescono a mettere in evidenza quelle caratteristiche della sostanza che dipendono dalle proprietà dei costituenti. Una mole di una qualsiasi sostanza, infatti, contiene sempre lo stesso numero di costituenti elementari dato dal numero di Avogadro, $6.022 \cdot 10^{23}$. Differenze o similitudini di comportamento a livello elementare saranno riscontrabili nelle grandezze riferite alla mole, perché riferite allo stesso numero di particelle elementari. Ricordiamo che una mole di una sostanza ha una massa pari alla massa molecolare M espressa in grammi. Pertanto il calore specifico molare C_{molare} è uguale alla massa molecolare M per il calore specifico c:

$$C_{\text{molare}} = Mc$$

Trasformazioni a volume costante e a pressione costante.

Attenzione.

La definizione di capacità termica data precedentemente non è completa: sappiamo infatti che la quantità di calore scambiato tra il sistema e l'ambiente circostante dipende dalla trasformazione subita dal sistema, avremo perciò tanti valori della capacità termica, uno per ogni trasformazione che porti il sistema dallo stato a temperatura Θ_1 allo stato a temperatura $\Theta_2^{(*)}$. È possibile però trovare classi di trasformazioni per le quali il calore scambiato nel passaggio tra lo stato iniziale e lo stato finale dipende soltanto dagli stati iniziale e finale e non dalla particolare trasformazione subita. In questo caso il calore scambiato è una funzione di stato e il δQ diventa un differenziale esatto, dQ .

Un esempio sono le trasformazioni adiabatiche: in questo caso infatti il calore assorbito è sempre nullo qualunque sia la trasformazione adiabatica subita dal sistema. La capacità termica corrispondente a questo tipo di trasformazioni è sempre uguale a zero.

Un'altra classe di trasformazioni in cui il calore scambiato dipende soltanto dallo stato iniziale e da quello finale è quella delle trasformazioni in cui il lavoro fatto dal sistema è nullo. In tal caso infatti:

$$dU = \delta Q - \delta W \quad \text{ma se } \delta W = 0 \quad \Rightarrow \quad dU = dQ$$

La variazione di energia interna è uguale al calore assorbito e, quindi, dQ è un differenziale esatto e Q è una funzione di stato.

Il lavoro effettuato lungo la trasformazione è nullo se il volume finale è uguale a quello iniziale. Infatti se la trasformazione è irreversibile allora per calcolare il lavoro bisogna utilizzare la pressione esterna, che supporremo costante. Il lavoro sarà dato da:

$$W = P_{\text{est}}(V_f - V_i) = 0$$

Se invece la trasformazione è reversibile e quindi passa per stati di equilibrio termodinamico caratterizzati tutti dallo stesso volume, trasformazione isocora, allora il lavoro è nullo perché in ogni tratto infinitesimo della trasformazione il lavoro infinitesimo effettuato, $dW = PdV$, è nullo essendo nulla la variazione di volume dV .

In questa trasformazione il calore scambiato tra il sistema e l'ambiente circostante, sulla base del I principio della termodinamica è uguale alla variazione di energia interna:

$$\Delta U = Q$$

Quindi, come l'energia interna, anche il calore non dipende dal modo in cui è avvenuta la trasformazione, ma solo dallo stato finale e da quello iniziale purché la trasformazione sia avvenuta a volume costante.

Quindi quando si fa passare un certo volume di gas dalla temperatura iniziale Θ_1 a quella finale Θ_2 in modo tale che il volume finale è uguale a quello iniziale, il calore scambiato è lo stesso sia se la trasformazione usata è una trasformazione reversibile sia se la trasformazione è una irreversibile.

Ricordiamo che per far passare il gas dalla temperatura iniziale Θ_1 a quella finale Θ_2 in maniera irreversibile basta mettere a contatto il gas col il termostato a temperatura Θ_2 avendo cura di impedire variazioni del volume del gas stesso. Invece per effettuare la stessa trasformazione in maniera reversibile occorre procurarsi infiniti serbatoi di calore con temperature comprese tra Θ_1 e Θ_2 , e metterli successivamente in contatto termico con il sistema, facendo in modo che ad ogni passo la temperatura del sistema venga variata di un infinitesimo.

(*) Questo è il motivo per cui nel dare la definizione della caloria abbiamo specificato che la variazione di temperatura deve avvenire alla pressione costante di 1 atmosfera.

Per le trasformazioni a volume costante il calore specifico a volume costante e il calore molare a volume costante diventano:

Calore specifico a volume costante Calore molare a volume costante

$$c = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{d\theta} = \frac{1}{m} \frac{dU}{d\theta} \Big|_{V=\text{cost}} \qquad C_V = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{d\theta} = \frac{1}{n} \frac{dU}{d\theta} \Big|_{V=\text{cost}}$$

Per le sostanze omogenee e pure, esiste anche un'altra classe di trasformazioni per le quali il calore scambiato dipende solo dallo stato iniziale e finale e non dalla particolare trasformazione, in altri termini il calore scambiato è una funzione di stato. Queste trasformazioni sono quelle a pressione costante.

Se la trasformazione è reversibile in modo che in ogni tratto infinitesimo della trasformazione la pressione sia sempre la stessa, si può scrivere:

$$dU = \delta Q - \delta W = \delta Q - PdV$$

da cui possiamo ricavare il calore scambiato:

$$\delta Q = dU + PdV = dU + \underbrace{d(PV)}_{\text{perché } P \text{ è costante}} = d(U + PV)$$

La quantità $U + PV$, dato che è la somma di una funzione di stato, U , e della quantità PV ottenuta moltiplicando due variabili di stato, è una funzione di stato. Essa si chiama "entalpia" e si indica con H . Ne segue che per trasformazioni a pressione costante, anche il calore scambiato Q è una funzione di stato ($Q=\Delta H$) e pertanto dQ è un differenziale esatto ($dQ=dH$).

Se viceversa la trasformazione è irreversibile, noi possiamo solo controllare che la pressione finale è uguale a quella iniziale perché la pressione negli stati intermedi non è definita. Poiché gli stati iniziali e finali sono comunque stati di equilibrio, è lecito supporre che la pressione esterna sia uguale alla pressione del sistema nello stato iniziale e in quello finale, $P_{\text{est}}=P_{\text{sist,if}}$.

Essendo per ipotesi la trasformazione irreversibile, il lavoro andrà calcolato utilizzando le coordinate termodinamiche dell'ambiente esterno $W_{\text{if}}=P_{\text{est}}(V_f-V_i)=P_{\text{sist,if}}(V_f-V_i)$. Il I principio della termodinamica applicato alla trasformazione ci dà:

$$\Delta U = Q - W = Q - P_{\text{sist,if}}(V_f - V_i)$$

Risolvendo per il calore scambiato si ottiene:

$$Q = \Delta U + P_{\text{sist,if}}(V_f - V_i) = U_f - U_i + P_{\text{sist,if}}V_f - P_{\text{sist,i}}V_i = (U_f + P_{\text{sist,if}}V_f) - (U_i + P_{\text{sist,i}}V_i) = H_f - H_i = \Delta H$$

Da cui possiamo dedurre che il calore scambiato è lo stesso sia nella trasformazione reversibile che in quella irreversibile purché entrambe avvengano a pressione costante.

Per le trasformazioni a pressione costante il calore specifico a pressione costante e il calore molare a pressione costante diventano:

Calore specifico a pressione costante Calore molare a pressione costante

$$c = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{d\theta} = \frac{1}{m} \frac{dH}{d\theta} \Big|_{P=\text{cost}} \qquad C_P = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{d\theta} = \frac{1}{n} \frac{dH}{d\theta} \Big|_{P=\text{cost}}$$

Nel caso di corpi solidi o liquidi è molto facile eseguire trasformazioni a pressione costante, per esempio alla pressione atmosferica, e quindi è relativamente semplice determinare il calore molare

a pressione costante. E' invece molto difficile determinare quello a volume costante, perché come abbiamo già osservato in precedenza, quando la temperatura dei corpi aumenta essi subiscono una dilatazione, quindi un aumento di volume che non è possibile impedire. Il calore molare a volume costante deve essere derivato da quello a pressione costante e dalla conoscenza del coefficiente di dilatazione volumetrica. Nel caso di sistemi gassosi invece, è facile sia eseguire delle trasformazioni a volume costante che a pressione costante e pertanto entrambi i calori molari possono essere determinati sperimentalmente.

Nel 1819 Dulong e Petit misero in evidenza il fatto che, alla temperatura ambiente, quasi tutte le sostanze solide hanno un calore molare molto vicino a 6 cal/mole °C: questo significa che per elevare la temperatura di tutto il sistema di una data quantità bisogna fornire a ciascuna molecola una quantità di calore che è approssimativamente la stessa per quasi tutte le sostanze ed è quindi indipendente dal tipo di molecola.

I calori molari variano con la temperatura: tendono a zero quando la temperatura tende a zero (assoluto) e al valore di Dulong e Petit, quando la temperatura tende all'infinito.

Se si riportano gli andamenti dei calori molari in funzione della temperatura per diverse sostanze si vede che gli andamenti sono molto diversi tra loro.

Sulla base dell'osservazione precedente e cioè che i calori molari dipendono dal numero di molecole e non dal tipo di molecola, sarebbe stato più logico attendersi andamenti simili per tutte le sostanze.

In effetti si vede che è proprio così: se si riportano i calori molari anziché in funzione della temperatura, in funzione della variabile adimensionale Θ/Θ_D dove Θ_D è una temperatura caratteristica della sostanza, si osserva che tutte le sostanze seguono lo stesso andamento. Θ_D è detta temperatura di Debye che formulò questo modello.

Equivalente meccanico del calore.

Fu Joule a dimostrare sperimentalmente l'equivalenza tra calore e lavoro e ad effettuare le prime verifiche sperimentali del primo principio della termodinamica. Egli determinò infatti la corrispondenza tra le unità di misura del lavoro meccanico e le unità di misura del calore: l'equivalente meccanico del calore.

Egli utilizzò come sistema termodinamico esattamente lo stesso sistema che noi abbiamo utilizzato per introdurre il primo principio della termodinamica: una certa quantità di acqua mantenuta alla pressione atmosferica. Egli osservò che è possibile realizzare una trasformazione, cioè il passaggio da uno stato caratterizzato da una temperatura Θ_1 ad uno stato caratterizzato da una temperatura Θ_2 , maggiore di Θ_1 , a pressione atmosferica o eseguendo dall'esterno soltanto lavoro adiabatico oppure scambiando soltanto del calore.

Il lavoro adiabatico sul sistema veniva effettuato mettendo in rotazione, mediante pesi che cadevano, un mulinello, oppure facendo strisciare, sempre mediante pesi che cadevano, dei corpi in contatto tra di loro: il lavoro fatto sul sistema veniva ricondotto così al lavoro fatto dalla forza peso durante la caduta dei corpi. Joule osservò che il lavoro adiabatico necessario per portare il sistema dallo stato 1 allo stato 2 era sempre lo stesso, indipendentemente dalla maniera in cui il lavoro veniva effettuato sul sistema.

La stessa variazione di stato poteva comunque essere ottenuta mettendo a contatto l'acqua con un corpo a temperatura più elevata, come per esempio la fiamma di un becco Bunsen. In questo secondo caso non si ha esecuzione di alcun lavoro, ma solo passaggio di calore dal corpo a temperatura più elevata all'acqua.

Segue da tutto questo che lo scambio di lavoro o di calore tra il sistema e l'ambiente circostante sono equivalenti per quanto concerne i cambiamenti di stato del sistema.

L'equivalenza tra lavoro e calore consente di utilizzare le stesse unità di misura del lavoro anche per misurare il calore. Prima però che Joule determinasse sperimentalmente l'equivalenza tra lavoro e calore, a questo era assegnata una unità di misura, la caloria, e un metodo per la determinazione della quantità di calore scambiata⁽¹⁾. Ricordiamo che la caloria era definita come la quantità di calore che deve essere scambiata tra l'ambiente circostante e un sistema costituito da una massa unitaria (1 g) di acqua per innalzare di un grado la temperatura del sistema^(*). Con il suo esperimento Joule determinò il coefficiente di conversione tra l'unità di misura del calore, la *caloria*, C, e l'unità di misura del lavoro, ciò che noi attualmente indichiamo con joule. In definitiva egli determinò l'equivalente meccanico del calore. Egli trovò che:

$$1 \text{ caloria} = 4.155 \text{ J}$$

Misure più precise effettuate nel 1939 dal National Bureau of Standards (Usa) hanno portato alla seguente equivalenza:

$$1 \text{ caloria} = 4.1858 \text{ J}$$

Attualmente non è più necessario misurare il calore in calorie, nel S.I. esso infatti si misura in joule. Se però si ha a che fare con un sistema costituito da una certa quantità di acqua, l'uso della caloria, come unità di misura del calore, consente alcune semplificazioni. Per esempio la quantità di calore necessaria per portare 100 g di acqua dalla temperatura di 20 °C alla temperatura di 40 °C espressa in calorie è data da:

$$Q = mc \Delta\Theta = 100 \cdot 1 \cdot 20 = 2000 \text{ Calorie}$$

⁽¹⁾ I metodi di misura del calore saranno discussi più avanti.

^(*) Una definizione successiva più precisa fissò che la variazione di un grado doveva avvenire tra 14.5 e 15.5 °C: si osservò infatti che la quantità di calore necessaria per elevare un grammo di acqua di un grado non era indipendente dalla temperatura di partenza (vedi l'andamento del calore specifico dell'acqua in funzione della temperatura).

Serbatoio di calore o termostato.

Abbiamo introdotto i termostati dicendo che sono dispositivi la cui temperatura rimane costante in qualsiasi situazione.

Dopo l'introduzione della capacità termica possiamo identificare meglio un termostato. Consideriamo un corpo di massa molto grande, meglio se infinita, alla temperatura Θ . Se cediamo una quantità finita di calore a tale corpo, la variazione della sua temperatura sarà trascurabile. La stessa cosa succederà se invece di essere ceduto, del calore viene assorbito dal corpo di massa molto grande. Un corpo siffatto rappresenta quindi un termostato o serbatoio di calore.

Si definisce "serbatoio di calore" un corpo di massa talmente grande da poter assorbire o fornire quantità di calore illimitate senza che la sua temperatura o le altre coordinate termodinamiche varino apprezzabilmente.

Se un sistema compie una trasformazione quasi statica mentre si trova a contatto con un serbatoio di calore, la trasformazione sarà isoterma.

Allora per descrivere un flusso di calore quasi statico che implichi una variazione di temperatura, si deve pensare di porre il sistema a contatto con una serie di serbatoi di calore in successione. Un meccanismo di questo tipo è sottinteso quando noi valutiamo la quantità di calore scambiata nella trasformazione mediante la relazione:

$$Q = \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} mc d\Theta \quad (\text{se } c = \text{cost} \quad Q = mc\Delta\Theta)$$

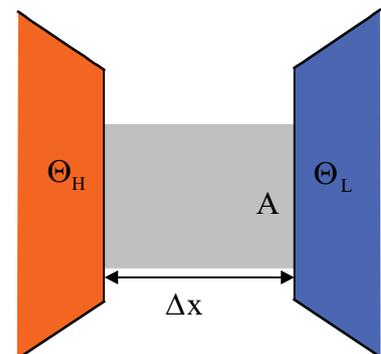
Conduzione del calore.

Consideriamo due serbatoi di calore, il primo a temperatura Θ_H , il secondo temperatura Θ_L più bassa di Θ_H . Indichiamo con $\Delta\Theta$ la differenza di temperatura. Supponiamo inoltre che tra i due termostati sia interposto uno strato di materiale avente sezione A e spessore Δx . Attraverso questo materiale si stabilisce un flusso di calore dal serbatoio a temperatura più elevata verso quello a temperatura più bassa.

La potenza trasmessa attraverso lo strato di materiale, ossia il calore che fluisce nello strato nell'unità di tempo, è tanto più grande quanto più grande è la sezione A dello strato, quanto più piccolo è il suo spessore Δx , quanto più grande è la differenza di temperatura tra i due serbatoi, e infine dipende dalle caratteristiche del materiale interposto. In definitiva:

$$P = \frac{Q}{\Delta t} = kA \frac{\Delta\Theta}{\Delta x}$$

dove k è il coefficiente di conducibilità termica ed è caratteristico del materiale interposto.



Convezione

Anche in questo caso è necessario che ci sia del materiale interposto, in particolare un fluido fra le due sorgenti perché ci sia trasferimento di calore. Questo meccanismo è quello utilizzato dai termosifoni per riscaldare un ambiente. Esso si manifesta anche quando si riscalda una pentola di acqua, per portarla alla ebollizione, utilizzando una fiamma. Le parti di fluido più vicine alla sorgente calda assorbono calore dalla sorgente calda, aumentano così la loro temperatura, per questo si dilatano e quindi diventano più leggeri del resto del fluido.

La differenza di densità tra le parti di fluido più calde e quelle più fredde fa sì che le parti di fluido più calde risentono di una spinta di Archimede superiore al loro peso che tende a spostarle verso l'alto. Il posto liberato dalle parti di fluido più caldo a causa di questo meccanismo, vengono

occupate da fluido più freddo. Queste a loro volta, trovandosi vicine alla sorgente calda si riscaldano, si espandono e tendono a muoversi verso l'alto. Si viene a stabilire un moto, che viene chiamato convettivo, attraverso il quale le parti di fluido più calde vengono continuamente sostituite da parti di fluido più fredde. Le parti di fluido riscaldate dalla sorgente di calore allontanandosi da essa trasportano il calore verso la sorgente fredda e quindi trasportano il calore dalla sorgente più calda a quella più fredda.

Irraggiamento

Questo meccanismo di trasferimento di calore non richiede la presenza di un mezzo materiale tra le due sorgenti, come discusso nei paragrafi precedenti, ma il calore può propagarsi anche attraverso lo spazio vuoto.

Il calore in questo caso viene trasferito tra la sorgente calda e quella fredda sotto forma di onde elettromagnetiche, sia nell'ottico, luce vera e propria, ma anche come raggi infrarossi. È il meccanismo con cui il sole riscalda la terra. Esso è particolarmente efficace quando la temperatura della sorgente calda è grande, infatti la potenza emessa, il calore emesso nell'unità di tempo, dipende dalla temperatura alla quarta potenza:

$$P = \sigma \varepsilon A T^4$$

in cui σ vale $5.6 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4}$ ed è la costante di Stefan-Boltzmann, ε è il potere emissivo della sorgente ed è un numero compreso tra 0 e 1 che dipende dalla natura della sorgente, A è l'area della superficie che emette la radiazione e T la sua temperatura. Il potere emissivo ε assume il valore limite 1 nel caso in cui la superficie emittente è assimilabile ad un corpo nero.

Si osservi infine che se una superficie irradia calore con grande efficienza, essa è altrettanto efficiente nell'assorbire radiazione:

$$P_{\text{ass}} = \sigma \varepsilon A T_{\text{amb}}^4$$

in cui l'unica differenza con l'espressione dell'emissione sta nel fatto che l'assorbimento dipende dalla temperatura della radiazione incidente sulla superficie e, quindi, dalla temperatura dell'ambiente.

L'evoluzione della sorgente dipende quindi dal bilancio tra l'energia emessa e quella assorbita.

Gas perfetto.

Consideriamo una massa m di gas contenuta in un recipiente avente volume V .

La quantità di gas contenuta nel volume V può essere anche espressa in termini di moli.

Ricordiamo che una mole di una qualunque sostanza è quella quantità di sostanza contenente esattamente un numero di Avogadro $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ costituenti elementari. Per costituente elementare si deve intendere “atomo” se il mattone fondamentale della sostanza è l’atomo, per esempio nel caso dei metalli quali il rame Cu, ferro Fe, ecc, o dei gas nobili come elio He, neon Ne, argon Ar, ecc. Si deve invece intendere “molecola” se il mattone fondamentale è la molecola, come per esempio nel caso dell’acqua H_2O , anidride carbonica CO_2 , idrogeno H_2 , ossigeno O_2 , azoto N_2 , ecc.

La massa di una mole di sostanza, la quantità di sostanza contenente esattamente un numero di Avogadro $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ costituenti elementari, è uguale a un numero di grammi pari al peso atomico o molecolare, a seconda dei casi.

La relazione tra la massa m , il numero di moli e il peso molecolare M è data da:

$$m = nM$$

Tornando alla massa m di gas contenuta nel volume V , si può determinare la densità del gas contenuto nel recipiente attraverso la relazione:

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

Si è osservato che a densità sufficientemente basse, tutti i gas, indipendentemente dalla loro composizione chimica, hanno una equazione di stato molto semplice che collega tra loro i valori delle coordinate termodinamiche P, V, Θ .

$$PV = nR\Theta$$

in cui n è il numero di moli ed R è la costante universale dei gas.

$$R = 0.08205 \frac{\text{litri} \cdot \text{atm}}{\text{mole} \cdot \text{K}} = 8.314 \frac{\text{joule}}{\text{mole} \cdot \text{K}} = 1.986 \frac{\text{cal}}{\text{mole} \cdot \text{K}}$$

Si definisce *gas perfetto, o ideale, un gas che ha questo semplice comportamento in qualsiasi condizione* (quindi anche per valori elevati della densità).

Questa equazione sintetizza alcune regole empiriche che erano state determinate studiando il comportamento dei gas quando si trovano a bassa densità.

4. Legge di Boyle (1660): a temperatura costante, il volume del gas varia in proporzione inversa alla pressione. Quindi se un gas passa dallo stato di equilibrio caratterizzato dalle coordinate termodinamiche P_1, V_1, Θ_1 allo stato caratterizzato dalle coordinate P_2, V_2, Θ_1 vale la seguente relazione:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (\Theta = \Theta_1 = \text{cost, trasformazione isoterma})$$

1. Legge di Charles, Gay-Lussac: Essi trovarono che a pressione costante, in particolare alla pressione atmosferica, il gas, come tantissimi altri sistemi termodinamici, subisce una dilatazione all’aumentare della temperatura. Indicando con t_C la temperatura espressa in gradi Celsius e con V_0 il volume occupato dal gas alla pressione atmosferica, P_0 , e alla temperatura di zero gradi Celsius (Θ_0 di 273.15 K) essi trovarono che il volume varia con la temperatura t_C

secondo la relazione:

$$V_1 = V_0(1 + \beta t_c)$$

in cui β è il coefficiente di dilatazione volumetrica del gas.

Essi trovarono inoltre che, per i gas rarefatti, che quindi si comportavano come un gas ideale, il valore di β era lo stesso per tutti i gas e pari a $1/273.15$.

Sostituendo questo valore nell'espressione precedente, e tenendo conto della relazione tra la temperatura del gas perfetto, espressa in kelvin, e quella in gradi Celsius, si ottiene:

$$V_1 = V_0(1 + \beta t_c) = V_0 \left(1 + \frac{1}{273.15} t_c \right) = V_0 \left(\frac{273.15 + t_c}{273.15} \right) = V_0 \frac{\Theta_1}{\Theta_0}$$

in cui Θ_1 è la temperatura finale in kelvin, Θ_0 è la temperatura in kelvin corrispondente a zero gradi Celsius (273.15 K). Da questa espressione si vede che il volume alla temperatura finale Θ_1 è proporzionale alla temperatura Θ_1 .

- Legge di Avogadro: i gas, quando si comportano in maniera ideale, soddisfano anche alla legge di Avogadro: volumi uguali di gas nelle stesse condizioni di pressione e temperatura contengono lo stesso numero di molecole.

Determinazione dell'equazione di stato dei gas perfetti partendo dalle leggi di Boyle e Gay-Lussac.

Consideriamo una certa quantità di gas che alla temperatura di 0°C (corrispondente alla temperatura kelvin di 273.15 K) occupi un volume V_0 alla pressione atmosferica P_0 . Indichiamo con n il numero di moli. La legge di Avogadro ci dice che le n moli di gas occupano, nelle condizioni descritte tutto lo stesso volume, ossia

$$V_0 = nV_{\text{om}}$$

dove V_{om} è il volume occupato da una mole di gas alla pressione atmosferica e alla temperatura di 0°C . Ogni mole di gas infatti, essendo formata da un identico numero di molecole, N_A , occupa, a parità di pressione e temperatura, sempre lo stesso volume.

Passando, a pressione costante alla temperatura Θ , il volume finale V_1 , in base alla legge di Charles – Gay Lussac, sarà proporzionale alla temperatura finale, ossia:

$$V_1 = V_0 \frac{\Theta}{\Theta_0} = nV_{\text{om}} \frac{\Theta}{\Theta_0}$$

Passando infine a temperatura costante Θ , al volume finale V e alla pressione finale P , si avrà in base alla legge di Boyle:

$$PV = P_0 V_1 = P_0 V_0 \frac{\Theta}{\Theta_0} = n \frac{P_0 V_{\text{om}}}{\Theta_0} \Theta$$

La quantità $\frac{P_0 V_{\text{om}}}{\Theta_0}$ è una costante: infatti P_0 è la pressione atmosferica, Θ_0 è la temperatura in kelvin corrispondente a zero gradi Celsius (273.15 K), V_{om} il volume occupato da una mole di gas nelle condizioni appena specificate.

Ma la legge di Avogadro ci dice anche che il volume molare V_{mo} , cioè il volume occupato da una mole di gas alla pressione P_0 e alla temperatura Θ_0 , è lo stesso per tutti i gas ($V_{\text{mo}} = 22.414$ litri per tutti i gas). La quantità

$$\frac{P_o V_{mo}}{\Theta_o}$$

è dunque una costante ed è la stessa per tutti i gas.

Essa è cioè una costante *universale* che indicheremo con R: la costante universale dei gas.

Con tale posizione l'equazione di stato dei gas perfetti diventa:

$$PV = nR\Theta$$

La costante R ha un valore che dipende dalle unità di misura usate per la pressione, il volume e la temperatura:

$$R = \frac{P_o V_{om}}{\Theta_o} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22.414 \text{ litri/mole}}{273.15 \text{ K}} = 0.08205 \frac{\text{litri} \cdot \text{atm}}{\text{mole} \cdot \text{K}} = 8.314 \frac{\text{joule}}{\text{mole} \cdot \text{K}} = 1.986 \frac{\text{cal}}{\text{mole} \cdot \text{K}}$$

Energia interna di un gas perfetto. Esperienza di Joule.

Per cercare di capire la dipendenza dell'energia interna di un gas perfetto dalle sue coordinate termodinamiche rifacciamo idealmente l'esperienza di Joule e studiamo la trasformazione che va sotto il nome di *espansione libera*. Consideriamo un recipiente a pareti rigide, suddiviso in due parti da una strozzatura munita di un rubinetto.

Uno dei due scomparti è riempito con una certa quantità di gas, mentre l'altro è vuoto. Aprendo il rubinetto, il gas si espande fino ad occupare entrambi gli scomparti, cioè tutto il volume a disposizione. Questo tipo di trasformazione viene denominata espansione libera, proprio perché inizialmente la pressione nella seconda metà del recipiente è nulla. Si tratta di una trasformazione irreversibile in quanto sicuramente durante la trasformazione non è verificato l'equilibrio meccanico: all'inizio della trasformazione la pressione in una parte del volume occupata dal sistema è uguale alla pressione iniziale P_i , mentre nel secondo recipiente la pressione è nulla, quindi la pressione non è uniforme su tutto il volume a disposizione del sistema. Essendo una trasformazione irreversibile non si possono usare le coordinate termodinamiche del sistema per calcolare il lavoro. Si può osservare però che durante la trasformazione la pressione esterna rimane costante e quindi il lavoro compiuto dal sistema può essere determinato utilizzando la relazione

$$W = P_e \Delta V$$

Inoltre, essendo il recipiente a pareti rigide, durante la trasformazione non si ha alcuna variazione del volume su cui agisce la pressione esterna P_e , e, pertanto, il lavoro effettuato durante la trasformazione è nullo. Per valutare il calore scambiato durante la trasformazione si può usare un calorimetro.

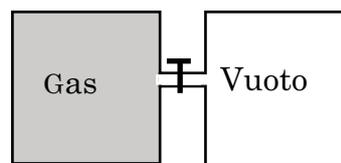
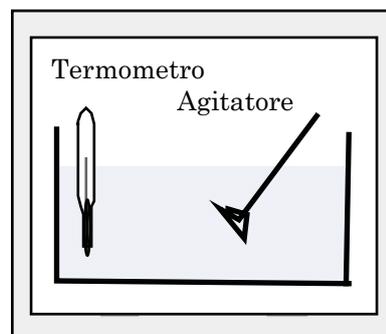
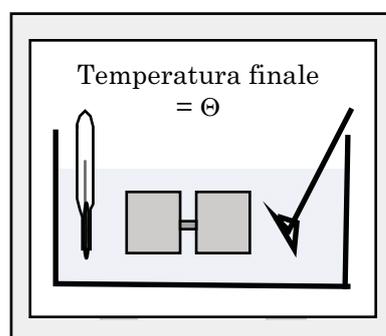
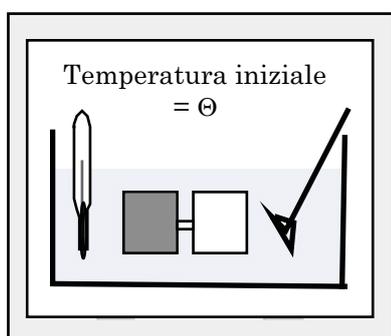


fig. A

Questo strumento normalmente è costituito da un recipiente che contiene un liquido, per esempio dell'acqua, isolato termicamente dall'ambiente circostante. Un termometro consente di misurare la temperatura del liquido e un agitatore consente di rendere più rapidamente uniforme la temperatura all'interno del liquido. Indichiamo con C la capacità termica a pressione costante del liquido, del recipiente, del termometro e dell'agitatore. Se a causa di una trasformazione la temperatura del calorimetro varia di $\Delta\Theta$, allora la quantità di calore scambiata con il calorimetro è data da:



$$Q = C \Delta\Theta$$



Joule effettuò l'espansione libera di un gas tenendo il recipiente dell'espansione libera all'interno del liquido del calorimetro, come mostrato in fig., e confrontò la temperatura del calorimetro prima e dopo l'espansione.

Egli trovò che la temperatura finale del calorimetro era uguale a quella iniziale.

Da questo egli dedusse che:

- Il calore Q scambiato dal gas con il calorimetro durante l'espansione libera era uguale a zero: infatti poiché $\Delta\Theta=0$, $Q = C \Delta\Theta = 0$.
- La temperatura finale del gas era uguale alla temperatura iniziale (nello stato finale il gas è in equilibrio termico con il calorimetro così come lo era all'inizio dell'espansione).

C'è comunque da osservare che l'apparato sperimentale usato da Joule non era particolarmente sensibile in quanto la capacità termica del calorimetro a liquido è molto maggiore di quella del gas in esame (la capacità termica di un sistema è proporzionale alla sua massa) e quindi una piccola variazione di temperatura nel gas provocherà una variazione ancora più piccola nel calorimetro (se si tiene conto che i rapporti di densità tra un liquido ed un gas sono dell'ordine di 1000, questo è anche l'ordine di grandezza che ci si deve aspettare per il rapporto tra le variazioni di temperatura del gas e del calorimetro).

L'esperienza è stata ripetuta diverse volte ed in condizioni sperimentali più favorevoli: si è trovato che effettivamente esiste una variazione di temperatura a seguito di una espansione libera, ma la differenza tra la temperatura finale e quella iniziale è tanto più piccola quanto più il gas usato è vicino alle condizioni di gas perfetto. Questa conclusione inoltre vale anche se si cambiano le dimensioni dei due scomparti (quello pieno di gas e quello vuoto).

Possiamo dunque considerare per il gas perfetto Q e W nulli. Dal primo principio della termodinamica si ha che anche la variazione di energia interna è nulla:

$$\Delta U = 0 \quad \text{e quindi} \quad U_f = U_i$$

Questo risultato consente di affermare che per il gas perfetto l'energia interna è funzione della sola temperatura.

Infatti lo stato di un sistema costituito da n moli di gas perfetto può essere individuato specificando solo due coordinate termodinamiche, per esempio V e Θ : l'altra, la pressione P, è fissata dall'equazione di stato. L'energia interna, che è una funzione di stato, può dunque essere espressa come una funzione del volume V e della temperatura Θ , cioè $U(V, \Theta)$. Poiché durante l'espansione libera il volume del gas è variato da V_i a V_f mentre la temperatura dello stato finale è la stessa di quella dello stato di partenza, allora, dato che neppure l'energia interna è variata durante l'espansione, possiamo scrivere:

$$U(V_f, \Theta) = U(V_i, \Theta)$$

e questa relazione deve valere per qualunque valore di V_i e V_f .

Questo è possibile solo se la funzione U non dipende dal volume occupato dal gas e cioè se essa è funzione soltanto della temperatura:

$$U = U(\Theta)$$

Scegliendo come variabili indipendenti la pressione e la temperatura è possibile dimostrare con un ragionamento analogo al precedente che l'energia interna non dipende neppure da P.

In conclusione la funzione energia interna di un gas perfetto dipende soltanto dalla temperatura.

Calori specifici di un gas perfetto. Relazione di Mayer.

Abbiamo fatto vedere che i calori molari a volume e pressione costante di un sistema termodinamico descritto dalle variabili di stato P, V e Θ , sono dati rispettivamente da:

$$C_v = \left. \frac{1}{n} \frac{dU}{d\Theta} \right|_v \quad C_p = \left. \frac{1}{n} \frac{dH}{d\Theta} \right|_p \quad \text{dove } H = U + PV$$

Per un gas perfetto $PV = nR\Theta$, pertanto

$$H(\Theta) = U(\Theta) + nR\Theta \quad C_p = \left. \frac{1}{n} \frac{dH}{d\Theta} \right|_p = \left. \frac{1}{n} \frac{d(U(\Theta) + nR\Theta)}{d\Theta} \right|_p = \frac{1}{n} \left(\left. \frac{d(U(\Theta))}{d\Theta} \right|_p + nR \right) = C_v + R$$

Dato che U non dipende da P
 fare la derivata rispetto a Θ
 a pressione costante o a volume
 costante è la stessa cosa:
 $= C_v$

dove è stato fatto uso della proprietà che l'energia interna di un gas perfetto è funzione solo della temperatura e pertanto

$$\left. \frac{dU}{d\Theta} \right|_v = \left. \frac{dU}{d\Theta} \right|_p$$

Si ricava pertanto che il calore molare di un gas perfetto a pressione costante è sempre più grande del calore molare a volume costante di una quantità pari alla costante universale dei gas.

$$C_p = C_v + R$$

Questa relazione va sotto il nome di relazione di Mayer.

Sperimentalmente si trova che per i gas monoatomici, essenzialmente per i gas nobili (elio, neon, argon, kripton, etc.)

$$C_v = \frac{3}{2}R \Rightarrow C_p = \frac{5}{2}R$$

Il rapporto tra il calore molare a pressione costante e quello a volume costante si indica con γ e per un gas monoatomico vale:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = \frac{5}{3} = 1.6$$

Per i gas biatomici (O_2 , N_2 , CO , NO) invece si trova

$$C_v = \frac{5}{2}R \Rightarrow C_p = \frac{7}{2}R$$

e quindi $\gamma = 1.40$.

Per i gas triatomici (CO_2 , N_2O) si trova $\gamma = 1.3$.

Energia interna di un gas perfetto. Teorema dell'equipartizione dell'energia.

Un semplice modello per interpretare i valori misurati dei calori molari per i gas monoatomici e biatomici, consiste nel considerare un gas perfetto costituito da molecole identiche. Le forze tra le molecole sono nulle quando esse sono distanti e invece sono impulsive nel caso che ci sia qualche urto tra di esse.

L'ipotesi di considerare nulle le forze di interazione tra le molecole quando esse sono distanti, significa che il gas non può immagazzinare energia sotto forma di energia potenziale delle forze di interazione. Di conseguenza l'energia interna di un gas perfetto può essere solo cinetica:

$$U = \sum_{i=1}^N K_i = N \underbrace{\langle K \rangle}_{\substack{\text{energia} \\ \text{cinetica} \\ \text{media}}} = N \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = N \frac{1}{2} m \underbrace{\langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle}_{v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} = N \frac{1}{2} m \left(\underbrace{\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle}_{\substack{\text{è la somma dei valori medi} \\ \text{lungo i tre assi, che peraltro sono} \\ \text{uguali.}}} \right) = N \frac{3}{2} m \langle v_x^2 \rangle$$

dove N è il numero di molecole contenute nel gas, m è la massa di ciascuna molecola, $\langle v^2 \rangle$ è la velocità quadratica media (la velocità al quadrato media), $\langle v_x^2 \rangle$ la velocità quadratica media lungo l'asse x (per ragioni di simmetria, dato che le molecole si muovono completamente a caso e non esistono direzioni privilegiate, le velocità quadratiche medie lungo i tre assi sono uguali: $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$).

Possiamo interpretare l'ultima espressione dicendo che un gas monoatomico ha tre gradi di libertà e la sua energia interna sarà la somma dell'energia cinetica relativa a ciascun grado di libertà⁴.

⁴ Con questo non si deve intendere che l'energia cinetica è una grandezza vettoriale, ma semplicemente che essa è composta di tre contributi, ciascuno relativo al moto lungo ciascuno dei tre assi x , y e z .

$$U = \sum_{i=1}^N K_i = N \underbrace{\langle K \rangle}_{\substack{\text{energia} \\ \text{cinetica} \\ \text{media}}} = N \frac{1}{2} m \left(\underbrace{\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle}_{\substack{\text{è la somma dei valori medi} \\ \text{lungo i tre assi, che peraltro sono} \\ \text{uguali.}}} \right) = N (\langle K_x \rangle + \langle K_y \rangle + \langle K_z \rangle)$$

Il teorema dell'equipartizione dell'energia (che si dimostra in meccanica statistica), mostra che l'energia cinetica media delle molecole relativa a ciascun grado di libertà è proporzionale alla temperatura a cui si trova il gas.

$$\langle K_x \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} k\Theta \quad \begin{array}{l} k \text{ costante di Boltzmann} \\ N_A k = R \end{array}$$

in cui k è la costante di Boltzmann che è legata alla costante universale dei gas dal fatto che il prodotto del numero di Avogadro per la costante di Boltzmann è uguale alla costante universale dei gas $R = N_A k$.

Risulta quindi che:

$$U = \sum_{i=1}^N K_i = N \underbrace{\langle K \rangle}_{\substack{\text{energia} \\ \text{cinetica} \\ \text{media}}} = N (\langle K_x \rangle + \langle K_y \rangle + \langle K_z \rangle) =$$

$$= N \left(\frac{1}{2} k\Theta + \frac{1}{2} k\Theta + \frac{1}{2} k\Theta \right) = \frac{3}{2} N k\Theta = \frac{3}{2} n N_A k\Theta = \frac{3}{2} n R\Theta$$

Se calcoliamo, utilizzando l'espressione ottenuta, i calori molari si ha:

$$C_V = \frac{dU}{d\Theta} = \frac{d\left(\frac{3}{2} R\Theta\right)}{d\Theta} = \frac{3}{2} R \quad C_P = C_V + R = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R$$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3} = 1.66$$

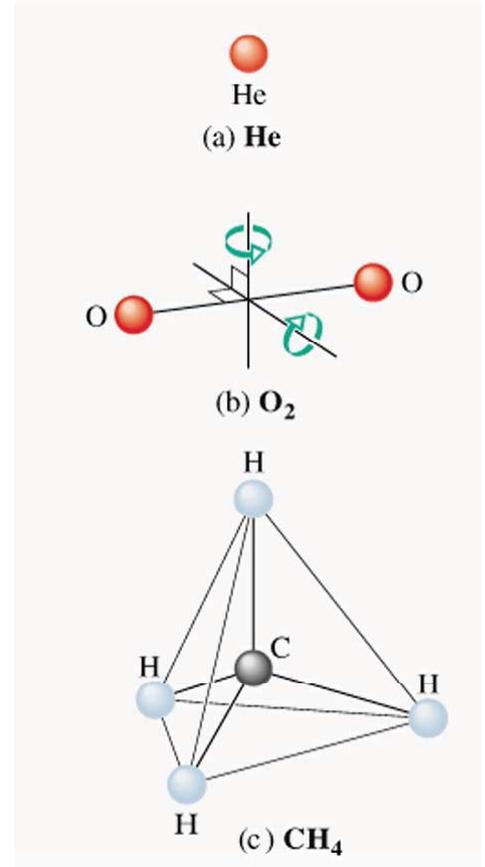
che corrisponde perfettamente con i valori sperimentali dei calori molari e del rapporto γ dei gas monoatomici, come i gas nobili (argon, elio, neon, etc.) hanno una struttura simile a quella utilizzata nel modello.

Le molecole biatomiche o poliatomiche, al contrario di quelle monoatomiche, possono avere oltre a dei moti di traslazione anche dei moti di rotazione.

Prendiamo una molecola biatomica e consideriamo la retta che congiunge i nuclei dei due atomi. Siccome la distanza tra i due atomi è più grande delle dimensioni del nucleo atomico, il momento di inerzia della molecola rispetto a quest'asse è molto più piccolo del momento di inerzia calcolato rispetto ad un asse passante per il centro di massa della molecola e perpendicolare alla congiungente i centri degli atomi. Di conseguenza, l'energia cinetica immagazzinata nel moto di rotazione attorno all'asse che passa per i centri degli atomi è molto più piccola rispetto a quella relativa alla rotazione attorno ad un asse perpendicolare a questo.

In conclusione nel caso di un gas biatomico l'energia può essere immagazzinata come energia cinetica di traslazione (tre gradi di libertà, x , y e z) nonché nel moto di rotazione della molecola attorno a due assi perpendicolari tra loro e perpendicolari alla retta congiungente i centri dei due atomi (due gradi di libertà).

Bisogna inoltre osservare che, nel caso di gas biatomico, le molecole non sono rigide, ma i costituenti possono oscillare attorno alla distanza di equilibrio. Ulteriore energia potrà essere immagazzinata come energia del moto di oscillazione.



Possiamo immaginare la molecola come un oscillatore armonico. Sappiamo che l'energia dell'oscillatore è fatta da due termini: l'energia cinetica e l'energia potenziale. In media queste due energie devono essere uguali.

Se le molecole biatomiche oscillano vanno considerati altri due gradi di libertà.

Complessivamente una molecola biatomica ha quindi 7 gradi di libertà (tre di traslazione, due di rotazione, due di oscillazione). Utilizzando il teorema dell'equipartizione dell'energia si ottiene:

$$U = \frac{7}{2}R\Theta \quad C_V = \frac{dU}{d\Theta} = \frac{d(\frac{7}{2}R\Theta)}{d\Theta} = \frac{7}{2}R \quad \gamma = \frac{9}{7} = 1,28$$

Se confrontiamo con i risultati sperimentali ci accorgiamo che il nostro modello fallisce ad interpretare correttamente le misure sperimentali ($\gamma_{\text{teorico}} = 1.28$ $\gamma_{\text{sperimentale}} = 1.40$).

Se però andiamo più nel dettaglio e studiamo l'andamento dei calori molari dei gas biatomici in funzione della temperatura si osserva che allo zero assoluto C_V è nullo, per basse temperature C_V vale $(3/2)R$, come per i gas perfetti monoatomici; quando la temperatura viene aumentata, C_V diventa $(5/2)R$, come se le molecole biatomiche potessero solo ruotare ma non vibrare, mentre quando la temperatura viene ancora aumentata, C_V diventa uguale a $(7/2)R$ come previsto dalla teoria cinetica. Nella determinazione dei calori specifici delle molecole biatomiche solo a temperature molto elevate si ha accordo tra i valori sperimentali e quelli predetti dalla teoria cinetica (questa infatti vorrebbe che C_V fosse uguale a $(7/2)R$ a tutte le temperature).

Si scopre così il limite della meccanica classica e la sua incapacità di descrivere il moto delle molecole. Il fatto che a basse temperature le molecole biatomiche si comportano come quelle monoatomiche vuol dire che esse a bassa temperatura non riescono ad immagazzinare energia nel moto di rotazione e in quello di vibrazione. Solo quando la temperatura aumenta, e quindi cresce l'energia cinetica media delle molecole si attiva la possibilità di immagazzinare energia nel moto di rotazione ed in fine solo ad energia molto elevata si attiva la possibilità di immagazzinare energia nel moto di vibrazione. E' come se ci fossero delle soglie: quando l'energia supera la soglia allora dell'energia può essere immagazzinata nella rotazione e nel moto di oscillazione.

Non c'è nessun meccanismo classico con il quale si può impedire alle molecole biatomiche di ruotare o di vibrare a basse temperatura: la meccanica classica pretende anzi che l'energia si ripartisca in maniera uniforme tra tutti i gradi di libertà delle molecole sempre.

Abbiamo quindi raggiunto il limite della meccanica classica: il comportamento dei calori molari viene infatti correttamente interpretato dalla meccanica quantistica.

Qual è il succo del discorso: alle temperature ordinarie la gran parte dei gas biatomici può solo ruotare ma non oscillare, solo 5 gradi di libertà sono attivi. L'energia interna sarà data da:

$$U = \frac{5}{2}R\Theta \quad C_V = \frac{dU}{d\Theta} = \frac{d(\frac{5}{2}R\Theta)}{d\Theta} = \frac{5}{2}R \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1,40$$

C_V sarà uguale a $(5/2)R$, $C_P = C_V + R = (7/2)R$, $\gamma = C_P/C_V = (7/5) = 1.4$.

Un gas poliatomico invece ha sempre i tre gradi di libertà del moto di traslazione, se gli atomi non sono allineati nella molecola, ha tre gradi di libertà del moto di rotazione ed avrà 2ℓ gradi di

libertà relativi agli ℓ possibili modi di oscillare della molecola. L'energia interna sarà allora data da:

$$U = \frac{1}{2}(3 + 3 + 2\ell)nR\Theta$$

Utilizzando queste nuove espressioni dell'energia interna possiamo tornare a calcolarci i calori molari a pressione e a volume costante ed il loro rapporto γ .

Se alle temperature ambiente, come nel caso delle molecole biatomiche, un gas poliatomico che ha solo la possibilità di ruotare non vibrare:

$$U = \frac{1}{2}(3 + 3)nR\Theta = 3nR\Theta$$

C_V sarà uguale a $3R$, $C_P = C_V + R = 4R$, $\gamma = C_P/C_V = (4/3) = 1.33$.

Calcolo della variazione di energia interna del gas perfetto.

Consideriamo una trasformazione qualsiasi, quindi anche non reversibile, che porti un sistema costituito da una certa quantità di gas perfetto da uno stato iniziale i (V_i, P_i, Θ_i) ad uno stato finale f (V_f, P_f, Θ_f). Vogliamo calcolare la variazione di energia interna prodotta dalla trasformazione.

Poiché l'energia interna è una funzione di stato, si può effettuare il calcolo della variazione dell'energia interna, sostituendo la trasformazione originale con una trasformazione che porti il sistema dallo stesso stato iniziale i allo stesso stato finale f e che renda il calcolo più semplice.

Pertanto scegliamo una trasformazione reversibile costituita da una trasformazione a volume costante (isocora) che porti il gas perfetto dalla temperatura Θ_i alla temperatura Θ_f , seguita poi da una trasformazione isoterma che porti il sistema nello stato finale.

Indichiamo con c lo stato finale della trasformazione isocora e iniziale per la trasformazione isoterma. La variazione di energia interna tra lo stato iniziale i e lo stato finale f , è pari alla somma delle variazioni relative alle due trasformazioni $i \rightarrow c$ e $c \rightarrow f$:

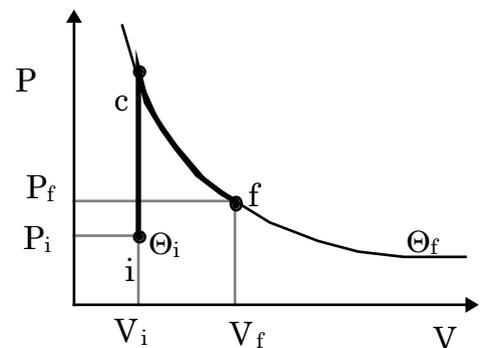
$$\Delta U_{if} = \Delta U_{ic} + \Delta U_{cf}$$

Poiché abbiamo mostrato che l'energia interna di un gas perfetto è funzione soltanto della temperatura, la variazione ΔU_{cf} risulta nulla in quanto lungo l'isoterma la temperatura non varia: $\Delta U_{cf} = 0$. Lungo la trasformazione ic , isocora, il lavoro compiuto dal sistema è nullo, perciò per il primo principio della termodinamica si ha:

$$\Delta U_{ic} = Q$$

Il calore Q è, per ipotesi, scambiato reversibilmente. Per effettuare la trasformazione ic , occorrono quindi infiniti serbatoi di calore ciascuno con una temperatura che differisce da quella del serbatoio precedente per un infinitesimo, $d\Theta$, e che verranno messi successivamente a contatto con il sistema in maniera da elevare reversibilmente la sua temperatura da Θ_i a Θ_f .

Il calore scambiato con ciascun serbatoio è pari a:



$$\delta Q = nC_V d\Theta$$

In questa espressione è stato usato il calore molare a volume costante perché la trasformazione è isocora. Il calore totale, nella ipotesi che il calore molare a volume costante non dipenda dalla temperatura nell'intervallo di temperature considerato ed osservando che la temperatura dello stato intermedio c è uguale a quello dello stato finale f, è dato da:

$$Q = \int nC_V d\Theta = nC_V [\Theta]_i^c = nC_V (\Theta_c - \Theta_i) = nC_V (\Theta_f - \Theta_i)$$

Possiamo concludere che in una qualsiasi trasformazione subita da un sistema costituito da n moli di gas perfetto la variazione di energia interna è data da:

$$\Delta U_{if} = nC_V (\Theta_f - \Theta_i)$$

e, per una trasformazione infinitesima, da:

$$dU = nC_V d\Theta$$

Trasformazioni adiabatiche reversibili di un gas perfetto. Equazione di Poisson.

Consideriamo una trasformazione adiabatica reversibile di un gas perfetto. Vogliamo mostrare che per tale trasformazione vale la relazione:

$$PV^\gamma = \text{costante}$$

Consideriamo un tratto infinitesimo di una trasformazione adiabatica reversibile. Per tale trasformazione il calore scambiato δQ è nullo, e quindi la variazione di energia interna per il primo principio della termodinamica vale:

$$dU = \delta Q - \delta W = -\delta W = -PdV \quad (1)$$

L'uso delle coordinate termodinamiche per il calcolo del lavoro è possibile dal momento che la trasformazione è, per ipotesi, reversibile.

Il primo membro della (1) vale:

$$dU = nC_V d\Theta$$

dal momento che U è solo funzione della temperatura. Il secondo si può calcolare utilizzando l'equazione di stato dei gas perfetti, $PV = nR\Theta$:

$$PdV = \frac{nR\Theta}{V} dV$$

Pertanto si ha:

$$\begin{aligned} nC_V d\Theta = -nR\Theta \frac{dV}{V} &\Rightarrow \frac{C_V}{R} \frac{d\Theta}{\Theta} = -\frac{dV}{V} \\ \frac{C_V}{C_p - C_V} \frac{d\Theta}{\Theta} = -\frac{dV}{V} &\Rightarrow \frac{1}{\gamma - 1} \frac{d\Theta}{\Theta} = -\frac{dV}{V} \end{aligned}$$

Integrando ambo i membri tra lo stato iniziale e quello finale:

$$\int_i^f \frac{1}{\gamma-1} \frac{d\Theta}{\Theta} = - \int_i^f \frac{dV}{V}$$

Se γ è costante si ottiene:

$$\frac{1}{\gamma-1} [\ln \Theta]_i^f = - [\ln V]_i^f \qquad \frac{1}{\gamma-1} \ln \frac{\Theta_f}{\Theta_i} = - \ln \frac{V_f}{V_i} \Rightarrow \ln \left(\frac{\Theta_f}{\Theta_i} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \ln \frac{V_i}{V_f}$$

$$\left(\frac{\Theta_f}{\Theta_i} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \frac{V_i}{V_f} \Rightarrow V_f \Theta_f^{\frac{1}{\gamma-1}} = V_i \Theta_i^{\frac{1}{\gamma-1}} \qquad V \Theta^{\frac{1}{\gamma-1}} = V_0 \Theta_0^{\frac{1}{\gamma-1}} = \text{cost}$$

Elevando a $(\gamma-1)$ si ottiene:

$$V^{\gamma-1} \Theta = V_0^{\gamma-1} \Theta_0 = \text{cost'}$$

Usando l'equazione di stato si ottiene:

$$V^{\gamma-1} \frac{PV}{nR} = V_0^{\gamma-1} \frac{P_0 V_0}{nR} = \text{cost' } \Rightarrow PV^\gamma = p_0 V_0^\gamma = \text{cost''}$$

Questa relazione è nota come equazione di Poisson ed è valida per qualunque stato iniziale purché la trasformazione adiabatica sia quasi statica. Si noti che l'espansione libera, pur essendo una trasformazione adiabatica, non essendo quasi statica non obbedisce all'equazione di Poisson.

Consideriamo ora il problema di disegnare nel piano PV una trasformazione adiabatica reversibile. Sappiamo che una trasformazione isocora è una trasformazione rappresentata da una retta parallela all'asse delle pressioni, mentre una trasformazione isobara è rappresentata da una retta parallela all'asse dei volumi.

Una trasformazione isoterma, soddisfa alla relazione $PV = \text{cost}$. Essa pertanto è rappresentata da una iperbole in cui gli assi P e V rappresentano gli asintoti.

Una trasformazione adiabatica è rappresentata dall'equazione $PV^\gamma = \text{cost}$ ed anche per questa curva gli assi P e V rappresentano degli asintoti.

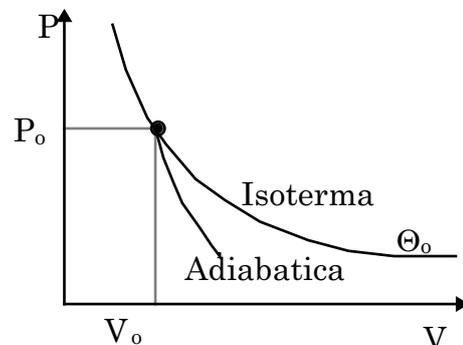
Supponiamo per esempio di voler tracciare l'isoterma e l'adiabatica passante per il punto di coordinate V_0 e P_0 .

L'equazione dell'isoterma e dell'adiabatica per V_0, P_0 sono date rispettivamente da:

$$PV = P_0 V_0 \qquad PV^\gamma = P_0 V_0^\gamma$$

Esplicitando la pressione in funzione del volume otteniamo:

$$P = \frac{P_0 V_0}{V} \qquad P = \frac{P_0 V_0^\gamma}{V^\gamma}$$



Se ora calcoliamo la pendenza delle due curve nel punto V_0, P_0 si ottiene:

per l' isoterma $\left. \frac{dP}{dV} \right|_{V_0} = P_0 V_0 \left(-\frac{1}{V^2} \right) \Big|_{V_0} = -\frac{P_0}{V_0}$

per l' adiabatica $\left. \frac{dP}{dV} \right|_{V_0} = P_0 V_0^\gamma \left(-\frac{\gamma V^{\gamma-1}}{V^{2\gamma}} \right) \Big|_{V_0} = -\gamma \frac{P_0}{V_0}$

Entrambe le pendenze sono negative. per quel che riguarda il loro valore assoluto si vede che l'adiabatica ha una pendenza maggiore essendo γ maggiore di 1. Quindi in ogni punto del piano PV l'adiabatica reversibile ha una pendenza maggiore, in valore assoluto, della isoterma.

Studio di alcune trasformazioni del gas perfetto

Trasformazioni isocore

Per trasformazione isocora si intende una trasformazione in cui il volume occupato dal sistema rimane costante durante la trasformazione.

Come appare dal diagramma a lato, la pressione finale P_2 è maggiore di quella iniziale P_1 . Durante la trasformazione anche la temperatura varia: indichiamo con Θ_1 la temperatura dello stato iniziale e con Θ_2 quella dello stato finale. Applicando l'equazione di stato sia allo stato iniziale che a quello finale si ottiene:

$$\Theta_1 = \frac{P_1 V_0}{nR} \quad \Theta_2 = \frac{P_2 V_0}{nR}$$

da cui si vede che la temperatura dello stato finale è maggiore di quella dello stato iniziale. Una trasformazione isocora consiste dunque nel far variare la temperatura del sistema da Θ_1 a Θ_2 mantenendo il volume costante.

Per effettuare una trasformazione isocora in maniera reversibile occorre disporre di infiniti termostati con temperatura compresa tra Θ_1 e Θ_2 , ciascuno con una temperatura che differisce da quella del termostato precedente per un infinitesimo, che vengono messi in successione a contatto termico con il sistema in maniera da portarlo dalla temperatura iniziale Θ_1 a quella finale Θ_2 .

Supponiamo che, giunti ad un certo punto delle operazioni, il gas sia in contatto termico con il serbatoio a temperatura Θ ed abbia raggiunto la condizione di equilibrio termico con questo serbatoio. A questo punto sostituiamo il serbatoio a temperatura Θ con quello a temperatura $\Theta+d\Theta$. A causa della differenza infinitesima di temperatura $d\Theta$ tra il gas ed il serbatoio, una certa quantità calore viene scambiato dal gas con il serbatoio in maniera che la temperatura del gas aumenti di $d\Theta$, il gas raggiunga così la condizione di equilibrio termico con il serbatoio a temperatura $\Theta+d\Theta$, ed il flusso di calore si interrompa. Il calore scambiato dal sistema con il serbatoio a temperatura $\Theta+d\Theta$ è dato da:

$$\delta Q = nC_V d\Theta$$

dove C_V è il calore molare a volume costante ed n il numero di moli. Il calore scambiato lungo tutta la trasformazione si ottiene sommando il calore scambiato con gli infiniti serbatoi successivamente messi a contatto con il gas:

$$Q = \int \delta Q = \int nC_V d\Theta$$

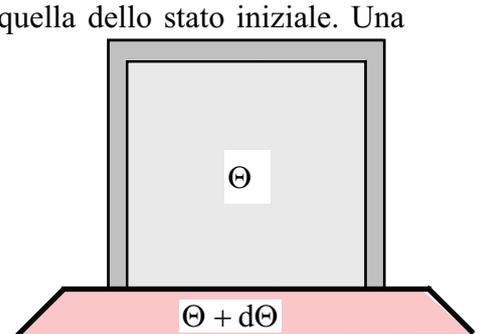
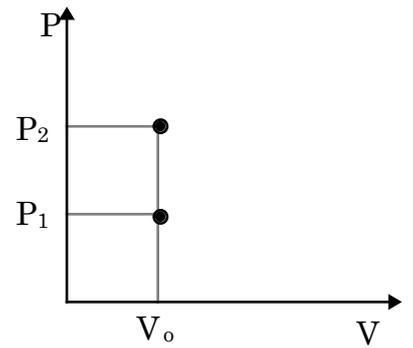
Se C_V può essere considerato costante nell'intervallo di temperatura tra Θ_1 e Θ_2 , allora si ottiene:

$$Q = \int nC_V d\Theta = nC_V [\Theta]_1^2 = nC_V (\Theta_2 - \Theta_1)$$

Naturalmente il lavoro W fatto dal sistema sull'ambiente circostante è nullo: infatti per ogni tratto infinitesimo di trasformazione si ha:

$$\delta W = PdV \quad \text{ma} \quad dV = 0 \quad \text{per cui anche} \quad \delta W = 0$$

Ma se per ogni tratto infinitesimo dW è nullo, sarà anche nullo il lavoro effettuato su tutta la trasformazione, che infatti corrisponde alla somma di tutti i lavori infinitesimi effettuati.

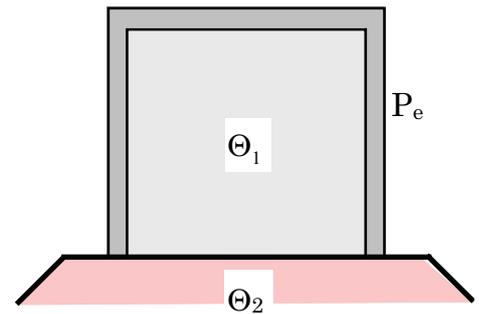


La variazione di energia interna è data da:

$$\Delta U = Q - W \underset{(W=0)}{=} Q = nC_V(\Theta_2 - \Theta_1)$$

Se la trasformazione viene eseguita in maniera irreversibile, per esempio mettendo a contatto termico il gas a temperatura Θ_1 con il serbatoio a temperatura Θ_2 , la variazione di energia interna sarà la stessa di prima dato che gli stati iniziale e finale sono gli stessi:

$$\Delta U = nC_V(\Theta_2 - \Theta_1)$$



Il lavoro effettuato dal sistema anche in questo caso è nullo, anche se in questo caso bisogna usare la pressione esterna per il calcolo del lavoro perché, essendo la trasformazione irreversibile, la pressione interna non è definita negli stati intermedi:

$$W = P_e \Delta V = 0$$

Risulta pertanto che anche il calore scambiato nella trasformazione è uguale a quello scambiato nella trasformazione reversibile:

$$\Delta U = Q \Rightarrow Q = nC_V(\Theta_2 - \Theta_1)$$

D'altro lato avevamo già osservato che il calore scambiato in trasformazioni a volume costante è una funzione di stato, non dipende cioè da come viene effettuata la trasformazione a volume costante, per esempio se in maniera reversibile o irreversibile, ma solo dallo stato iniziale e da quello finale. E' chiaro che, quando il calore scambiato è una funzione di stato, conviene calcolarlo sulla trasformazione reversibile, dato che per questa trasformazione sappiamo come fare.

Trasformazioni isobare

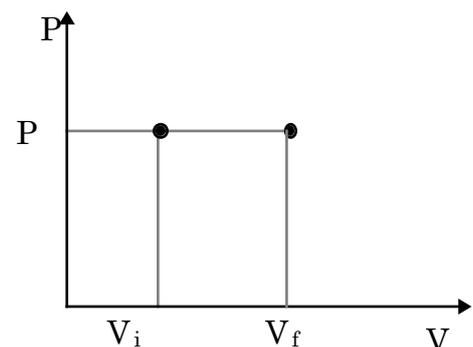
Per trasformazioni isobare si intendono trasformazioni in cui la pressione esterna è costante: se la trasformazione è reversibile anche la pressione del sistema sarà costante ed uguale alla pressione esterna, se invece la trasformazione non è reversibile e passa per stati di non equilibrio termodinamico allora la pressione dello stato finale è uguale alla pressione dello stato iniziale.

Come appare dal diagramma a lato, il volume finale V_f è maggiore di quello iniziale V_i . Durante la trasformazione anche la temperatura varia: indichiamo con Θ_i la temperatura dello stato iniziale e con Θ_f quella dello stato finale. Applicando l'equazione di stato sia allo stato iniziale che a quello finale si ottiene:

$$\Theta_i = \frac{PV_i}{nR} \qquad \Theta_f = \frac{PV_f}{nR}$$

da cui si vede che la temperatura dello stato finale è maggiore di quella dello stato iniziale. Una trasformazione isobara consiste dunque nel far variare la temperatura del sistema da Θ_i a Θ_f mantenendo la pressione costante.

Per realizzare una trasformazione isobara reversibile è necessario disporre di infiniti serbatoi di calore con temperatura compresa tra la temperatura dello stato iniziale e quella dello stato finale: ogni termostato ha una temperatura che differisce di un infinitesimo $d\Theta$ dalla

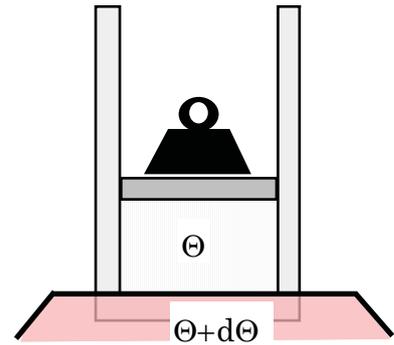


temperatura del termostato precedente.

Una volta che il gas ha raggiunto l'equilibrio termodinamico con il serbatoio a temperatura intermedia Θ , il termostato a temperatura Θ viene sostituito dal termostato a temperatura $\Theta+d\Theta$. A causa della differenza di temperatura (infinitesima) tra il serbatoio ed il gas, del calore sarà trasferito dal serbatoio al gas che subirà una leggera espansione ed un aumento della propria temperatura. Quando la temperatura del gas raggiungerà la temperatura $\Theta+d\Theta$ il flusso di calore si interromperà non essendoci più alcuna differenza di temperatura.

Il calore scambiato con il serbatoio a temperatura $\Theta+d\Theta$ è dato dalla relazione:

$$\delta Q = nC_p d\Theta$$



E' stato usato il calore molare a pressione costante, C_p , perché la trasformazione infinitesima avviene a pressione costante.

A questo punto si sostituisce il termostato a temperatura $\Theta+d\Theta$, con il successivo e così via fino al raggiungimento della temperatura dello stato finale. Il calore complessivamente scambiato tra i serbatoi ed il sistema si ottiene sommando i calori infinitesimi scambiati con gli infiniti serbatoi utilizzati:

$$Q = \int nC_p d\Theta = nC_p [\Theta]_i^f = nC_p (\Theta_f - \Theta_i)$$

Come al solito si è fatta l'ipotesi che C_p è costante nell'intervallo di temperature tra Θ_i e Θ_f .

La variazione di energia interna ΔU è data come al solito da:

$$\Delta U = nC_v (\Theta_f - \Theta_i)$$

Mentre il lavoro fatto dal sistema è dato da:

$$W = \int PdV = P \int dV = P[V]_i^f = P(V_f - V_i)$$

E' possibile verificare che il primo principio della termodinamica è soddisfatto. Infatti

$$Q = \Delta U + W \Rightarrow Q = nC_p (\Theta_f - \Theta_i) = nC_v (\Theta_f - \Theta_i) + nR (\Theta_f - \Theta_i)$$

sulla base della relazione di Mayer. Inoltre utilizzando l'equazione di stato dei gas perfetti nello stato iniziale, $PV_i = nR\Theta_i$, e finale $PV_f = nR\Theta_f$, si ottiene:

$$Q = \Delta U + P(V_f - V_i) = \Delta U + W$$

Se la trasformazione fosse stata irreversibile, eventualmente caratterizzata da stati intermedi non di equilibrio come accade per esempio nel caso in cui il sistema viene messo direttamente a contatto con il serbatoio alla temperatura finale Θ_f , il lavoro effettuato dal sistema è lo stesso che nella trasformazione reversibile. In questo caso il lavoro va calcolato utilizzando la pressione esterna che è costante durante la trasformazione:

$$W = \int P_c dV = P_c \int_i^f dV = P_c [V]_i^f = P_c (V_f - V_i)$$

e poiché nello stato iniziale e finale la pressione esterna è uguale a quella del sistema, il lavoro così calcolato è uguale a quello effettuato durante la trasformazione reversibile.

D'altro lato anche la variazione di energia interna deve essere la stessa: l'energia interna è una funzione di stato e dipende solo dallo stato iniziale e da quello finale:

$$\Delta U = nC_V(\Theta_f - \Theta_i)$$

Ne deriva che anche il calore scambiato dal sistema è lo stesso trovato per la trasformazione reversibile, infatti abbiamo già mostrato che per trasformazioni a pressione costante il calore scambiato è una funzione di stato.

$$Q = \Delta U + P(V_f - V_i) = U_f - U_i + PV_f - PV_i = (U_f + PV_f) - (U_i + PV_i) = H_f - H_i = \Delta H$$

Il calore scambiato a pressione costante è uguale alla variazione della funzione entalpia $H = U + PV$ che è una funzione di stato.

Trasformazione isoterma (reversibile)

Una trasformazione isoterma è una trasformazione in cui la temperatura del sistema rimane costante durante la trasformazione stessa. Questo ci dice che una trasformazione isoterma è una trasformazione reversibile, se così non fosse non potendo conoscere il valore della temperatura negli stati intermedi, non potremmo stabilire se la temperatura del sistema è rimasta costante o meno.

Poiché la temperatura del gas perfetto non cambia durante la trasformazione, avendo già mostrato che l'energia interna di un gas perfetto è funzione soltanto della temperatura, la variazione di energia interna su una trasformazione isoterma è nulla:

$$\Delta U = 0$$

Dal primo principio della termodinamica segue che:

$$Q = W$$

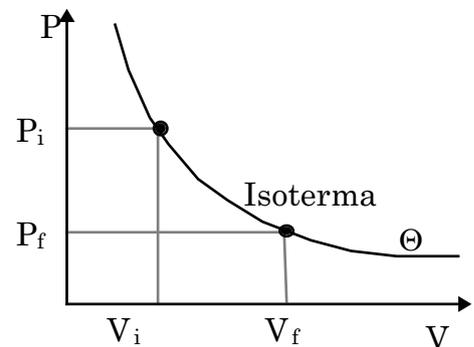
Il lavoro W si può calcolare utilizzando le coordinate termodinamiche del sistema, poiché abbiamo osservato che la trasformazione isoterma è reversibile.

$$W = \int_i^f P dV \quad \Rightarrow \quad W = \int_i^f nR\Theta \frac{dV}{V}$$

Utilizzando l'equazione
di stato di un gas perfetto
 $PV = nR\Theta$

dove Θ è la temperatura costante a cui avviene la trasformazione. La costante $nR\Theta$ può essere portata fuori dal segno di integrale:

$$W = nR\Theta \int_i^f \frac{dV}{V} = nR\Theta [\ln V]_i^f = nR\Theta \ln \frac{V_f}{V_i}$$



Se il volume finale è maggiore di quello iniziale, espansione isoterma, il rapporto $\frac{V_f}{V_i}$ è maggiore di uno ed il suo logaritmo è maggiore di zero: quindi il lavoro effettuato è positivo, ossia viene eseguito dal sistema e subito dall'ambiente circostante. Alla stessa maniera anche il calore scambiato è positivo, si tratta di calore assorbito dal sistema e ceduto dalla sorgente di calore a temperatura Θ . Se il volume finale è più piccolo di quello iniziale, allora il lavoro è negativo, viene subito dal sistema, così anche il calore è negativo, cioè viene ceduto dal sistema. Si noti che se si inverte il verso di percorrenza della trasformazione reversibile gli scambi energetici cambiano segno.

Trasformazione adiabatica reversibile

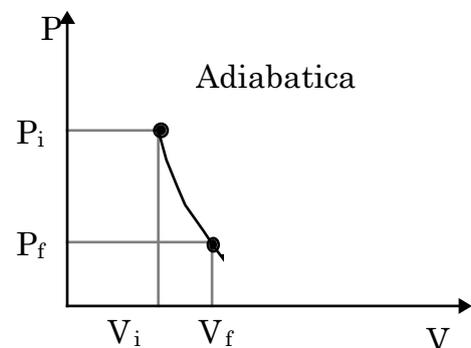
In una trasformazione adiabatica reversibile il calore scambiato tra il sistema e l'ambiente è nullo. Anche in questo caso la variazione di energia interna si può calcolare utilizzando la solita espressione:

$$\Delta U = nC_V(\Theta_f - \Theta_i)$$

Essendo il calore scambiato nullo, sulla base del primo principio della termodinamica il lavoro effettuato dal sistema sarà uguale all'opposto della variazione di energia interna:

$$\Delta U = Q - W \quad \underset{Q=0}{\Rightarrow} \quad W = -\Delta U = -nC_V(\Theta_f - \Theta_i)$$

In maniera alternativa, il lavoro si può calcolare facendo l'integrale di PdV e tenendo conto che l'adiabatica reversibile può essere espressa mediante l'equazione di Poisson



$$PV^\gamma = \text{cost} \quad \text{nel nostro caso} \quad PV^\gamma = P_i V_i^\gamma$$

$$W = \int_i^f PdV = \int_i^f P_i V_i^\gamma \frac{dV}{V^\gamma} = P_i V_i^\gamma \int_i^f V^{-\gamma} dV = P_i V_i^\gamma \frac{1}{-\gamma + 1} [V^{-\gamma + 1}]_i^f =$$

$$W = \frac{1}{1-\gamma} P_i V_i^\gamma (V_f^{-\gamma+1} - V_i^{-\gamma+1}) = \frac{1}{1-\gamma} (P_f V_f^\gamma V_f^{-\gamma+1} - P_i V_i^\gamma V_i^{-\gamma+1}) = \frac{1}{1-\gamma} (P_f V_f - P_i V_i)$$

$$W = \frac{1}{1-\gamma} (nR\Theta_f - nR\Theta_i) = \frac{1}{1 - \frac{C_p}{C_v}} nR(\Theta_f - \Theta_i) = \frac{C_v}{C_v - C_p} nR(\Theta_f - \Theta_i) = \frac{C_v}{-R} nR(\Theta_f - \Theta_i)$$

$$W = -nC_V(\Theta_f - \Theta_i)$$

Macchine termiche

Il primo principio della termodinamica stabilisce l'equivalenza tra calore e lavoro. Questo risultato è importante perché apre una serie di prospettive in quanto, almeno in linea di principio, stabilisce la possibilità di progettare e realizzare delle macchine che siano in grado di trasformare l'energia interna di un serbatoio di calore in lavoro meccanico.

Senza il primo principio della termodinamica, l'unica possibilità di produrre movimento di qualche oggetto (lavoro meccanico) è quella di partire da qualcosa già in moto, da qualcosa cioè che possiede energia meccanica, cinetica e/o potenziale. Ad esempio si può sfruttare il vento, la caduta dell'acqua, la forza muscolare dell'uomo o degli animali. Con lo sviluppo della termodinamica si scopre che è possibile produrre lavoro meccanico assorbendo calore, che può essere ottenuto bruciando un combustibile (legna, carbone, uranio, etc).

Il primo principio della termodinamica non pone alcuna limitazione sulla quantità di calore che può essere trasformata in lavoro: in particolare non vieta il cosiddetto moto perpetuo di seconda specie (= funzionamento di una macchina termica che sfrutta l'energia interna di un solo serbatoio di calore).

Si potrebbe quindi pensare di estrarre calore da un serbatoio praticamente inesauribile come l'oceano e trasformarlo completamente in lavoro. Tuttavia si trova che non è possibile trasformare interamente in lavoro quantità di calore estratta continuamente da una sorgente a temperatura costante.

Il compito di realizzare con continuità la trasformazione di calore in lavoro è affidato alle macchine termiche.

Per trasformare calore in lavoro meccanico possiamo per esempio utilizzare una trasformazione isoterma di un gas perfetto. La variazione di energia interna in questa trasformazione è nulla: pertanto il calore assorbito dall'esterno è uguale al lavoro fatto sull'esterno:

$$\Delta U = 0 \quad Q = W$$

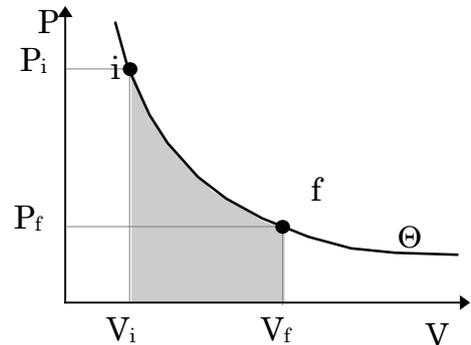
Tuttavia durante l'espansione, la pressione del gas si riduce: quando essa raggiunge la pressione atmosferica la trasformazione cessa e, di conseguenza, anche la trasformazione del calore in lavoro meccanico.

Con una singola trasformazione non siamo in grado di ottenere del lavoro meccanico in maniera continua. Per realizzare un dispositivo che produce lavoro meccanico con continuità occorrerebbe far ripercorrere la stessa trasformazione più volte, occorre quindi riportare il sistema nello stato di partenza, farlo lavorare cioè su un ciclo. Il dispositivo meccanico che fa compiere al sistema il ciclo si chiama macchina termica.

Scopo di una macchina termica è quello di fornire continuamente lavoro meccanico all'esterno facendo percorrere al sistema più volte lo stesso ciclo.

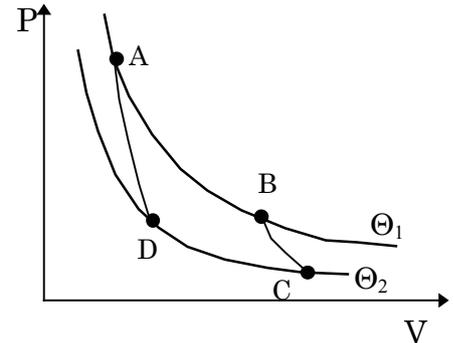
E' evidente che una macchina termica non può operare rimanendo sempre alla stessa temperatura. Se infatti cerchiamo di portare indietro il sistema ripercorrendo all'inverso la stessa isoterma, cioè mantenendo il sistema in contatto con lo stesso serbatoio di calore, ci accorgiamo che il lavoro fatto durante la seconda parte del ciclo è esattamente uguale ed opposto a quello fatto dal sistema durante l'espansione. Il lavoro complessivo compiuto dal sistema durante il ciclo è nullo. Per ottenere un lavoro netto positivo durante il ciclo dobbiamo far avvenire la compressione del gas ad una temperatura più bassa della temperatura dell'espansione. In questo modo l'area racchiusa nel ciclo è diversa da zero, in particolare essa è positiva e quindi rappresenta un lavoro eseguito dalla macchina termica sull'esterno.

Possiamo concludere affermando che una macchina termica per poter produrre del lavoro sull'esterno deve operare almeno con due serbatoi di calore a due diverse temperature.



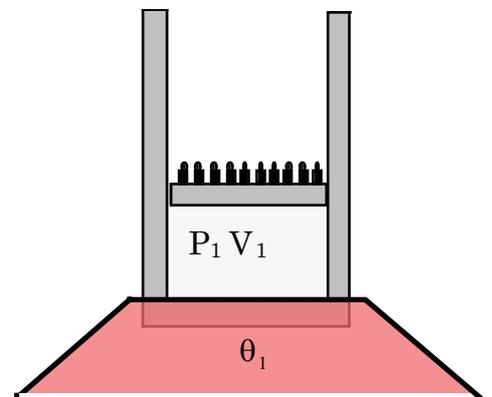
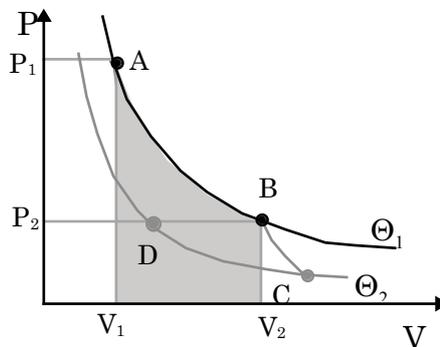
Ciclo di Carnot.

Il ciclo più semplice che opera tra due serbatoi di calore a temperature diverse è il ciclo di Carnot. Questo è un ciclo realizzato con quattro trasformazioni reversibili, due isoterme e due adiabatiche. Un ciclo che deve operare tra due soli serbatoi a temperatura diversa ed essere reversibile deve necessariamente essere un ciclo di Carnot. (Le due isoterme sono perfettamente compatibili con i due serbatoi e l'ipotesi di reversibilità delle trasformazioni, l'eventuale problema riguarderebbe le trasformazioni adiabatiche che chiudono il ciclo. Supponiamo per assurdo che esse non siano adiabatiche: questo significa che c'è trasferimento di calore. Siccome queste due trasformazioni connettono stati a temperatura differente, per far avvenire uno scambio di calore in maniera reversibile lungo queste trasformazioni occorre utilizzare dei serbatoi di calore a temperatura intermedia tra le temperature delle due isoterme. Questo è contrario alla ipotesi che lo sorgenti di calore siano solo due: pertanto le due trasformazioni che collegano le isoterme devono avvenire senza scambio di calore, devono essere perciò delle adiabatiche).



Supponiamo che la sostanza che descrive il ciclo sia un gas perfetto contenuto in un cilindro munito di pistone.

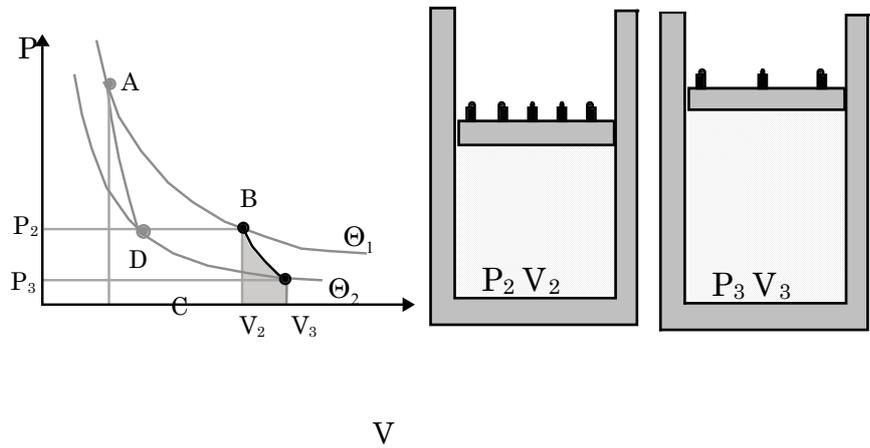
2. Sia A il punto rappresentativo del sistema nello stato iniziale caratterizzato da un volume V_1 e da una pressione P_1 .



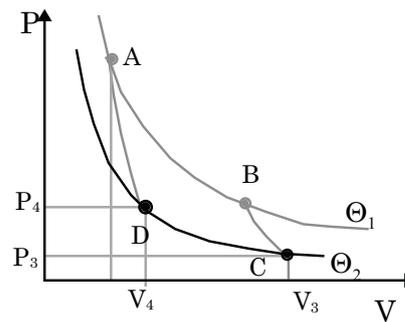
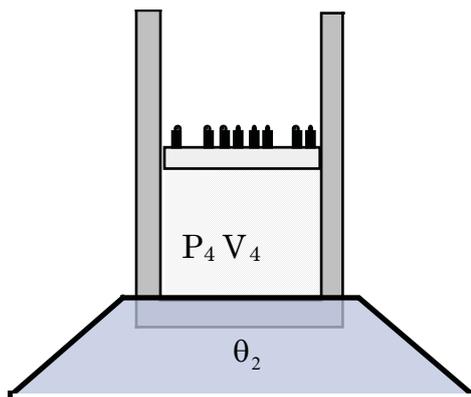
Poniamo il cilindro a contatto termico con la sorgente a temperatura Θ_1 , e facciamo espandere isotermicamente il gas fino a che la pressione si riduce al valore P_2 e il volume diventa V_2 . La scelta di questo punto sulla isoterma è arbitraria⁵ ma determina l'evoluzione successiva del ciclo. Durante l'espansione, il sistema assorbe dal serbatoio di calore alla temperatura Θ_1 la quantità di calore $Q_1 (>0)$ e compie sull'esterno una equivalente quantità di lavoro W_1 pari all'area racchiusa al di sotto dell'isoterma tra le ascisse V_1 e V_2 .

⁵ Variando la posizione di questo punto sulla isoterma siamo in grado di variare l'area racchiusa dal ciclo, quindi il lavoro fatto dalla macchina di Carnot in un ciclo.

- Il cilindro viene isolato termicamente ed il gas viene fatto espandere adiabaticamente finché si porta alla temperatura $\Theta_2 < \Theta_1$. Il volume e la pressione corrispondenti siano V_3 e P_3 . Durante questa espansione adiabatica il sistema compie del lavoro sull'esterno.

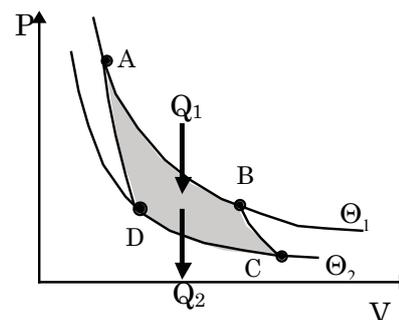
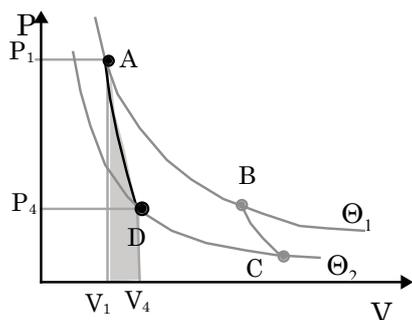
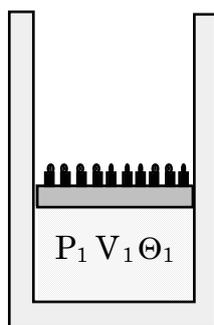


- il cilindro viene messo in contatto con il serbatoio a temperatura Θ_2 e compresso isotermicamente fino al punto D (P_4, V_4) che giace sulla adiabatica passante per A. Durante questa fase il sistema cede al serbatoio una quantità di calore $Q_2 (<0)$, mentre un lavoro pari a Q_2 viene eseguito dall'esterno sul sistema.



- il cilindro è isolato termicamente ed il gas viene compresso fino a riportarlo nelle condizioni iniziali. Durante la compressione del lavoro viene eseguito sul sistema.

Il lavoro netto compiuto dal sistema durante il ciclo è dato dall'area racchiusa tra le due isoterme e le due adiabatiche nel piano PV. Ripetendo il ciclo più volte si può ottenere una trasformazione continua di calore in lavoro meccanico. Ma è evidente che non tutto il calore Q_1 assorbito dal serbatoio di calore a temperatura Θ_1 è stato trasformato in calore, giacché una parte di esso, Q_2 , è stato ceduto alla sorgente a temperatura Θ_2 .



Utilizzando il primo principio della termodinamica per questo ciclo, si ottiene:

$$\Delta U = 0 = Q_{\text{tot}} - W \quad Q_{\text{tot}} = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2| = W$$

Il rendimento di una macchina termica è definito come il rapporto tra il lavoro eseguito durante il ciclo ed il calore assorbito:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} < 1$$

Il rendimento è sempre minore di 1, perché Q_2 non può essere mai nullo. Q_2 rappresenta la parte di calore assorbita durante un ciclo che non può essere trasformata in lavoro.

Una macchina termica che esegua un ciclo di Carnot viene detta macchina di Carnot. Per quanto abbiamo detto all'inizio una macchina termica che lavori su di un ciclo reversibile scambiando calore solo con due sorgenti a temperatura diversa è una macchina di Carnot, lavora cioè su di un ciclo di Carnot.

$$\{\text{macchina di Carnot}\} \Leftrightarrow \{\text{macchina reversibile che lavora tra due sorgenti}\}$$

Il ciclo di Carnot può partire da qualunque punto, e poiché è reversibile può essere percorso al contrario. In tal caso la quantità di calore Q_2 (>0) è assorbita dalla sorgente a temperatura più bassa e la quantità di calore Q_1 (<0) è ceduta al serbatoio a temperatura più alta, mentre una certa quantità di lavoro è eseguito dall'esterno sul sistema.

Quando una macchina termica funziona in questo modo viene detta macchina refrigerante o frigorifero (un comune frigorifero, infatti, assorbe calore dalla cella frigorifero, a temperatura più bassa, e cede del calore all'ambiente, a temperatura più alta, assorbendo anche dell'energia elettrica dalla rete).

Si definisce coefficiente di prestazione di un frigorifero il rapporto:

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{|Q_1| - Q_2}$$

che è tanto maggiore quanto più grande è il calore sottratto alla sorgente a temperatura più bassa a parità di lavoro eseguito sul sistema. ε può, a seconda dei casi, essere maggiore, minore o uguale ad 1.

Noi abbiamo fatto riferimento ad un gas perfetto come sostanza che descrive il ciclo di Carnot. Le stesse considerazioni valgono comunque per qualunque altra sostanza che compie il ciclo. La forma

del ciclo nel piano PV tra le temperature Θ_1 e Θ_2 varia a seconda dell'equazione di stato della sostanza che compie il ciclo.

Rendimento di un ciclo di Carnot descritto da un gas perfetto.

Valutiamo il rendimento di una macchina di Carnot che utilizza il gas perfetto come sostanza che percorre il ciclo. Indichiamo con Θ_1 e Θ_2 le temperature, misurate nella scala di temperatura del gas perfetto, dei due serbatoi tra cui lavora la macchina di Carnot. Il rendimento per definizione è:

$$\eta = \frac{W}{Q_1}$$

Per valutare il rendimento dobbiamo calcolare il calore assorbito dalla sorgente a temperatura più elevata ed il lavoro complessivo eseguito nel ciclo. Per ottenere il lavoro complessivo effettuato nel ciclo occorre sommare algebricamente i lavori effettuati nelle singole trasformazioni.

a) espansione isoterma alla temperatura Θ_1 .

Dato che l'energia interna di un gas ideale dipende solo dalla temperatura, per questa trasformazione risulta:

$$\Delta U = Q_1 - W_1 = 0 \Rightarrow Q_1 = W_1$$

$$Q_1 = W_1 = \int_i^f PdV = \int_i^f nR\Theta_1 \frac{dV}{V} = nR\Theta_1 \int_i^f \frac{dV}{V} = nR\Theta_1 \left[\ln V \right]_i^f = nR\Theta_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

b) compressione isoterma alla temperatura Θ_2 .

$$Q_2 = W_2 = \int_i^f PdV = \int_i^f nR\Theta_2 \frac{dV}{V} = nR\Theta_2 \int_i^f \frac{dV}{V} = nR\Theta_2 \left[\ln V \right]_i^f = nR\Theta_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

Osserviamo infine che lungo le adiabatiche il calore scambiato tra il sistema e l'esterno è nullo, quindi la variazione di energia interna è uguale all'opposto del lavoro eseguito dal sistema. Siccome l'energia interna dipende solo dalla temperatura la variazione di energia interna lungo le due adiabatiche è uguale ed opposta e tale risulta anche il lavoro fatto dal sistema. Pertanto il lavoro complessivo eseguito dal sistema sulle due trasformazioni adiabatiche è nullo.

$$Q_{BC} = 0 \Rightarrow W_{BC} = -\Delta U_{BC} = - \int_B^C dU = - \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} nC_V d\Theta = -nC_V(\Theta_2 - \Theta_1)$$

$$Q_{DA} = 0 \Rightarrow W_{DA} = -\Delta U_{DA} = - \int_D^A dU = - \int_{\Theta_2}^{\Theta_1} nC_V d\Theta = -nC_V(\Theta_1 - \Theta_2) = -W_{BC}$$

I quattro punti che delimitano il ciclo A,B,C,D si trovano su isoterme ed adiabatiche per cui varranno le seguenti relazioni:

$$\left. \begin{array}{l} P_1 V_1 = P_2 V_2 \\ P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma \\ P_3 V_3 = P_4 V_4 \\ P_4 V_4^\gamma = P_1 V_1^\gamma \end{array} \right\} \Rightarrow P_1 V_1 P_2 V_2^\gamma P_3 V_3 P_4 V_4^\gamma = P_2 V_2 P_3 V_3^\gamma P_4 V_4 P_1 V_1^\gamma$$

da cui:

$$V_1 V_2^\gamma V_3 V_4^\gamma = V_2 V_3^\gamma V_4 V_1^\gamma \Rightarrow V_2^{\gamma-1} V_4^{\gamma-1} = V_3^{\gamma-1} V_1^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{V_2^{\gamma-1}}{V_1^{\gamma-1}} = \frac{V_3^{\gamma-1}}{V_4^{\gamma-1}} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

Pertanto:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{nR\Theta_2 \ln \frac{V_4}{V_3}}{nR\Theta_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{\Theta_2}{\Theta_1}$$

Il rapporto tra i calori scambiati con i due serbatoi è uguale al rapporto delle temperature misurate nella scala di temperature del gas perfetto.

In conclusione il rendimento per un ciclo di Carnot descritto da un gas perfetto vale:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{\Theta_2}{\Theta_1}$$

Esso cioè dipende solo dalle temperature, misurate con un termometro a gas ideale, dei due termostati tra cui il ciclo lavora.

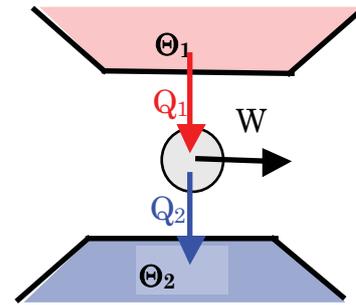
Il principio della termodinamica.

La termodinamica si occupa del funzionamento delle macchine termiche, che sono dispositivi, che lavorando su un ciclo, sono in grado di trasformare calore in lavoro meccanico con continuità

Le caratteristiche essenziali di queste macchine possono essere così riassunte:

- C'è una trasformazione o una serie di trasformazioni in cui viene assorbito calore da un serbatoio esterno a temperatura elevata (Θ_1).
- C'è una trasformazione o una serie di trasformazioni in cui viene ceduto del calore a un serbatoio a una temperatura inferiore (Θ_2).
- Come risultato complessivo si ha una produzione di lavoro verso l'esterno.

Queste caratteristiche sono rappresentate schematicamente dalla figura.



Enunciato di Kelvin-Planck

Non è possibile costruire una macchina capace di convertire completamente in lavoro tutto il calore assorbito da un solo serbatoio: una certa quantità di calore deve essere ceduta ad un serbatoio a temperatura più bassa.

Questa affermazione costituisce l'enunciato del secondo principio della termodinamica secondo Kelvin-Planck: *è impossibile realizzare un processo il cui **unico** risultato sia quello di assorbire calore da un serbatoio e di convertirlo completamente in lavoro.*

Il secondo principio della termodinamica non vieta la trasformazione integrale del calore assorbito in lavoro (vedi per esempio il caso dell'espansione isoterma del gas perfetto), solo che la trasformazione deve essere accompagnata da qualche modifica delle condizioni del sistema o dell'ambiente circostante. Infatti il gas dopo l'espansione isoterma rimane in una situazione che è completamente diversa da quella iniziale. In una trasformazione ciclica invece le condizioni iniziali vengono ripristinate: durante il ciclo però non tutto il calore assorbito viene convertito in lavoro, una parte di esso viene ceduto ad una sorgente a temperatura più bassa.

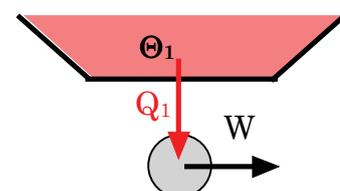
Il secondo principio della termodinamica implica che il rendimento di una macchina termica deve essere *sempre minore* di 1.

Se il secondo principio non fosse vero si potrebbe pensare di estrarre energia dall'oceano e trasformarlo in lavoro meccanico per esempio per far muovere una nave su di esso. Oppure si potrebbe pensare di estrarre energia interna dall'aria e far funzionare in questo modo una centrale elettrica. Sia l'oceano che l'atmosfera hanno una energia interna elevatissima. Nessuna delle due trasformazioni menzionate è contraria al primo principio della termodinamica; la loro realizzazione è vietata dal II principio della termodinamica, che pertanto non è contenuto nel primo, ma si presenta come una legge di natura indipendente che contempla un aspetto dei fenomeni naturali non considerato dal primo principio.

Possiamo perciò chiamare moto perpetuo di prima specie quello realizzato da una macchina che crei l'energia di cui ha bisogno, violando in questo modo il primo principio della termodinamica. Si chiama invece moto perpetuo di seconda specie il moto realizzato da una macchina termica che scambia calore con un solo serbatoio di calore violando in questo modo il secondo principio della termodinamica.

La formulazione di Kelvin-Planck del secondo principio della termodinamica esclude dunque che possano esistere macchine termiche che trasformano in lavoro meccanico il calore estratto da un unico serbatoio di calore (macchine monoterme), del tipo cioè mostrato in figura.

La formulazione di Kelvin-Planck del secondo principio della termodinamica non esclude invece che possano esistere macchine termiche che trasformino lavoro meccanico in calore



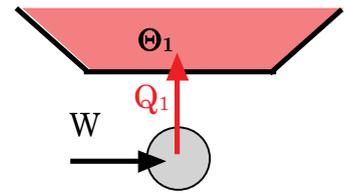
trasferito ad un unico serbatoio di calore.

Si può concludere che nelle macchine monoterme il calore scambiato con l'unico serbatoio di calore deve essere minore (calore ceduto dal sistema all'ambiente esterno) o al massimo uguale a zero, devono cioè soddisfare alla seguente condizione:

$$Q_1 \leq 0 \quad \text{macchina monoterma}$$

Se la macchina è reversibile allora il calore scambiato dovrà essere uguale a zero.

$$Q_1 = 0 \quad \text{macchina monoterma reversibile}$$



Enunciato di Clausius.

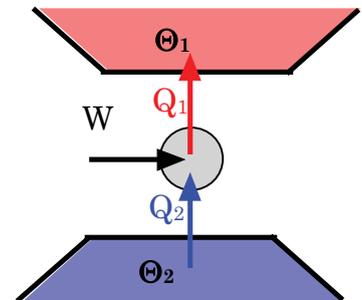
Questo enunciato è legato al funzionamento delle macchine termiche come frigorifero. Una macchina frigorifera è schematizzata in figura.

In una macchina frigorifera è possibile sottrarre calore ad un serbatoio a temperatura inferiore (Θ_2) e trasferirlo a un serbatoio a temperatura più alta ($\Theta_1 > \Theta_2$) purché venga compiuto del lavoro dall'esterno. Nei frigoriferi domestici questo lavoro viene compiuto dal motorino elettrico, ed il costo dell'energia consumata appare sulla bolletta dell'ENEL.

Sarebbe un grande vantaggio se i frigoriferi potessero funzionare senza bisogno di energia esterna ma l'esperienza mostra che ciò è impossibile. Questa osservazione è alla base dell'enunciato del secondo principio della termodinamica secondo Clausius, che afferma:

non è possibile realizzare un processo il cui unico risultato sia quello di far passare del calore da un corpo più freddo ad uno più caldo.

Se ci accorgiamo che del calore è passato da una sorgente fredda ad un'altra a temperatura maggiore, dobbiamo aspettarci che qualche altra cosa è stata modificata nel sistema o nell'ambiente circostante.



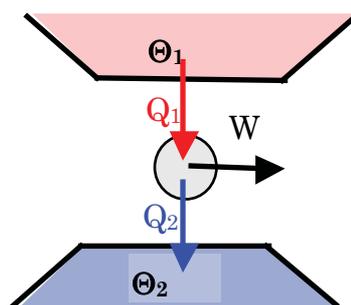
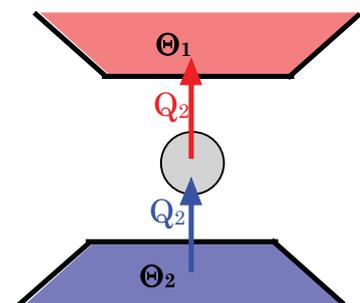
Equivalenza degli enunciati di Kelvin-Planck e di Clausius.

Si può facilmente dimostrare che i due enunciati sono equivalenti, facendo vedere che se uno dei due enunciati viene violato, lo stesso accade per l'altro e viceversa.

- Supponiamo che per esempio sia violato l'enunciato di Clausius: supponiamo cioè che sia possibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di trasferire una certa quantità di calore, Q_2 , da una sorgente più fredda, a temperatura Θ_2 , ad una sorgente più calda, a temperatura Θ_1 maggiore di Θ_2 . Questa trasformazione quindi lascia il

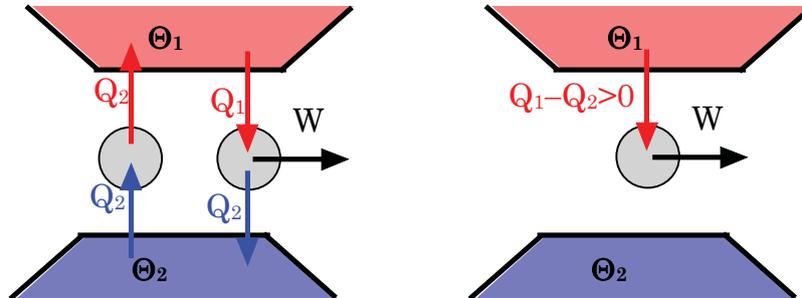
sistema e l'ambiente circostante

completamente inalterati e non richiede l'esecuzione di alcun lavoro esterno. Possiamo far vedere che in questo caso è violato anche l'enunciato di Kelvin-Planck.



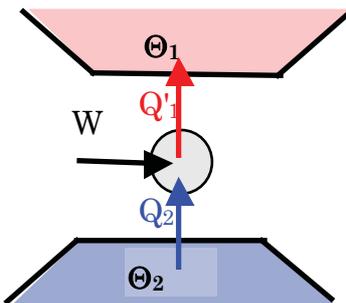
Infatti possiamo costruire una macchina termica che operi tra le stesse sorgenti a temperatura Θ_1 e Θ_2 , e che assorba il calore Q_1 dalla sorgente a temperatura Θ_1 , ceda il calore Q_2

alla sorgente a temperatura Θ_2 (esattamente la stessa quantità di calore trasferita tra i due serbatoi dal frigorifero perfetto) ed esegua il lavoro $W = Q_1 - Q_2$ sull'ambiente circostante. Se consideriamo il dispositivo ottenuto accoppiando la macchina termica al frigorifero perfetto, questo corrisponde ad una macchina termica che sottrae il calore $Q_1 - Q_2$ alla sorgente a temperatura Θ_1 e lo trasforma completamente in lavoro, senza causare altre modifiche nel sistema o nell'ambiente circostante.

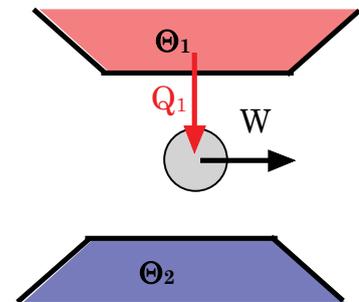


Questa macchina quindi viola l'enunciato del secondo principio della termodinamica secondo Kelvin-Planck.

3. Supponiamo ora che l'enunciato di Kelvin-Planck sia violato e mostriamo che è violato anche quello di Clausius.

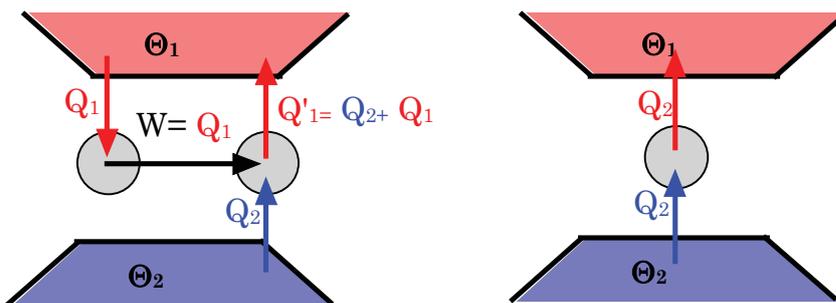


Supponiamo che esista una trasformazione il cui unico risultato sia l'assorbimento del calore Q_1 dalla sorgente a temperatura Θ_1 e la trasformazione di tale calore in lavoro, senza che alcun cambiamento venga prodotto nel sistema e nell'ambiente circostante. Possiamo allora costruire un



frigorifero che lavori tra due sorgenti a temperatura Θ_1 e Θ_2 , utilizzi il lavoro $W = Q_1$ prodotto dalla macchina perfetta per assorbire il calore Q_2 dalla sorgente a temperatura Θ_2 e cederlo alla sorgente a temperatura Θ_1 insieme con il lavoro W (Q'_1 , il calore ceduto alla sorgente a temperatura Θ_1 è quindi uguale a $Q'_1 = W + Q_2 = Q_1 + Q_2$).

L'insieme della macchina e del frigorifero è quindi un dispositivo in grado di trasferire il calore Q_2 dalla sorgente fredda a quella calda senza produrre altre modifiche nel sistema e nell'ambiente circostante e, quindi, senza bisogno di lavoro esterno. Questo frigorifero viola l'enunciato di Clausius.



In conclusione i due enunciati sono equivalenti.

Irreversibilità e Il principio della termodinamica.

Il secondo principio della termodinamica riconosce il fatto che molti fenomeni naturali avvengono in un verso ben preciso e che pertanto sono intrinsecamente irreversibili: non è possibile realizzare una combinazione di fenomeni naturali che ripristini esattamente lo stato iniziale.

Consideriamo per esempio il passaggio di calore da un corpo a un altro a temperatura più bassa: il secondo principio della termodinamica vieta il processo inverso cioè il passaggio di calore dal corpo a temperatura più bassa a quello a temperatura più alta senza produrre alcuna modifica nel sistema stesso o nell'ambiente circostante (affinché il calore venga trasferito dal corpo freddo a quello caldo occorre eseguire del lavoro esterno).

Un altro esempio è fornito da un pendolo che oscilla e che, a causa degli attriti, tende a ridurre l'ampiezza delle sue oscillazioni. Anche in questo caso il secondo principio della termodinamica impedisce il processo inverso cioè il ripristino dell'ampiezza delle oscillazioni in quanto per fare ciò bisognerebbe estrarre calore dall'aria e trasformarlo completamente in lavoro meccanico, bisognerebbe cioè produrre del lavoro usando solo un serbatoio di calore.

In ogni trasformazione naturale c'è la trasformazione di qualche forma di energia in energia interna, con un conseguente aumento della temperatura. Queste trasformazioni risultano irreversibili perché bisognerebbe trasformare del calore pari $U_f - U_i$ in lavoro, in contrasto con il secondo principio della termodinamica che afferma che la trasformazione di calore in lavoro non può essere completa.

Le limitazioni espresse dal secondo principio della termodinamica sono intimamente connesse alle cause che rendono i processi reali irreversibili e che quindi fissano il verso delle trasformazioni spontanee di un sistema che non sia in equilibrio.

Teorema di Carnot.

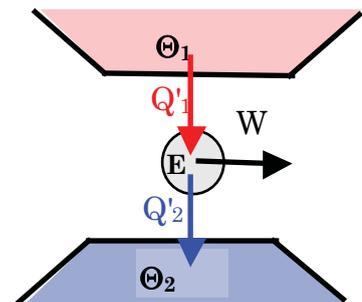
Il teorema di Carnot afferma che:

nessuna macchina irreversibile che lavori tra due termostati può avere un rendimento superiore a quello di una macchina di Carnot che lavori tra gli stessi due termostati, mentre tutte le macchine reversibili() che lavorano tra gli stessi termostati hanno lo stesso rendimento.*

Consideriamo una macchina termica E che lavori tra due termostati a temperature Θ_1 e Θ_2 ($\Theta_1 > \Theta_2$). Essa assorbe il calore Q'_1 dal termostato caldo, esegue il lavoro W , e cede la quantità di calore $Q'_2 = Q'_1 - W$ al termostato freddo. Il suo rendimento è dato da:

$$\eta_E = \frac{W}{Q'_1} = \frac{Q'_1 - Q'_2}{Q'_1}$$

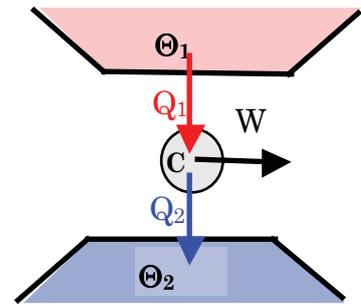
Consideriamo ora una macchina di Carnot che lavori tra gli stessi due termostati. Regolando il ciclo della macchina di Carnot possiamo sempre fare in modo che il lavoro W effettuato in un ciclo dalle due macchine sia lo stesso e che i cicli delle due macchine vengano percorsi nello stesso tempo.



(*) Abbiamo già mostrato in precedenza che tutte le macchine reversibili che lavorano tra due termostati sono macchine di Carnot.

Supponiamo che la macchina di Carnot assorba dal termostato caldo la quantità di calore Q_1 , esegua in un ciclo esattamente lo stesso lavoro W della macchina E, e ceda il calore $Q_2 = Q_1 - W$ al termostato freddo. La sua efficienza è data da:

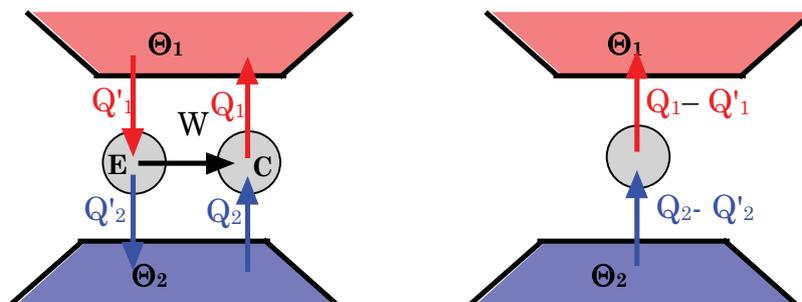
$$\eta_c = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$



Supponiamo per assurdo che $\eta_E > \eta_c$. Questo implica che:

$$\frac{W}{Q'_1} > \frac{W}{Q_1} \Rightarrow Q_1 > Q'_1$$

Supponiamo quindi che la macchina E venga utilizzata per produrre il lavoro necessario a far funzionare la macchina di Carnot come frigorifero. L'insieme delle due macchine accoppiate costituisce un dispositivo che funziona senza richiedere del lavoro esterno, dal momento che il lavoro necessario per far funzionare la macchina di Carnot come frigorifero è fornito dalla macchina E.



Il termostato freddo cede il calore:

$$Q_2 - Q'_2 = Q_1 - W - Q'_1 + W = Q_1 - Q'_1 > 0$$

Esso è positivo perché abbiamo mostrato che $Q_1 > Q'_1$.

Il termostato caldo assorbe il calore:

$$Q_1 - Q'_1 = Q_2 - Q'_2$$

Questo significa che la macchina composta è capace di trasferire la quantità di calore $Q_2 - Q'_2$ dal termostato freddo a quello caldo, senza richiedere lavoro esterno, contraddicendo quindi l'enunciato di Clausius.

Se ne deduce che l'ipotesi di partenza era errata e quindi deve essere:

$$\eta_E \leq \eta_c$$

Questa disuguaglianza vale sia se nel caso in cui la macchina E è reversibile sia nel caso in cui è irreversibile: essa mostra che il rendimento massimo di una macchina che operi tra due termostati è uguale a quello di una macchina di Carnot che operi tra gli stessi due termostati.

Se la macchina E è una macchina reversibile allora si può invertire il ruolo delle due macchine: infatti essendo in questo caso la macchina E reversibile, è possibile invertire il suo ciclo e farla funzionare come frigorifero. Riprendendo la dimostrazione precedente ma con il ruolo delle

macchine invertite si perverrà al seguente risultato:

$$\eta_C \leq \eta_E$$

Poiché le due relazioni devono valere contemporaneamente, segue che solo il segno di eguaglianza è quello compatibile con entrambe le relazioni:

$$\eta_E = \eta_C$$

L'ultima relazione mostra che tutte le macchine di Carnot (o tutte le macchine reversibili), che operano tra gli stessi due termostati hanno lo stesso rendimento, indipendentemente dalla sostanza che compie il ciclo e dall'estensione delle trasformazioni che lo costituiscono.

Dal teorema di Carnot si deducono due importanti risultati:

- avendo a disposizione due termostati a temperatura diversa, la maniera più efficiente per trasformare calore in lavoro meccanico è quello di utilizzare una macchina reversibile che operi tra questi due termostati, cioè di usare una macchina di Carnot.
- il rendimento di una tale macchina è indipendente dalla sostanza impiegata per percorrere il ciclo: siccome sappiamo fare i calcoli con il gas perfetto, possiamo calcolare il rendimento di una qualunque macchina di Carnot operante tra gli stessi due termostati supponendo di far percorrere il ciclo ad un gas perfetto.

Abbiamo già calcolato il rendimento di una macchina di Carnot che utilizzi un gas perfetto ed operi tra due termostati rispettivamente a temperatura Θ_1 e Θ_2 ; abbiamo dimostrato che il rendimento è dato da:

$$\eta_{C, \text{gas perfetto}} = 1 - \frac{\Theta_2}{\Theta_1}$$

Pertanto il rendimento di una qualsiasi altra macchina reversibile che lavori tra gli stessi termostati, cioè di una qualsiasi altra macchina di Carnot che lavori tra le stesse temperature Θ_1 e Θ_2 , sarà dato da:

$$\eta_C = 1 - \frac{\Theta_2}{\Theta_1}$$

Scala termodinamica delle temperature.

Il teorema di Carnot afferma che il rendimento di una macchina di Carnot non dipende dalla natura della sostanza che compie il ciclo, ma soltanto dalle temperature dei due termostati tra cui la macchina lavora.

Possiamo usare questa proprietà per definire la temperatura termodinamica.

Consideriamo una macchina di Carnot che lavori tra un serbatoio di cui si vuole misurare la temperatura, e il sistema del punto triplo. Sia Q_T il calore assorbito dal serbatoio di cui si vuole misurare la temperatura e Q_{tr} quella scambiata con il serbatoio del punto triplo.

Possiamo definire la temperatura termodinamica in accordo con la seguente espressione:

$$T = 273.16 \frac{Q_T}{Q_{tr}} \text{ K}$$

Il vantaggio di questa nuova definizione deriva dal fatto che essendo il rendimento di una macchina di Carnot indipendente dalla sostanza utilizzata nella macchina, anche la definizione della temperatura nella scala termodinamica effettuata mediante una macchina di Carnot è indipendente dalle proprietà della sostanza impiegata.

Da quanto detto si evince che per misurare una temperatura termodinamica è necessario usare un'opportuna macchina di Carnot. Ora noi sappiamo che una macchina di Carnot è una macchina ideale, e pertanto potrebbe sembrare irrealizzabile la possibilità di misurare temperature termodinamiche. In realtà quello che occorre fare è di misurare il calore assorbito o ceduto lungo due trasformazioni isoterme comprese tra due adiabatiche: una volta fissate le adiabatiche tra cui si vuole operare si riesce ad identificare il tratto di isoterma che bisogna percorrere alla temperatura di riferimento, per esempio quella del punto triplo, e alla temperatura incognita. Effettuando queste trasformazioni isoterme in maniera quasistatica si riescono a determinare le due quantità di calore necessarie per determinare la temperatura termodinamica incognita: è possibile in questo modo determinare temperature inferiori ad 1 K.

Scala di temperatura termodinamica e del gas perfetto.

Il rendimento di una macchina di Carnot, che opera tra due serbatoi di calore alle temperature termodinamiche T_1 e T_2 , è dato, per definizione di temperatura termodinamica, da:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

D'altro lato abbiamo determinato che se la sostanza che compie il ciclo è un gas perfetto, il rendimento della macchina può essere scritto nella forma:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{\Theta_2}{\Theta_1}$$

dove Θ_1 e Θ_2 sono le temperature dei due termostati misurate nella scala delle temperature del gas perfetto. Quest'ultima espressione, d'altronde, può essere utilizzata anche quando la sostanza che compie il ciclo non è il gas perfetto, dato che il rendimento di una macchina di Carnot non dipende dalla sostanza che realizza il ciclo.

Dal confronto di queste due espressioni e per il fatto che la temperatura del punto triplo è la stessa in tutte e due le scale di temperatura, si ricava che, nell'intervallo di temperatura in cui entrambe le scale sono definite, la temperatura termodinamica coincide con quella del gas perfetto.

$$\Theta = T$$

Naturalmente la definizione della temperatura termodinamica estende l'intervallo di temperature misurabili rispetto a quello coperto dal termometro a gas perfetto. Per poter effettuare delle misure di temperature con la scala di temperatura del gas perfetto, occorre avere a disposizione del gas da far lavorare in condizioni il più possibili vicine a quelle del gas perfetto.

A temperature molto basse, non si trovano più sostanze sottoforma di gas, per cui non è possibile con il termometro a gas perfetto misurare temperature vicine allo zero assoluto.

La scala termodinamica della temperatura, basata sulla macchina di Carnot, e quindi su una qualsiasi sostanza che percorre il ciclo di Carnot, se occorre anche dei liquidi, permette di misurare quelle temperature per le quali non si ritrovano sostanze sottoforma di gas. Con la definizione della temperatura termodinamica è addirittura possibile definire lo "zero" assoluto (lo stato in cui la temperatura è 0K).

Lo zero assoluto.

Consideriamo la famiglia delle isoterme di una particolare sostanza. Possiamo realizzare vari cicli

di Carnot, tutti limitati dalle stesse due adiabatiche, che operano tra una isoterma di riferimento (per esempio quella del punto triplo) ed una isoterma a temperatura variabile più bassa di quella di riferimento.

Dalla definizione di temperatura termodinamica:

$$T = 273.16 \frac{Q_T}{Q_{tr}} \text{ K}$$

si vede che quando la temperatura del serbatoio a temperatura inferiore diventa molto piccola, vicina a 0 K, la quantità di calore ceduta dalla macchina di Carnot al serbatoio a bassa temperatura diventa anch'essa molto piccola. Il valore più piccolo di Q è 0 J (zero joule) e la temperatura a cui questo accade è lo zero assoluto. Cioè se *un sistema compie una trasformazione isoterma reversibile senza scambio di calore, la temperatura cui ha luogo questa trasformazione si chiama zero assoluto*. L'isoterma (reversibile) alla temperatura dello zero assoluto è anche adiabatica.

La definizione dello zero assoluto vale qualunque sia la sostanza ed è quindi indipendente dalle specifiche proprietà di ciascuna sostanza. Inoltre la definizione di zero assoluto si fonda solo su proprietà macroscopiche e non fa alcun riferimento alle molecole o alle energie molecolari.

Lo zero assoluto va considerato come una temperatura limite in quanto non esiste nessun processo in grado di portare una sostanza a tale temperatura. L'efficienza dei processi di raffreddamento, infatti, diminuisce al diminuire della temperatura. Per esempio se si usa una macchina di Carnot per abbassare la temperatura di un corpo, si può vedere che il lavoro necessario per estrarre il calore Q per abbassare la temperatura T diventa molto grande quando T diventa piccola. Infatti:

$$\varepsilon = \frac{Q_T}{W} = \frac{Q_T}{Q_{tr} - Q_T} = \frac{T}{T_{tr} - T} \Rightarrow \frac{W}{Q_T} = \frac{T_{tr} - T}{T} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \infty$$

Il rapporto W/Q diverge quando T tende a zero. Queste stesse difficoltà si incontrano anche quando la temperatura viene abbassata con altri metodi.

L'impossibilità di raggiungere lo zero assoluto è stata codificata nel terzo principio della termodinamica o principio di Nernst. Esso afferma che *nessun sistema può essere portato allo zero assoluto con un numero finito di operazioni*.

Come conseguenza di ciò si ha che il rendimento di un ciclo di Carnot è sempre più piccolo dell'unità dato che non esiste, per la terza legge della termodinamica, un serbatoio allo zero assoluto:

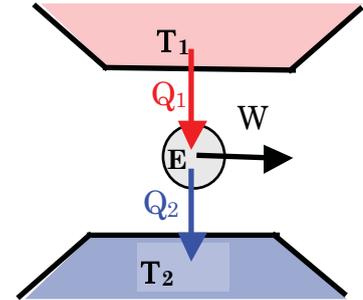
$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} < 1 \quad \text{perchè } T_2 \text{ è sempre maggiore di zero}$$

La temperatura T_2 del serbatoio più freddo, a cui il ciclo di Carnot cede il calore Q_2 , è sempre diversa da zero.

Teorema di Clausius.

Il teorema di Carnot ha mostrato che il rendimento di una qualsiasi macchina che operi tra due soli serbatoi a temperature T_1 e T_2 , è minore o al massimo uguale al rendimento della macchina di Carnot che operi tra gli stessi due serbatoi:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



Da questa relazione si ricava che:

$$\frac{Q_2}{Q_1} \leq -\frac{T_2}{T_1}$$

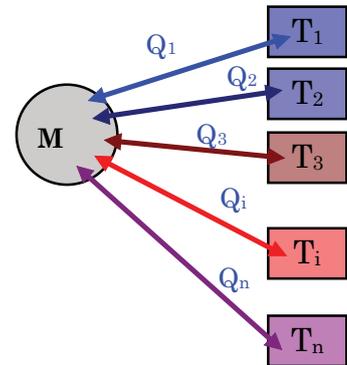
Moltiplicando entrambi i membri per Q_1 e dividendo per T_2 , poiché entrambe le quantità sono positive (T_2 è una temperatura che è sempre positiva, Q_1 è un calore assorbito e pertanto positivo), il verso della disuguaglianza non cambia:

$$\frac{Q_2}{T_2} \leq -\frac{Q_1}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \sum_{i=1}^2 \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Si può concludere affermando che per una macchina che lavora tra due soli serbatoi, la somma dei calori scambiati con ciascun serbatoio divisi per la temperatura del serbatoio con cui avviene lo scambio risulta minore, o al massimo uguale, a zero. (Si osservi che i calori scambiati vanno presi con il proprio segno: positivo se il calore è assorbito dal sistema, negativo se è ceduto dal sistema). Questa relazione è stata generalizzata da Clausius ad una macchina che, durante il ciclo, scambia calore con più di due sorgenti.

Il teorema di Clausius (detto anche disuguaglianza di Clausius) afferma che data una macchina M che durante il suo ciclo scambia i calori $Q_1, Q_2, \dots, Q_i, \dots, Q_n$ con ciascuno degli n serbatoi aventi rispettivamente temperatura $T_1, T_2, \dots, T_i, \dots, T_n$, la somma dei calori scambiati, presi con il segno opportuno, divisi per la temperatura del serbatoio è minore o uguale a zero:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

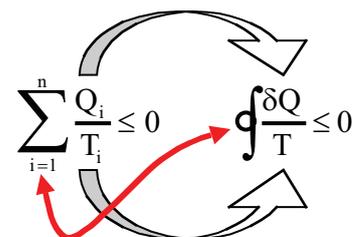


Qualora, durante il ciclo, la macchina M scambia calore con infiniti serbatoi di calore, allora la disuguaglianza di Clausius si scriverà:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

in cui il cerchietto sull'integrale sta a significare che l'integrale è fatto su di un ciclo, δQ è una quantità di calore infinitesima scambiata con un serbatoio di calore e T è la temperatura del serbatoio con cui il sistema ha scambiato il calore δQ . Confrontando l'ultima espressione con quella utilizzata per un numero finito di serbatoi, si vede che la sommatoria è stata rimpiazzata con l'integrale, il calore Q_i scambiato con l' i -esimo serbatoio di calore con la quantità infinitesima δQ , la temperatura T_i del termostato con cui veniva scambiato il calore Q_i con la temperatura T del termostato con cui la macchina scambia il calore δQ .

Si osservi che la temperatura T che compare nell'integrale non è la temperatura del sistema, se così

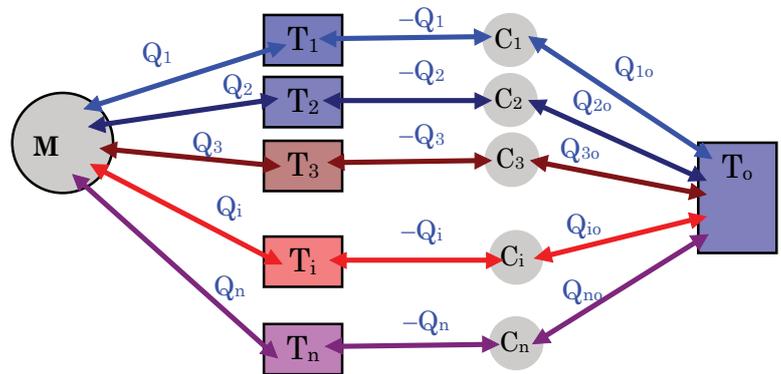


fosse l'integrale di Clausius non sarebbe valutabile per tutti i cicli irreversibili, in quanto ci sarebbero parti del ciclo, o al limite l'intero ciclo, nelle quali la temperatura del sistema non è definita. Viceversa la quantità infinitesima di calore δQ scambiata con un serbatoio e la temperatura T del serbatoio sono perfettamente valutabili anche in un ciclo irreversibile. Se infine il ciclo fosse reversibile allora la temperatura T del serbatoio è uguale a quella del sistema al momento del trasferimento del calore δQ . In un ciclo reversibile si può quindi usare indifferentemente la temperatura del serbatoio con cui viene scambiato δQ o la temperatura del sistema quando avviene lo scambio: queste due temperature in un ciclo reversibile sono uguali.

Dimostrazione del teorema di Clausius

Consideriamo ora una macchina termica che, durante il suo ciclo, scambia calore con n sorgenti. Indichiamo con Q_i il calore scambiato in un ciclo con la sorgente i -esima la cui temperatura è T_i .

Introduciamo ora n macchine di Carnot i cui cicli hanno la stessa durata del ciclo della macchina M . La prima scambia in un ciclo, il calore $-Q_1$ con il serbatoio a temperatura T_1 e il calore Q_{1o} con un serbatoio a temperatura T_o comune a tutte le macchine di Carnot. La i -esima macchina di Carnot scambia il calore $-Q_i$ con il serbatoio a temperatura T_i e il calore Q_{io} con il serbatoio comune a temperatura T_o .

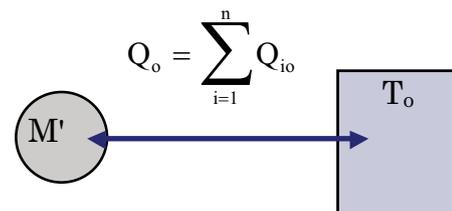


Poiché la quantità di calore complessivamente scambiata da ciascun serbatoio intermedio è nulla in quanto riceve Q_i dalla macchina M e cede $-Q_i$ alla macchina di Carnot C_i , essi vengono lasciati inalterati, pertanto l'insieme della macchina M , dei serbatoi intermedi e delle n macchine di Carnot è equivalente ad una macchina termica M' che scambia il calore

$$Q_o = \sum_{i=1}^n Q_{io}$$

con il serbatoio a temperatura T_o .

La macchina M' lavora con un solo serbatoio di calore: si tratta quindi di una macchina monoterma. Affinché la macchina M' possa funzionare in accordo al II principio della Termodinamica, occorre che il calore scambiato sia minore o al massimo uguale a zero nel caso in cui le trasformazioni siano reversibili:



$$Q_o = \sum_{i=1}^n Q_{io} \leq 0$$

D'altra parte, per ciascuna delle macchine di Carnot, C_i , come è stato osservato all'inizio del paragrafo, possiamo scrivere:

$$\frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_{1o}}{T_o} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_{1o}}{T_o}$$

$$\frac{-Q_2}{T_2} + \frac{Q_{2o}}{T_o} = 0 \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_{2o}}{T_o}$$

$$\dots\dots\dots$$

$$\frac{-Q_i}{T_i} + \frac{Q_{io}}{T_o} = 0 \Rightarrow \frac{Q_i}{T_i} = \frac{Q_{io}}{T_o}$$

$$\dots\dots\dots$$

$$\frac{-Q_n}{T_n} + \frac{Q_{no}}{T_o} = 0 \Rightarrow \frac{Q_n}{T_n} = \frac{Q_{no}}{T_o}$$

Sommando membro a membro si ottiene:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = \sum_{i=1}^n \frac{Q_{io}}{T_o} = \frac{\sum_{i=1}^n Q_{io}}{T_o}$$

Dall'osservazione che $\sum_{i=1}^n Q_{io} \leq 0$, e dal fatto che T_o è positiva, segue che:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

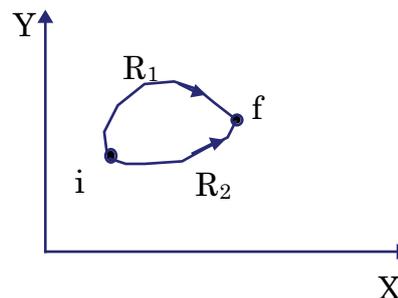
in cui il segno di uguaglianza vale nel caso in cui la macchina M sia reversibile (In tal caso infatti è possibile far funzionare la macchina M al contrario ed invertire così tutti gli scambi di calore.

Questo porta alla condizione finale $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \geq 0$. Le due relazioni devono però essere valide contemporaneamente e solo il segno di uguaglianza è compatibile con entrambe le relazioni).

La relazione precedente va sotto il nome di disuguaglianza di Clausius ed esprime il teorema di Clausius. Si noti che, nella disuguaglianza di Clausius, Q_i è la quantità di calore scambiata dal sistema con il serbatoio a temperatura T_i . E' opportuno precisare ancora una volta che T_i non è la temperatura del sistema quando scambia il calore Q_i , infatti tale calore potrebbe essere scambiato dal sistema in maniera irreversibile e, in tal caso, la temperatura del sistema risulterebbe non definita. Solo se la trasformazione è reversibile, e quindi avviene passando per stati di equilibrio termodinamico (e quindi anche termico), la temperatura del sistema è la stessa di quella del serbatoio con cui scambia calore.

Entropia.

Consideriamo un sistema termodinamico descritto dalle variabili termodinamiche X,Y inizialmente nello stato i. Supponiamo di portare il sistema dallo stato i allo stato f mediante una trasformazione reversibile R_1 e poi di riportarlo allo stato iniziale mediante una trasformazione R_2 diversa dalla prima. L'insieme della due trasformazioni reversibili costituisce un ciclo reversibile. A questo ciclo possiamo applicare il teorema di Clausius:



$$\oint_C \frac{\delta Q_R}{T} = 0 \quad \Rightarrow \quad \int_{R_1}^f \frac{\delta Q_R}{T} + \int_{R_2}^i \frac{\delta Q_R}{T} = 0$$

$\underbrace{\delta Q_R}_{dQ_R \text{ calore scambiato reversibilmente}}$

perchè il ciclo è reversibile

Si noti che la temperatura T che compare nell'integrale di Clausius è la temperatura del serbatoio con cui il sistema scambia il calore δQ_R , ma, essendo il ciclo reversibile, T coincide con la temperatura del sistema. Nell'eseguire l'integrale si possono usare le coordinate termodinamiche del sistema e non le grandezze relative ai serbatoi.

Sulla trasformazione reversibile R_2 si ha che:

$$\int_{R_2}^i \frac{\delta Q_R}{T} = - \int_{R_2}^f \frac{\delta Q_R}{T}$$

perché cambiando il verso della trasformazione, per ogni tratto infinitesimo di trasformazione, δQ_R cambia di segno (quello che prima era calore ceduto ora diventa calore assorbito e viceversa), mentre T rimane invariata. Si ottiene così:

$$\int_{R_1}^i \frac{\delta Q_R}{T} = \int_{R_2}^f \frac{\delta Q_R}{T}$$

Data l'arbitrarietà delle trasformazioni reversibili R_1 ed R_2 possiamo affermare che la quantità:

$$\int_R^i \frac{\delta Q_R}{T}$$

non dipende dalla trasformazione reversibile che connette i con f .

Possiamo allora affermare che esiste una funzione S delle coordinate termodinamiche del sistema la cui variazione, tra lo stato iniziale e quello finale, è uguale a

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_R^i \frac{\delta Q_R}{T}$$

La funzione di stato S si chiama Entropia, ΔS rappresenta la variazione di entropia.

Per una trasformazione infinitesima reversibile risulta:

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

dS come differenziale di una funzione di stato è un differenziale esatto.

L'entropia si misura in cal/K o J/K.

Calcolo di variazioni di entropia.

Per capire il significato fisico dell'entropia, occorre determinarne le sue variazioni a seguito di una trasformazione. E' importante valutare, oltre alla *variazione di entropia del sistema*, anche quella di

ciò che circonda il sistema, la *variazione di entropia dell'ambiente circostante*: Questo consente di determinare la variazione complessiva dell'entropia causata dalla trasformazione, che va sotto il nome di *variazione di entropia dell'universo*.

1) Variazione di entropia di un serbatoio di calore.

Cominciamo col calcolare la variazione di entropia di un serbatoio di calore che assorbe o cede una certa quantità finita di calore Q . Un serbatoio di calore è un sistema con una massa molto grande, l'assorbimento o la cessione di una quantità finita di calore produce una piccolissima variazione delle sue coordinate termodinamiche. Il serbatoio si porta cioè in uno stato che differisce da uno stato di equilibrio per un infinitesimo e per questo praticamente confondibile con uno stato di equilibrio. Durante il trasferimento di calore il serbatoio si trova in uno stato di equilibrio o in uno stato molto prossimo ad uno stato di equilibrio: questo significa che la trasformazione può essere considerata reversibile. La variazione di entropia del serbatoio è perciò Q/T .

Variazione di entropia di un serbatoio di calore:	$\Delta S_{\text{sorg}} = \frac{Q}{T}$
---	--

2) Variazione di entropia in una trasformazione reversibile.

In generale durante la trasformazione c'è uno scambio di calore tra il sistema e una serie di serbatoi di calore. Durante ogni parte infinitesima di trasformazione una certa quantità di calore δQ_R viene scambiata tra il sistema ed uno dei serbatoi messi a contatto. Per esempio se il sistema assorbe la quantità di calore δQ_R , la sua entropia varia di:

$$dS_{\text{Sistema}} = \frac{\delta Q_R}{T}$$

mentre la variazione di entropia del serbatoio è data da:

$$dS_{\text{Serbatoio}} = -\frac{\delta Q_R}{T}$$

in quanto se δQ_R è un calore assorbito dal sistema, visto dal punto di vista della sorgente di calore è un calore ceduto, quindi negativo.

La variazione di entropia dell'universo è perciò nulla in ogni tratto infinitesimo della trasformazione.

$$dS_{\text{Universo}} = dS_{\text{Sistema}} + dS_{\text{Serbatoio}} = \frac{\delta Q_R}{T} - \frac{\delta Q_R}{T} = 0$$

Poiché la variazione di entropia dell'universo è nulla in ogni parte infinitesima della trasformazione reversibile, si può concludere che la variazione di entropia dell'universo lungo tutta la trasformazione reversibile è nulla.

Variazione di entropia dell'universo su una trasformazione reversibile	$\Delta S_u = 0$
--	------------------

3) Variazione di entropia in una trasformazione generica di un gas perfetto.

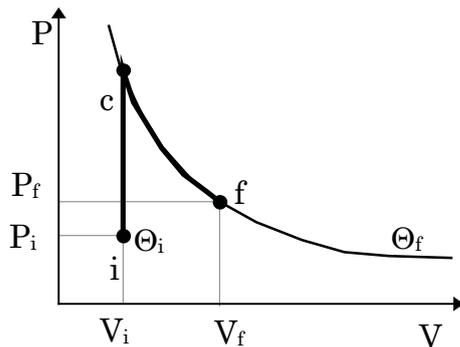
Su un tratto infinitesimo di una trasformazione reversibile subita da un gas perfetto possiamo scrivere applicando il I principio della termodinamica:

$$dQ_R = dU + dW = nC_v dT + PdV$$

in cui la pressione è legata al volume e alla temperatura dall'equazione di stato $PV = nRT$. Pertanto:

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T} = \frac{nC_v dT}{T} + \frac{nRT dV}{VT} = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Poiché l'entropia è una funzione di stato, la sua variazione tra lo stato iniziale i e quello finale f può essere calcolata scegliendo una opportuna trasformazione reversibile che connette lo stato iniziale i e lo stato finale f . In questo caso è comodo scegliere una trasformazione costituita da un tratto di isocora e da un tratto di isoterma.



$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_i^f \frac{\delta Q_R}{T} = \int_i^f \left(nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \right) = \\ &= \int_i^c \left(nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \right) + \int_c^f \left(nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \right) = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \int_i^c nC_v \frac{dT}{T} + \int_c^f nR \frac{dV}{V} = nC_v \left[\ln T \right]_i^c + nR \left[\ln V \right]_c^f = nC_v \ln \frac{T_c}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_c} = \\ &= nC_v \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} \end{aligned}$$

Naturalmente l'espressione trovata vale per tutte le trasformazioni del gas perfetto, sia reversibili che irreversibili, che portano il sistema dallo stato iniziale i allo stato finale f .

Se si vuole esprimere la variazione dell'entropia in termini di (P,T) anziché di (V,T) , oppure in termini di (P,V) , basta far ricorso all'equazione di stato dei gas perfetti. Infatti:

$$P_i V_i = nRT_i \quad \Rightarrow \quad V_i = \frac{nRT_i}{P_i}$$

$$P_f V_f = nRT_f \quad \Rightarrow \quad V_f = \frac{nRT_f}{P_f}$$

Andando a sostituire si ottiene:

$$\begin{aligned} \Delta S &= nC_v \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nC_v \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{nRT_f}{P_f} \frac{P_i}{nRT_i} \\ &= nC_v \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{P_i}{P_f} = n(C_v + R) \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{P_f}{P_i} = \\ &= nC_p \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{P_f}{P_i} \end{aligned}$$

Oppure:

$$\begin{aligned} \Delta S &= nC_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nC_V \ln \frac{P_f V_f}{nR P_i V_i} \frac{nR}{nR} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} = \\ &= nC_V \ln \frac{P_f}{P_i} + nC_V \ln \frac{V_f}{V_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nC_V \ln \frac{P_f}{P_i} + n(C_V + R) \ln \frac{V_f}{V_i} = \\ &= nC_V \ln \frac{P_f}{P_i} + nC_p \ln \frac{V_f}{V_i} \end{aligned}$$

Ricapitolando:

Trasformazioni del gas perfetto:	$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$ $\Delta S = nC_p \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{P_f}{P_i}$ $\Delta S = nC_V \ln \frac{P_f}{P_i} + nC_p \ln \frac{V_f}{V_i}$
----------------------------------	--

4) **Variazione di entropia in una transizione di fase.**

Tra tutte le trasformazioni naturali il cambiamento di fase è forse quella che più si avvicina ad una trasformazione reversibile. Supponiamo ad esempio di voler calcolare la variazione di entropia in una transizione dalla fase solida alla fase liquida ad una determinata temperatura. Per il calcolo si sostituisca la trasformazione con una reversibile, la fusione reversibile, a temperatura e pressione costanti.

Si ha:

$$\Delta S = S_{\text{liq}} - S_{\text{sol}} = \int_{\text{sol}}^{\text{liq}} \frac{\delta Q_R}{T_{\text{fusione}}} = \frac{1}{T_{\text{fusione}}} \int_{\text{sol}}^{\text{liq}} \delta Q_R = \frac{m\lambda_{\text{fusione}}}{T_{\text{fusione}}}$$

la temperatura
di fusione è
costante

dove m è la massa del sistema che ha cambiato fase e λ_{fusione} è il calore latente di fusione e T_{fusione} la temperatura di fusione alla pressione di lavoro. Una relazione simile vale anche per l'evaporazione e per l'ebollizione. Si osservi che passando dalla fase solida a quella liquida il calore è assorbito e questo corrisponde ad una variazione positiva dell'entropia, passando invece dalla fase liquida a quella solida il calore è ceduto dal sistema e quindi si ha una diminuzione dell'entropia del sistema.

Cambiamenti di fase:	$\Delta S = \pm \frac{m\lambda_{e,f}}{T_{e,f}}$ <p>e = evaporazione o ebollizione f = fusione</p>
----------------------	---

Calcolo della variazione di entropia su alcune trasformazioni irreversibili.

Finora abbiamo considerato solo trasformazioni reversibili. E' però possibile valutare la variazione di entropia del sistema in una trasformazione irreversibile tra i due stati di equilibrio i ed f (iniziale e finale). Sapendo che l'entropia è una funzione di stato e quindi non dipende dalla particolare trasformazione che connette gli stati i ed f, la variazione di entropia del sistema si ottiene valutando l'integrale

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_R \frac{\delta Q_R}{T}$$

su una qualunque trasformazione reversibile che colleghi lo stato iniziale i allo stesso stato finale f. L'integrale non può essere eseguito sulla trasformazione irreversibile, che non è rappresentabile per mezzo di coordinate termodinamiche, ma la trasformazione irreversibile deve essere sostituita da una reversibile che connetta gli stessi stati i ed f.

1) Lavoro meccanico trasformato in energia interna di un sistema isolato.

Il processo è irreversibile perché, in base al secondo principio, non è possibile ritrasformare tutto il calore estratto dal corpo in lavoro meccanico: una parte deve essere ceduta a un serbatoio a temperatura più bassa.

Supponiamo che il processo sia avvenuto a pressione costante e che, a seguito dell'esecuzione del lavoro, la temperatura sia aumentata dal valore T_i al valore T_f . Per calcolare la variazione di entropia del sistema possiamo usare una trasformazione reversibile che porti il sistema a pressione costante dalla temperatura T_i alla temperatura T_f . Questa trasformazione si effettua mettendo a contatto con il corpo, uno dopo l'altro, infiniti serbatoi di calore ciascuno con una temperatura che differisce da quello precedente per un infinitesimo dT . In tal caso il calore infinitesimo scambiato reversibilmente con uno qualsiasi degli infiniti serbatoi è

$$\delta Q_R = m c dT$$

dove m è la massa del corpo e c il calore specifico a pressione costante. La variazione di entropia è data da:

$$\Delta S_{\text{sist}} = \int_i^f \frac{m c dT}{T} = m c \int_i^f \frac{dT}{T} = m c \ln \frac{T_f}{T_i}$$

avendo considerato costante il calore specifico del corpo nell'intervallo di temperatura tra T_i e T_f . Poiché T_f è maggiore di T_i , la variazione di entropia del sistema è maggiore di zero:

$$\begin{aligned} \frac{T_f}{T_i} > 1 & \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{T_f}{T_i} > 0 \\ & \quad \Downarrow \\ \Delta S_{\text{sist}} = m c \ln \frac{T_f}{T_i} & > 0 \end{aligned}$$

Nel caso considerato, inoltre, non essendoci alcuno scambio di calore con l'ambiente circostante, la variazione di entropia dell'ambiente circostante è nulla; ne consegue che la variazione di entropia dell'universo coincide con quella del sistema. Pertanto per questa trasformazione irreversibile la variazione di entropia dell'universo è maggiore di zero.

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

2) Espansione libera.

L'espansione libera è un processo irreversibile in quanto una volta aperto il rubinetto che collega i due volumi, si perde il controllo del sistema: negli stadi intermedi sicuramente la pressione ha valori diversi nelle due parti del sistema (appena si apre il rubinetto in una zona la pressione è uguale alla pressione iniziale, nell'altra zona la pressione è nulla. La pressione non assume lo stesso valore in tutte le parti del recipiente, non c'è equilibrio meccanico. La trasformazione, passando per stati in cui non c'è l'equilibrio termodinamico, è irreversibile).

Se il gas che esegue l'espansione libera è un gas ideale, allora la temperatura finale è uguale alla temperatura iniziale.

In una espansione libera il calore scambiato con l'ambiente esterno è nullo e quindi anche la variazione di entropia dell'ambiente esterno è nulla.

Per calcolare invece la variazione di entropia del sistema⁶ sostituiamo la trasformazione irreversibile con una reversibile che porti il sistema dallo stato caratterizzato dalle coordinate V_i, T allo stato finale V_f, T . Conviene scegliere una espansione isoterma a temperatura T tra il volume V_i e V_f .

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_{\text{isoterma}}^f \frac{\delta Q_R}{T} \underset{\substack{T \text{ è} \\ \text{costante}}}{=} \frac{1}{T} \int_{\text{isoterma}}^f \delta Q_R = \frac{Q_{\text{totale}}}{T}$$

Per calcolare il calore scambiato durante la trasformazione reversibile isoterma, teniamo conto del fatto che l'energia interna è funzione solo della temperatura e quindi non varia tra lo stato iniziale e lo stato finale; dal primo principio della termodinamica otteniamo che la quantità di calore assorbita dal serbatoio a temperatura T è uguale al lavoro effettuato sull'ambiente esterno:

$$Q_{\text{totale}} = W = \int^f PdV \underset{\substack{\text{usando} \\ \text{l'equazione} \\ \text{di stato} \\ PV=nRT}}{=} \int^f \frac{nRT}{V} dV \underset{\substack{nRT \\ \text{è costante}}}{=} nRT \int^f \frac{dV}{V} = nRT \left[\ln V \right]_i^f = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Possiamo calcolare la variazione di entropia del sistema che è data da:

$$\Delta S_{\text{Sistema}} = \frac{Q_{\text{totale}}}{T} = \frac{nRT \ln \frac{V_f}{V_i}}{T} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

La variazione di entropia dell'universo coincide con la variazione di entropia del sistema ed è una quantità positiva. In altre parole, in questo processo, l'entropia dell'universo aumenta. D'altro lato nell'espansione libera nessun lavoro è stato compiuto sull'ambiente circostante: quindi nella trasformazione irreversibile il sistema ha perduto la capacità a compiere del lavoro sull'esterno pari a

$$W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} = T\Delta S$$

⁶ Naturalmente si può fare direttamente ricorso alla relazione che dà la variazione di entropia per un gas perfetto:

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

3) Conduzione del calore.

Consideriamo due corpi uguali sotto ogni aspetto che si trovino a temperature differenti T_1 e T_2 con $T_1 > T_2$. Mettiamo a contatto i corpi, dopo averli isolati termicamente dall'ambiente circostante, e manteniamo costante la pressione. Quando vengono fatti interagire termicamente essi si portano ad uno stato di equilibrio termico caratterizzato da un valore comune della temperatura T_m . La trasformazione a cui sono sottoposti è una trasformazione irreversibile perché non è verificato l'equilibrio termico (all'inizio della trasformazione le temperature dei due corpi sono differenti). Avendo isolato i due corpi dall'esterno, non c'è scambio di calore con l'ambiente esterno. Pertanto la variazione di entropia dell'ambiente circostante è nulla.

Per calcolare la variazione di entropia di ciascuno dei due corpi, dobbiamo sostituire la trasformazione irreversibile con una reversibile fra lo stesso stato iniziale e lo stesso stato finale. Possiamo pensare di avere infiniti serbatoi di calore, con temperature comprese tra T_2 e T_m e tra T_m e T_1 e con salti infinitesimi di temperatura tra un serbatoio e il successivo.

Ponendo successivamente a contatto il corpo 1 con i vari termostati, esso cederà a ciascuno di questi una quantità di calore data da:

$$\delta Q_R = m_1 c_1 dT$$

dove c_1 è il calore specifico, a pressione costante, ed m_1 la massa del corpo 1. La sua variazione di entropia sarà:

$$\Delta S_1 = \int \frac{\delta Q_R}{T} = \int \frac{m_1 c_1 dT}{T} \underset{\substack{\text{considerando} \\ \text{costanti } m_1 \\ \text{e } c_1}}{=} m_1 c_1 \left[\ln T \right]_i^f = m_1 c_1 \ln \frac{T_m}{T_1}$$

Procedendo in maniera analoga per il corpo 2 si avrà:

$$\Delta S_2 = \int \frac{\delta Q_R}{T} = \int \frac{m_2 c_2 dT}{T} \underset{\substack{\text{considerando} \\ \text{costanti } m_2 \\ \text{e } c_2}}{=} m_2 c_2 \left[\ln T \right]_i^f = m_2 c_2 \ln \frac{T_m}{T_2}$$

La variazione di entropia del sistema sarà data da:

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = m_1 c_1 \ln \frac{T_m}{T_1} + m_2 c_2 \ln \frac{T_m}{T_2}$$

Per calcolare il calore ceduto dal corpo 1 durante la trasformazione dobbiamo innanzitutto osservare che il corpo 1 ha subito una trasformazione irreversibile (assenza di equilibrio termico) però a pressione costante. Per trasformazioni a pressione costante noi abbiamo già osservato che il calore scambiato è una funzione di stato, e quindi non dipende dal tipo di trasformazione a pressione costante subita dal sistema ma solo dallo stato iniziale e dallo stato finale. Possiamo perciò calcolare il calore assorbito dal corpo 1 sulla trasformazione reversibile a pressione costante che lo porta dalla temperatura iniziale T_1 alla temperatura finale T_m , utilizzando la relazione:

$$\delta Q_1 = m_1 c_1 dT \Rightarrow Q_1 = \int dQ_1 = \int m_1 c_1 dT \underset{\substack{\text{considerando} \\ \text{costanti } m_1 \\ \text{e } c_1}}{=} m_1 c_1 \int dT = m_1 c_1 \left[T \right]_i^f = m_1 c_1 (T_m - T_1)$$

Mentre quello assorbito dal corpo 2 è dato da:

$$\delta Q_2 = m_2 c_2 dT \Rightarrow Q_2 = \int dQ_2 = \int m_2 c_2 dT \underset{\substack{\text{considerando} \\ \text{costanti } m_2 \\ \text{e } c_2}}{=} m_2 c_2 \int dT = m_2 c_2 \left[T \right]_i^f = m_2 c_2 (T_m - T_2)$$

Il calore Q_1 è negativo, ceduto dal corpo 1, mentre Q_2 è positivo, assorbito dal corpo 2. Poiché i corpi 1 e 2 scambiano calore solo tra di loro, i valori assoluti dei calori Q_1 e Q_2 devono essere uguali:

$$Q_2 = -Q_1 \Rightarrow m_2 c_2 (T_m - T_2) = -c_1 m_1 (T_m - T_1) \Rightarrow T_m = \frac{c_1 m_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{c_1 m_1 + m_2 c_2}$$

Per semplificare i calcoli, valutiamo la temperatura finale e la variazione di entropia nel caso particolare in cui i due corpi 1 e 2 sono uguali, quindi $m_1 = m_2 = m$ e $c_1 = c_2 = c$. In questo caso la temperatura di equilibrio varrà:

$$T_m = \frac{c_1 m_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{c_1 m_1 + m_2 c_2} = \frac{cmT_1 + mcT_2}{cm + mc} = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

La variazione di entropia del sistema, invece, sarà data da:

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = m_1 c_1 \ln \frac{T_m}{T_1} + m_2 c_2 \ln \frac{T_m}{T_2} = mc \ln \frac{T_m}{T_1} \frac{T_m}{T_2} = mc \ln \frac{T_m^2}{T_1 T_2}$$

Vogliamo far vedere che è maggiore di zero. Infatti

$$\begin{aligned} \frac{T_m^2}{T_1 T_2} &= \frac{\left(\frac{T_1 + T_2}{2}\right)^2}{T_1 T_2} = \frac{T_1^2 + 2T_1 T_2 + T_2^2}{4T_1 T_2} \underset{\substack{\text{Sommando e sottraendo} \\ \text{al numeratore la quantità} \\ 4T_1 T_2}}{=} \frac{T_1^2 + 2T_1 T_2 + T_2^2 + 4T_1 T_2 - 4T_1 T_2}{4T_1 T_2} = \\ &= \frac{4T_1 T_2 + (T_1^2 - 2T_1 T_2 + T_2^2)}{4T_1 T_2} = 1 + \frac{(T_1 - T_2)^2}{4T_1 T_2} > 1 \end{aligned}$$

Quindi $\ln \frac{T_m^2}{T_1 T_2}$ è maggiore di zero, e così anche $\Delta S_1 + \Delta S_2$.

Anche in questo caso la variazione di entropia dell'universo è proprio uguale alla variazione di entropia del sistema che risulta maggiore di zero. Quindi anche a seguito di questa trasformazione irreversibile l'entropia dell'universo è aumentata. Contemporaneamente il sistema ha perso la capacità a compiere lavoro, che si sarebbe potuto ottenere utilizzando una macchina di Carnot che operante tra i due corpi come serbatoi di calore.

Principio dell'aumento dell'entropia.

Negli esempi precedenti abbiamo visto che la variazione di entropia dell'universo associata ad alcune trasformazioni irreversibili è maggiore di zero. Le trasformazioni irreversibili che abbiamo considerato sono delle trasformazioni naturali. Infatti se un sistema si trova in uno stato di equilibrio termodinamico, e per qualche ragione, l'equilibrio termodinamico viene rotto, il sistema

evolve verso un nuovo stato di equilibrio termodinamico eseguendo una trasformazione irreversibile. Per rompere l'equilibrio termodinamico, è sufficiente che uno solo dei tre equilibri che lo caratterizzano, meccanico, chimico o termico, venga rotto. Sperimentalmente si vede che in qualunque trasformazione naturale e quindi irreversibile, si ha un aumento dell'entropia dell'universo.

Possiamo dare un altro enunciato del secondo principio della termodinamica: *una trasformazione naturale che inizia e termina in stati di equilibrio, si svolge sempre nella direzione che causa un aumento dell'entropia dell'universo*, dove per universo si intende il sistema e ciò che circonda localmente il sistema stesso.

Nelle trasformazioni che avvengono in natura dunque la variazione di entropia è strettamente maggiore di zero. Cioè:

$$\Delta S > 0$$

Nelle trasformazioni reversibili la variazione di entropia è nulla, pertanto per una qualunque trasformazione è verificata la seguente relazione:

$$\Delta S \geq 0$$

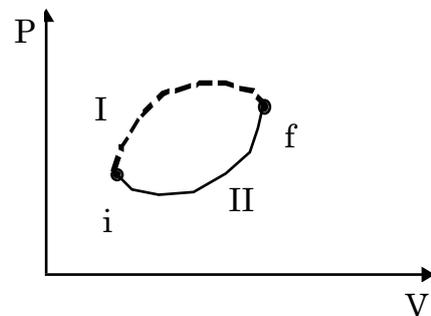
dove il segno di uguaglianza (=) vale per le trasformazioni reversibili e quello di "maggiore di" (>) per le trasformazioni irreversibili.

Dimostrazione dell'aumento dell'entropia nelle trasformazioni naturali (irreversibili)

Consideriamo un sistema termodinamico sottoposto ad una trasformazione irreversibile (I) che lo porti dallo stato iniziale *i* allo stato finale *f*. Consideriamo una seconda trasformazione questa volta reversibile (II) che porti il sistema dallo stesso stato iniziale *i* allo stesso stato finale *f*.

Consideriamo il ciclo formato dalla trasformazione I più la trasformazione II percorsa in senso inverso (questo è possibile perché la trasformazione II è reversibile). Per il teorema di Clausius risulta:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$



in cui, ricordiamo, δQ è il calore scambiato e T è la temperatura del serbatoio con cui viene scambiato δQ .

Suddividendo l'integrale sul ciclo nella somma degli integrali sulla trasformazione I e sulla trasformazione II percorsa da *f* a *i*, tenendo poi conto che quest'ultimo integrale è uguale all'opposto dello stesso integrale sulla trasformazione II percorsa però da *i* a *f* (cambiando il verso di percorrenza della trasformazione reversibile cambiano i segni degli scambi energetici: δQ diventa $-\delta Q$ mentre T resta la stessa) e tenendo infine conto che l'integrale eseguito sulla trasformazione reversibile per definizione è uguale alla variazione di entropia si ha:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{i,I}^f \frac{\delta Q}{T} + \int_{f,II}^i \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{i,I}^f \frac{\delta Q}{T} - \int_{i,II}^f \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{i,I}^f \frac{\delta Q}{T} - \Delta S_{sist} \leq 0$$

da cui

$$\Delta S_{\text{sist}} \geq \int_{i,I}^f \frac{\delta Q}{T}$$

dove l'integrale al secondo membro viene effettuato sulla trasformazione irreversibile. Ricordiamo che T è la temperatura del serbatoio con cui viene scambiato il calore δQ : essendo la trasformazione irreversibile le coordinate termodinamiche del sistema non sono note e pertanto occorre fare riferimento esclusivamente alle coordinate termodinamiche dell'ambiente esterno.

Supponiamo ora che il sistema sia isolato: poiché il sistema non scambia calore con l'ambiente circostante, l'integrale al secondo membro è nullo:

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

In questo caso però l'ambiente circostante non subisce alcuna variazione di entropia, pertanto la variazione di entropia dell'universo è uguale a quella del sistema:

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

Il principio dell'aumento dell'entropia è dunque dimostrato nel caso di un sistema isolato che subisce una trasformazione irreversibile.

Se il sistema invece non è isolato e quindi scambia calore con l'ambiente circostante allora si può definire un sistema più ampio che comprende il sistema più tutti i serbatoi con cui esso scambia calore (il nuovo sistema coincide dunque con l'universo termodinamico). Il sistema più ampio così definito è un sistema isolato che subisce una trasformazione irreversibile, e per un tale sistema abbiamo fatto vedere che

$$\Delta S_{\text{sist.ampio}} \geq 0.$$

Stante l'osservazione che il sistema più ampio coincide con l'universo termodinamico, risulta dunque che:

$$\Delta S_{\text{un}} = \Delta S_{\text{sist.ampio}} \geq 0$$

Val la pena di osservare che il principio dell'aumento dell'entropia determina il verso in cui scorre il tempo. Tutte le leggi del moto che abbiamo determinato in Meccanica sono compatibili anche con un tempo che scorre all'indietro: lo stesso vale per il primo principio della termodinamica. Il secondo principio invece, e lo si nota chiaramente quando è formulato come principio dell'aumento dell'entropia, impedisce alle trasformazioni naturali di essere percorse in senso inverso, introducendo così una asimmetria tra il passato ed il futuro.

Entropia ed energia inutilizzabile.

Negli esempi precedenti abbiamo visto che ogni qualvolta un sistema compie una trasformazione irreversibile, l'entropia dell'universo aumenta e, contemporaneamente, si riduce la capacità dell'universo a compiere lavoro meccanico.

Si può dimostrare infatti che ogni qualvolta ha luogo una trasformazione irreversibile, tutto avviene come se una certa quantità di energia fosse convertita da una forma utilizzabile per compiere lavoro ad una forma di energia completamente inutilizzabile per compiere lavoro. Questa energia E_{in} è pari al prodotto della variazione di entropia dell'universo provocata dalla trasformazione irreversibile

per la temperatura T_0 del serbatoio più freddo a disposizione ($E_{in} = T_0 \Delta S_{universo}$).

Consideriamo un caso particolare, cioè la conduzione irreversibile di calore dovuta a una differenza finita di temperatura.

Supponiamo che una quantità di calore Q venga trasmessa lungo una sbarra da un serbatoio a temperatura T_1 ad uno a temperatura T_2 con $T_2 < T_1$. Terminata la conduzione, ritroviamo una certa quantità di calore Q , che prima era alla temperatura T_1 , alla temperatura T_2 . Se avessimo usato una macchina di Carnot operante tra i due serbatoi per estrarre il calore Q dal serbatoio a temperatura T_1 , si sarebbe potuto generare il lavoro W pari a :

$$W = \eta_c Q = Q \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right)$$

Il lavoro W rappresenta, quindi, proprio l'energia non più disponibile per essere trasformata in lavoro meccanico, l'energia divenuta inutilizzabile, E_{in} , a seguito del passaggio del calore Q dal serbatoio a temperatura T_1 a quello a temperatura T_2 .

La variazione di entropia dell'universo a seguito del passaggio del calore Q dal serbatoio a temperatura T_1 a quello a temperatura T_2 è dato da

$$\Delta S_{un} = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} = \frac{Q}{T_2} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right)$$

Come si vede la quantità di energia E_{in} che è diventata inutilizzabile per compiere lavoro meccanico è data da:

$$E_{in} = W = Q \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = T_2 \Delta S$$

essendo in questo T_2 la temperatura del serbatoio a più bassa temperatura tra quelli disponibili.

Resta così provato che nel processo irreversibile della conduzione del calore, l'energia che diventa inutilizzabile per compiere lavoro è proporzionale alla variazione di entropia dell'universo prodotta nella trasformazione irreversibile. Il fattore di proporzionalità è la temperatura T_0 del serbatoio di calore più freddo a disposizione.

Questa espressione è valida per un qualunque processo irreversibile: possiamo concludere che tanto maggiore è l'irreversibilità di una trasformazione, cioè tanto maggiore è l'aumento totale di entropia, tanto maggiore sarà l'energia non più utilizzabile per compiere lavoro.

Tutte le trasformazioni naturali sono irreversibili, per cui l'energia diviene continuamente inutilizzabile per compiere lavoro. Questa osservazione va sotto il nome di *principio di degradazione dell'energia*. Esso consente di dare una importante interpretazione dell'entropia: la variazione di questa grandezza in una trasformazione da' una misura dell'energia non più utilizzabile per compiere del lavoro. Questa energia non va considerata come energia scomparsa: il primo principio della termodinamica, la conservazione dell'energia, è sempre verificato. Ciò che avviene è che l'energia si trasforma in una forma in cui non è utilizzabile per produrre del lavoro meccanico.

Se si ha a che fare con trasformazioni reversibili, la variazione totale di entropia è nulla e tale risulta anche l'energia diventata inutilizzabile per compiere del lavoro. La conversione più efficiente di energia interna in lavoro meccanico si ottiene usando una trasformazione o un ciclo reversibile.