



TERMODINAMICA CLASSICA



WIKIBOOKS
Libri liberi per un mondo aperto

Termodinamica classica

it.wikibooks.org

2024

Questo testo proviene dal sito

https://it.wikibooks.org/wiki/Termodinamica_classica

La versione originale del testo si trovava su WikiToLearn. Una copia è disponibile su

https://web.archive.org/web/20200924124441/https://it.wikitolearn.org/Corso:Termodinamica_classica

Autori principali:

Dan, V.e.padulano, Toma.luca95, Irene, Piff, BillyHalley, Valsdav per WikiToLearn

Questo libro è aggiornato al

24 agosto 2024

In copertina:

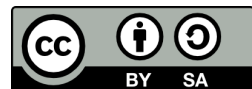
Fuoco. Autore: Patrick Hendry; licenza: CC BY-SA 4.0; fonte: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Patrick-hendry-438303_Flames_in_the_night.jpg

https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Patrick-hendry-438303_Flames_in_the_night.jpg

Wikibooks non dà garanzie sulla validità dei suoi contenuti. Per i dettagli vedi:

https://it.wikibooks.org/wiki/Wikibooks:General_disclaimer

Quest'opera è distribuita con licenza **Creative Commons Attribuzione - Condividi allo stesso modo 4.0 Internazionale**. Per leggere una copia della licenza visita il sito: <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.it>



Indice

1	Continuazione della meccanica e primo principio	1
1.1	Introduzione al corso	1
1.2	Sistemi termodinamici e trasformazioni reversibili o quasi statiche . . .	2
1.3	Equazioni di stato di sistemi termodinamici	4
1.4	Definizione operativa di temperatura	5
1.5	Leggi dei gas e equazione di stato dei gas perfetti	6
1.6	Lavoro termodinamico	8
1.7	Prima esperienza di Joule e primo principio della termodinamica . . .	10
1.8	Seconda esperienza di Joule	12
2	Trasporto di calore ed energia interna	15
2.1	Processi di trasporto	15
2.2	Legge di Fourier	15
2.3	Trasformazione adiabatica	18
2.4	Transizioni e diagrammi di fase	20
2.5	Termometro a gas	21
2.6	Legge di Van der Waals	23
2.7	Studio microscopico dell'energia interna	25
2.8	Distribuzione di Maxwell	27
3	Cicli termodinamici e secondo principio	31
3.1	Cicli termodinamici	31
3.2	Macchine termiche e frigoriferi	33
3.3	Secondo principio della termodinamica	34
3.4	Teorema di Carnot	36
3.5	Integrale di Clausius e definizione di entropia	36
3.6	Equazione di Clausius-Clapeyron	39
3.7	Macrostat, microstat, entropia in funzione dei microstat	40
3.8	Funzioni termodinamiche e relazioni di Maxwell	42
	Crediti	47
	Fonti dei testi	47
	Fonti delle immagini	47

Continuazione della meccanica e primo principio

1.1 Introduzione al corso

La termodinamica è la continuazione naturale della meccanica, e del confronto tra i modelli ideali studiati nella teoria e gli strumenti reali usati poi in laboratorio; per fare un esempio, il pendolo ideale, una volta lasciato oscillare isolato, continua a farlo fino a che non ci sia un intervento esterno. Sappiamo bene che, nella realtà, i pendoli si fermano in tempi anche relativamente brevi, a causa delle forze d'attrito tra il corpo appeso e l'aria.

Dalla fluidodinamica sappiamo che l'aria non è altro che un fluido, composto da un numero grandissimo di particelle che non hanno forma stabile, ma volume definito; un pendolo oscillante, quindi, si trova immerso in un fluido e, durante il suo continuo moto oscillatorio, avvengono numerosi urti, elastici e non, tra pendolo e particelle. Il risultato di un urto è, generalmente, la variazione dell'energia cinetica dei due oggetti in urto relativo: dal teorema dell'energia cinetica sappiamo che, a una variazione di energia cinetica, corrisponde un certo lavoro effettuato o subito dal corpo. Possiamo quindi dire che un pendolo, in moto oscillatorio a contatto con l'aria, cede continuamente energia all'ambiente circostante attraverso gli urti microscopici tra le particelle superficiali che compongono il pendolo e quelle libere dell'aria.

Il fermarsi del pendolo può, quindi, essere giustificato anche studiando il fenomeno sotto un punto di vista puramente meccanico. Quel che non ci si spiega è il secondo effetto del rallentare del pendolo: il fatto che questo si scaldi, a seconda anche del materiale di cui è formato. Ovviamente possiamo rendercene conto solo empiricamente, andando a toccare il pendolo e percependolo più caldo di quanto non fosse all'inizio. Questo fenomeno non possiamo spiegarlo solo con la meccanica: c'è bisogno di parlare di termodinamica.

Diremo che, quando il pendolo è in oscillazione, lo stato termodinamico dell'ambiente risulta alterato; per ora, questa espressione non vuol dire nulla, non sappiamo neanche cosa sia uno stato termodinamico, lo vedremo attentamente in seguito. Quando lo stato termodinamico dell'ambiente viene alterato, esso si ri-equilibra attraverso lo scambio di energia sotto forma di calore; tornando al nostro esempio del pendolo, possiamo quindi osservare due fenomeni distinti:

- perdita di energia meccanica del pendolo tramite urti e lavoro, alterando lo stato termodinamico;

- ritorno all'equilibrio termodinamico attraverso lo scambio di calore: l'aria, che ha ricevuto energia meccanica dal pendolo, la cede nuovamente ad esso attraverso calore, portando all'equilibrio termodinamico.

Sappiamo che, la presenza di lavoro, è determinata dalla variazione di una coordinata spaziale sotto l'effetto di una forza; su cosa basarci per identificare uno scambio di calore, non abbiamo parametri analitici a cui fare riferimento. Il parametro termodinamico che identifica gli scambi di calore attraverso la sua variazione è la temperatura, di cui tratteremo più approfonditamente in seguito.

Indicheremo il calore con la lettera Q e il lavoro con W ; analizzando i due processi che caratterizzano il fermarsi di un pendolo, vediamo che l'energia viene scambiata prima come lavoro, poi come calore. Potremo quindi dire:

$$U = Q + L$$

Questa espressione rappresenta il primo principio della termodinamica; ovviamente, abbiamo dato una rappresentazione descrittiva dei fenomeni che portano allo scambio di calore, e l'espressione nota come primo principio è in realtà:

$$U = Q - L$$

Anche questo verrà trattato più approfonditamente nei prossimi moduli.

1.2 Sistemi termodinamici e trasformazioni reversibili o quasi statiche

1.2.1 Sistema termodinamico standard

Il sistema termodinamico standard che useremo come modello per quasi tutto il corso è un **cilindro rigido**, con pareti che possono essere o no isolate termicamente (se lo sono, le chiameremo **pareti adiabatiche**), contenente un gas; il cilindro è chiuso da un pistone mobile, che può quindi aumentare o diminuire il volume del gas all'interno del cilindro.

Schiacciando il pistone mobile, compiamo lavoro sul nostro sistema. Empiricamente, osserviamo un innalzamento della temperatura. Dal punto di vista dinamico, il lavoro che compiamo sul sistema si trasferisce alle particelle di cui esso è composto, le quali aumentano le loro velocità. È quindi evidente la correlazione che esiste tra la temperatura del sistema e le velocità delle sue particelle: possiamo quindi definire la temperatura come quel parametro che indica l'agitazione termica di un sistema, dove con "agitazione termica" intendiamo il moto caotico delle sue particelle.

A tal proposito, ricordiamo che la velocità media delle particelle è nulla, anche perché, se non lo fosse, il gas dovrebbe muoversi e andare da qualche parte, ma resta fermo nel nostro cilindro sigillato. La loro velocità quadratica media, invece, è diversa da zero, infatti le particelle non sono mai ferme.

Il numero delle particelle del gas dipende dalle moli di gas considerato; inoltre, per poter descrivere cinematicamente il moto di ogni particella, avremmo bisogno di $6N$ parametri, 3 per la posizione e altrettanti per gli angoli di inclinazione del moto. Già da questo risulta evidente che studiare il moto di ogni singola particella analiticamente porta al suicidio cerebrale; questo obiettivo se lo pone la fisica computazionale, sfruttando le capacità di calcolo dei computer.

Per quanto riguarda la fisica classica, non si va a studiare le condizioni microscopiche del sistema, ma andiamo a osservare quelle macroscopiche: t, p, V ovvero temperatura, pressione e volume. Una definizione di temperatura, molto qualitativa, è data sopra; per quanto riguarda il volume, non dovrebbero esserci problemi o incomprensioni, ricordando che $V = m \cdot \rho$. L'espressione della pressione può essere scritta come $p = \frac{|d\vec{F}|}{dS}$, ripresa dalla fluidodinamica. Queste tre variabili saranno al centro di tutto il corso di termodinamica, e gli esercizi consisteranno, spesso, nel dover ricavare la funzione di una di queste, o espressioni da queste derivanti, come calore o energia.

1.2.2 Trasformazioni reversibili e/o quasi statiche

Supponiamo ora di avere il nostro sistema termodinamico standard in uno stato di equilibrio, dove quindi le tre variabili t, p, V restano costanti se il sistema è lasciato, isolato, a sé stesso. Chiameremo **trasformazione** qualsiasi fenomeno che alteri l'equilibrio termodinamico del sistema, portando il sistema da uno stato di equilibrio A a un secondo stato di equilibrio B .

Esistono diverse trasformazioni possibili: alcune di queste mantengono una delle tre variabili costante, osservando come variano le altre due; altre avvengono in particolari casi di isolamento termico. Definiamo adesso due tipi di trasformazioni.

◇ **Definizione** Diremo che una **trasformazione** che porta un sistema termodinamico da uno stato di equilibrio iniziale A a uno stato di equilibrio finale B è **reversibile** se è possibile percorrerla al contrario, ovvero tornare da B ad A passando esattamente per tutti gli stadi intermedi.

Una trasformazione reversibile può essere, per esempio, l'abbassamento del pistone del nostro sistema compiuto molto lentamente, facendo sì che il gas all'interno sia sempre in equilibrio termico. Dopo di ché, alleggeriamo gradualmente la pressione sul pistone e osserviamo che il gas si espande, tornando esattamente al volume di partenza, il tutto reso possibile senza scatti eccessivi in compressione o dilatazione. Per far ciò, il gas deve trovarsi in stati di equilibrio intermedi per tutta la durata della trasformazione. In questo caso, la trasformazione non è solo reversibile, ma è anche quasi statica.

◇ **Definizione** Una **trasformazione quasi statica** è una trasformazione che passa per stati di equilibrio, avviene generalmente in tempi molto lunghi, da cui deriva il nome.

Un'importante osservazione da fare è che una trasformazione reversibile (del nostro sistema termodinamico standard) è sempre quasi statica, mentre non è vero il contrario; facciamo un esempio di trasformazione quasi statica ma irreversibile. Invece del solito cilindro a pistone mobile, prendiamo come sistema termodinamico una scatola chiusa e termicamente isolata, al cui interno gira una ruota, senza attriti con le pareti. Abbassando lentamente e gradualmente un freno, che rallenta il moto rotatorio della ruota, la portiamo fino a quando non si ferma completamente. Osserviamo, alla fine di questo processo, un innalzamento della temperatura all'interno della scatola.

Se ora, con la stessa gradualità, rialziamo il freno dalla ruota, questa non riprenderà a girare. La trasformazione è quasi statica, ma non reversibile.

Se la ruota avesse ripreso a girare, si sarebbe potuto creare un *perpetuum mobile*, ovvero una macchina a moto perpetuo, che assorbe calore dall'ambiente trasformandolo in calore. Ciò è reso impossibile, come vedremo, dal secondo principio della termodinamica.

1.3 Equazioni di stato di sistemi termodinamici

Per avere un sistema termodinamico occorre avere qualche grammo di sostanza; in generale, parleremo di moli. A seconda della sostanza considerata, poi, le moli peseranno qualche grammo in più o in meno. Ricordiamo che le variabili di interesse sono quelle macroscopiche che descrivono lo stato del sistema, ovvero t, p, V . Studiare lo stato di un sistema termodinamico significa cercare una qualche relazione che legghi le tre variabili. Il massimo che possiamo cercare è una funzione delle tre che sia nulla, ovvero:

$$f(t, p, V) = 0$$

Una funzione di questo genere viene chiamata **equazione di stato del sistema**. Ovviamente, non sempre è possibile trovare una relazione simile.

Un altro aspetto di interesse particolare è trovare come sono legate tra loro le variazioni delle tre incognite; in particolare, vogliamo trovare un modo per esprimere una delle tre in funzione delle rimanenti, per esempio, vogliamo trovare una $V(t, p)$ che ci dia il volume del sistema al variare della temperatura e della pressione.

In molti casi, questa funzione è incognita; ci sono svariate cose da fare, quando si cerca la forma analitica di una funzione di cui non sappiamo nulla. Prima di tutto, scriviamo l'incremento di volume in funzione delle due variabili; potremo quindi scrivere:

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)_p \Delta t + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_t \Delta p$$

I termini tra parentesi indicano le derivate parziali rispetto alla variabile interessata; il pedice alla parentesi, invece, indica quale delle tre variabili viene mantenuta costante. Ad esempio, il primo termine dell'addizione è quindi una derivata parziale del volume rispetto alla temperatura a pressione costante.

Studiamo proprio questo primo caso, ovvero quando la pressione è costante. Il volume sarà quindi solo funzione della temperatura: per poter esprimerlo, scriviamolo in sviluppo di Taylor:

$$V(t) = V_0(1 + \beta\Delta t + \gamma\Delta t^2 + \dots)$$

Ci fermiamo al termine di primo ordine del polinomio; deriviamo questa funzione trovata, ottenendo:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)_p = V_0\beta$$

β si chiama **coefficiente di dilatazione termica a pressione costante** ed esprime, appunto, di quanto si dilata il volume della sostanza considerata al variare della temperatura. Ogni sostanza ha un coefficiente di dilatazione diverso,

così come sono diversi i coefficienti dei solidi da quelli dei fluidi. Se ripetiamo lo stesso procedimento per la derivata rispetto alla pressione a temperatura costante, otterremo:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_t = \left(-\frac{1}{k}\right) V_0$$

Al posto di scrivere un coefficiente β abbiamo utilizzato un k negativo, che si chiama coefficiente di compressibilità volumica a temperatura costante; come per il coefficiente di dilatazione, questo assume valori diversi a seconda della sostanza considerata.

Sostituendo i due termini così trovati nell'espressione di ΔV , otterremo:

$$\Delta V = \beta V_0 \Delta t - \frac{1}{k} V_0 \Delta p = V_0 \left(\beta \Delta t - \frac{1}{k} \Delta p \right)$$

Per ricavare i coefficienti di dilatazione e compressibilità, quindi, si procede con l'esperienza di laboratorio, osservando prima come, al variare della temperatura a pressione costante, vari il volume della sostanza, e poi rifacendo lo stesso procedimento per temperatura costante e pressione che varia.

Il procedimento seguito per ricavare ΔV può essere fatto per ricavare Δp ; si otterranno sempre due coefficienti da dover calcolare in laboratorio.

1.4 Definizione operativa di temperatura

1.4.1 Scala Celsius

Abbiamo già parlato di temperatura, nel primo modulo, descrivendola come il parametro termodinamico che indica l'agitazione termica di un sistema e attraverso la cui variazione si individuano gli scambi di calore. In linea di massima, questa può essere considerata la definizione qualitativa di temperatura. Ma poiché è una grandezza fisica e dobbiamo poterla misurare, abbiamo bisogno di una definizione operativa. Per costruire un termometro, ovvero lo strumento per misurare la temperatura, possiamo sfruttare la legge che abbiamo ottenuto nel precedente modulo, ovvero:

$$V(t) = V_0(1 + \alpha \Delta t)$$

Tramite questa espressione, sappiamo che una sostanza si espande con l'innalzarsi della temperatura, e che ogni sostanza ha un proprio coefficiente di dilatazione. Il funzionamento del classico termometro a mercurio non è altro che la dilatazione termica: il mercurio liquido, infatti, ha un coefficiente di dilatazione abbastanza alto, da permettere di apprezzarne la variazione di volume. Non resta altro che racchiuderlo in un'ampolla sottile, così da poter visualizzare al meglio la dilatazione.

Abbiamo appena costruito uno strumento che non ci misura la temperatura, ma che ci rileva variazioni di essa. Per poter misurare la temperatura, c'è bisogno di una scala di valori. Questa scala va costruita a partire da almeno due punti fissi: infatti, sappiamo che per due punti passa una e una sola retta. I due punti scelti devono essere fissi, ovvero, a pressione costante, devono essere sempre gli stessi. I migliori fenomeni fisici che fanno al caso nostro, allora, sono i passaggi di stato: questi avvengono sempre alla stessa temperatura, una volta fissata la pressione.

Scegliendo come 0 la temperatura in cui acqua e ghiaccio coesistono, e ponendo a 100 il punto di ebollizione dell'acqua, otteniamo la scala Celsius, che si indica con

°C. Per ottenere il nostro termometro, basterà segnare con 0 il livello raggiunto dal mercurio allo scioglimento del ghiaccio, con 100 quello raggiunto all'ebollizione e dividere in 100 parti uguali l'intervallo ottenuto.

1.4.2 Scala Kelvin

Rappresentiamo in un grafico (t, V) la funzione $V(t)$ considerata (ricordiamo che la t in questo caso è sempre la temperatura e non il tempo), ponendo, per $t = 0$, il volume a V_0 , e rappresentando, in corrispondenza di $t = 100$, il volume raggiunto dal sistema al punto in cui l'acqua bolle. A questo punto, uniamo i due punti con l'unica retta possibile e, in laboratorio, confrontiamola con i dati sperimentali, ovvero prendiamo temperature comprese nell'intervallo tra 0 e 100 e vediamo se il volume corrispondente giace o meno sulla retta tracciata, con quale errore ecc.

L'aspetto interessante non sta, però, nel confrontare teoria ed esperienza, prassi ormai ripetuta della fisica; l'aspetto interessante sta nel prolungare la retta oltre l'asse delle ordinate, andando quindi a vedere il comportamento della sostanza a temperature inferiori a 0°C: prima o poi, la retta incontra l'asse delle ordinate. Questo significa che esiste una temperatura in cui il volume del gas considerato va a zero. Ovviamente, sappiamo che ogni sostanza liquefa, quindi il volume del gas non potrebbe mai andare a zero, anche per motivi legati all'energia cinetica media delle particelle. Possiamo però calcolare quanto vale questa temperatura che, se fosse possibile raggiungerla con un gas, si avrebbe volume nullo.

Riprendendo la funzione già vista, sostituiamo il valore nullo nell'espressione:

$$0 = V_0(1 + \beta t^*) \quad t^* = -\frac{1}{\beta}$$

Dai dati ricavati in laboratorio, avremo che t^* è uguale a -273.15 °C; a questo punto, risulta comodo cambiare scala e passare alla scala Kelvin, o delle temperature assolute, ponendo

$$\begin{cases} 0K = -273.15C \\ T = t - t^* \end{cases}$$

La nuova temperatura così ottenuta, T , rappresenta la scala delle temperature assolute. Da adesso in poi utilizzeremo questa scala invece della scala Celsius.

1.5 Leggi dei gas e equazione di stato dei gas perfetti

1.5.1 Leggi di Gay-Lussac

Parlando di equazioni di stato, avevamo raggiunto un'espressione del volume in funzione della temperatura a pressione costante; questo procedimento può essere ripetuto allo stesso modo per ottenere la pressione in funzione della temperatura a volume costante. Avremo quindi le due funzioni:

$$\begin{aligned} V(t) &= V_0(1 + \beta t) \\ p(t) &= p_0(1 + \beta t) \end{aligned}$$

In questo caso, avevo usato ancora la scala delle temperature Celsius, avendola infatti indicata con t . Vogliamo però passare alla scala Kelvin delle temperature

assolute; ricordando che $T = t - t^*$ e che possiamo esprimere $t^* = -\frac{1}{\beta}$, otterremo due diverse funzioni:

$$V(T) = V_0 \left[1 + \beta \left(T - \frac{1}{\beta} \right) \right] = V_0 (1 + \beta T - 1) = V_0 \beta T$$

$$p(T) = p_0 \left[1 + \beta \left(T - \frac{1}{\beta} \right) \right] = p_0 (1 + \beta T - 1) = p_0 \beta T$$

Queste due leggi, rispettivamente, vengono chiamate prima e seconda legge di Gay-Lussac. Queste esprimono la dipendenza di volume e pressione dalla temperatura, quando l'altra variabile viene mantenuta costante.

Prima di proseguire, soffermiamoci un attimo a considerare le conseguenze di queste leggi. Prendiamo il caso di voler compiere prima una trasformazione isobara, ovvero a pressione costante; per far ciò, basta lasciare il pistone mobile del nostro sistema termodinamico standard libero di muoversi, e annullare tutti gli attriti tra pistone e pareti del cilindro, senza effettuare forze sul pistone: il gas si troverà così a pressione costante di 1 atmosfera. La prima legge di Gay-Lussac ci dice che, in queste condizioni, aumentando la temperatura, il gas si espande. Da un punto di vista logico, se notiamo che la temperatura ci indica il movimento generale delle particelle che compongono il gas, aumentandola forniamo energia a queste particelle, che aumentano la loro velocità, urtando con più energia cinetica il pistone, facendolo quindi alzare fino a raggiungere l'equilibrio tra la pressione esterna e la pressione interna del gas. Il volume risulta aumentato di conseguenza.

Passiamo invece al secondo caso, in cui vogliamo compiere una trasformazione isocora a volume costante. Per far ciò basta semplicemente fissare in qualche modo il pistone mobile, cosicché non possa alzarsi o abbassarsi. Aumentando la temperatura, ovvero fornendo energia alle particelle che formano il gas, notiamo un logico aumento di pressione: queste particelle urteranno con più energia le pareti del cilindro e, per definizione di pressione, si ha un conseguente innalzamento della pressione, perché il gas non è libero di espandersi, ma resta concentrato in un volume costante, quindi le particelle non possono andare che a sbattere sempre di più contro le pareti. Ovviamente, le pareti reggeranno fino a un limite di pressione, oltre il quale esploderanno.

1.5.2 Equazione di stato dei gas perfetti

Una sostanza che ha un comportamento in accordo con le due leggi di Gay-Lussac si dice gas perfetto; nella realtà fisica, non esistono gas perfetti, ma esistono gas quasi-perfetti o che hanno un comportamento molto simile a questo, e sono i gas nobili, gli elementi del gruppo VIII sulla tavola periodica. Questi gas non interagiscono tra loro, per via della regola dell'ottetto, e, se presi molto rarefatti, si comportano come dovrebbe comportarsi un gas perfetto.

Consideriamo ora di poter lavorare con un gas perfetto; consideriamo due trasformazioni consecutive, una prima isobara e una seconda isocora. Su un diagramma (V, p) le isobare saranno segmenti orizzontali, mentre le isocore sono segmenti verticali; prendiamo quindi una prima trasformazione da A a B rappresentata da un segmento orizzontale, poi una seconda che va da B a C rappresentata da un segmento verticale.

Avremo che il gas è passato dalla configurazione V_A, p_A, T_A a V_B, p_B, T_B , terminando infine in V_C, p_C, T_C . Nella prima trasformazione, la pressione è costante, ovvero $p_A = p_B$; uguagliando le configurazioni iniziali e finali della trasformazione, otterremo:

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{T_B}{T_A}$$

Nella seconda trasformazione, il volume resta costante, ovvero $V_B = V_C$; come prima, uguagliamo le configurazioni iniziali e finali, ottenendo:

$$\frac{p_C}{p_B} = \frac{T_C}{T_B}$$

Le due relazioni così ottenute possono essere moltiplicate tra loro membro a membro, ottenendo:

$$\frac{V_B p_C}{V_A p_A} = \frac{T_B}{T_A} \cdot \frac{T_C}{T_B}$$

Possiamo scrivere V_C al posto di V_B perché sono uguali (trasformazione isocora); semplificando al secondo membro dell'uguaglianza, otteniamo:

$$\frac{V_C p_C}{V_A p_A} = \frac{T_C}{T_A}$$

Da questa relazione otteniamo un'informazione importante:

$$\frac{pV}{T} = \text{cost}$$

Questa relazione ci dà l'indizio che siamo vicini a un'equazione di stato, basta ricavare la costante di relazione. Per nostra fortuna, c'è stato chi lo ha fatto al posto nostro. Parliamo dell'esperienza di Dalton, uno degli esperimenti più famosi e importanti della fisica. Egli vide che, a T e p fissate, raddoppiando la quantità di sostanza considerata, il volume raddoppiava. In un certo senso, possiamo scrivere che $V = \sigma n$ dove n sono le moli di sostanza considerata. Possiamo infine scrivere l'equazione di stato dei gas perfetti:

$$pV = nRT$$

Dove p, V, T sono le variabili termodinamiche del sistema, n è il numero di moli del gas e R si chiama costante universale dei gas e ha valori diversi a seconda delle dimensioni fisiche che vengono di volta in volta prese nel sistema; i suoi valori sono comunque tabulati.

1.6 Lavoro termodinamico

Consideriamo adesso un sistema termodinamico standard, che da adesso in poi conterrà del gas perfetto invece che del gas qualunque; in questo caso, inoltre, consideriamo che tra pistone mobile e pareti non vi sia attrito. Di questo sistema prendiamo una trasformazione quasi statica che produca una variazione nella posizione del pistone mobile pari a dr , che può essere negativo o positivo a seconda dei casi.

Facciamo considerazione energetiche. Il lavoro totale compiuto dal sistema e dall'ambiente circostante resta nullo, infatti il lavoro che il sistema compie sull'ambiente viene ricambiato dall'ambiente stesso. Un'altra prova di ciò è il fatto che il pistone, a fine trasformazione, resta fermo, con un'energia cinetica quindi nulla. Poiché partiva da fermo, e termina la trasformazione fermo, il lavoro totale compiuto da tutto l'universo è zero. Possiamo quindi scrivere:

$$0 = \delta L_{tot} = \delta L_s + \vec{F}_e \cdot d\vec{r}$$

Con δL_s indichiamo l'infinitesimo lavoro compiuto dal sistema; \vec{F}_e indica la forza esterna che compie lavoro sul sistema e $d\vec{r}$ indica l'infinitesimo spostamento del pistone. Se abbiamo compressione o espansione, varierà il segno del $d\vec{r}$ e del lavoro compiuto dalle forze esterne, che possiamo anche indicare con $F_e = p_e S$, avendo quindi due espressioni:

$$\begin{cases} \delta L_s - p_e S |dr| \rightarrow_{dr>0} \delta L_s - p_e dV \\ \delta L_s + p_e S |dr| \rightarrow_{dr<0} \delta L_s - p_e dV \end{cases}$$

La prima espressione indica il caso di espansione, ovvero il caso in cui il sistema compie lavoro sull'ambiente esterno, mentre la seconda espressione indica una compressione, ovvero il caso opposto dove è il sistema a subire lavoro. Poiché tra pistone mobile e contenitore non c'è attrito, le forze esterne sono completamente bilanciate da quelle interne (**equilibrio meccanico**); per questo motivo, possiamo porre $p_e = p$, dove p è la pressione del gas. Ricordando inoltre che $drS = dV$, la definizione di lavoro termodinamico è quindi:

$$\delta L_s = p dV$$

Se $dV > 0$, il sistema compie lavoro sull'ambiente esterno; se $dV < 0$ è l'ambiente a compiere lavoro, e quindi il sistema subisce lavoro. Data una trasformazione che passa per stati di equilibrio per andare da A a B , il lavoro che compie il sistema sarà dato da

$$L = \int_A^B p dV$$

Attenzione, perché l'integrale è calcolato lungo tutta la trasformazione. Su un diagramma (p, V) , le trasformazioni sono tutte quelle curve che uniscono due punti. Il lavoro sarà, quindi, l'area sottesa dalla curva in quell'intervallo. È per questo motivo che, se ci sono diverse trasformazioni che permettono il passaggio tra i due stati considerati, in ognuna di esse il lavoro compiuto dal sistema sarà diverso. Quello che però non cambia è la variazione di energia che il sistema subisce. Questo lo vedremo più approfonditamente prima con il primo principio della termodinamica.

Osserviamo inoltre che l'espressione del lavoro sopra scritta vale per trasformazioni quasi-statiche; cosa possiamo dire se la trasformazione non è quasi statica?

Consideriamo una trasformazione irreversibile a pressione esterna costante, con il sistema che va in equilibrio meccanico con l'ambiente (ovvero $p_{ext} = p_{gas}$). Se la trasformazione fosse reversibile, il sistema passerebbe da una T_i iniziale a una T_f attraverso infiniti stati di equilibrio intermedi dT ; poiché non lo è, si passa da T_i a T_f repentinamente e, per questo motivo, non ha senso descrivere la pressione durante la trasformazione. Nel piano (p, V) si rappresenta con una linea tratteggiata o spezzata. In questo caso, la formula del lavoro $L = \int_A^B p dV$ non ha senso, in quanto non è ben definito il tragitto che va da A a B .

1.6.1 Definizione operativa di calore

Uno dei due modi di alterare l'energia di un sistema è compiere (o far compiere) lavoro sul sistema; l'altra maniera è quella di fornire a esso calore. La definizione

operativa di calore è storica: osservando che, per alzare la temperatura di un corpo, occorre fornire energia, ha senso la scrittura

$$\delta Q = C \delta T$$

dove C è la **capacità termica del corpo**, esprimibile anche in funzione della massa del corpo attraverso la relazione:

$$C = c m dT$$

dove c indica il calore specifico della sostanza calcolato in unità di massa. Il calore specifico dipende dalla temperatura.

◇ **Definizione** Si definisce **unità di calore**, meglio conosciuta come caloria, la quantità di energia necessaria per scaldare un grammo d'acqua da 14.5°C a 15.5°C , assumendo che non si compia lavoro (l'espansione dell'acqua è minima).

1.6.2 Espressione del lavoro isoterma

Consideriamo adesso una trasformazione isoterma reversibile a $T = \text{cost}$ fissata; vogliamo calcolare il lavoro compiuto dal gas durante la trasformazione. Consideriamo il caso in cui il gas sia perfetto: sfruttando la legge dei gas si esprime la pressione come $p = \frac{nRT}{V}$. Possiamo allora utilizzare l'espressione generale del lavoro termodinamico:

$$L = \int_A^B p dV = \int_i^f \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_i^f \frac{dV}{V} = nRT \log \frac{V_f}{V_i}$$

La temperatura T resta costante lungo tutta la trasformazione, tuttavia il calore scambiato dal sistema non è nullo: tramite lavoro (compiuto o subito), varia l'energia interna delle particelle, la cui temperatura dovrebbe a sua volta variare; a far sì che sia costante, allora, è il contributo del calore scambiato. Come vedremo nel prossimo modulo, questo si esprime con l'enunciato del primo principio.

1.7 Prima esperienza di Joule e primo principio della termodinamica

Nel modulo precedente abbiamo dato la definizione operativa di calore, distinguendolo dal lavoro come un'altra maniera di alterare lo stato di un sistema. Questa è stata l'idea che ha pervaso la comunità scientifica per oltre 50 anni nel XIX secolo, quando si credeva addirittura che il calore fosse un fluido invisibile che, passando da un corpo all'altro, determinasse la temperatura di un dato oggetto (addirittura aveva anche un altro nome, il famoso calorico). Inoltre, le due unità di misura erano differenti: per il lavoro si usava il joule, per il calore la caloria.

Tuttavia, lo stesso Joule pensava che le due cose avessero ben a che fare tra loro. Cercando infatti una relazione tra esse, arrivò alla formulazione del primo principio della termodinamica, attraverso l'esperimento noto come **prima esperienza di Joule**.

Preso un contenitore isolato termicamente, vi mise dentro una nota quantità di acqua. Il sistema era fornito di un mulinello a pale, ovvero un sistema di pale meccaniche che era possibile mettere in moto dall'esterno, tirando un filo. Al filo era appesa una massa che, scendendo per forza di gravità, metteva le pale in rotazione.

L'isolamento del contenitore non permetteva scambi di calore con l'esterno. Quando la massa era libera di scendere, le pale si mettevano in moto e la temperatura finale dell'acqua risultava essere maggiore rispetto a prima: sul sistema veniva compiuto una quantità di lavoro pari alla differenza di energia potenziale gravitazionale del peso.

Allora, riportato il sistema allo stato iniziale, Joule mise in contatto termico alla parete inferiore del contenitore (stavolta non isolante) un calorimetro contenente una miscela di acqua e ghiaccio a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il calore che l'acqua avrebbe ceduto al calorimetro non avrebbe alzato la temperatura della miscela, ma avrebbe fornito calore al ghiaccio, facendolo sciogliere (è noto il calore latente di fusione del ghiaccio).

Riportando su una tabella le varie altezze percorse dal peso libero di scendere e la massa di ghiaccio fuso di volta in volta, ovvero tabulando lavoro compiuto sul sistema e calore ceduto dal sistema, Joule osservò che il rapporto era costante, pari a:

$$\frac{L}{Q} = 4.186 \frac{J}{\text{cal}}$$

L'esperienza fu ripetuta diverse volte, confermando il risultato ottenuto. L'intuizione di Joule fu allora quella che il calore potesse calcolarsi in joule, e che lavoro e calore non fossero altro che due forme diverse di una stessa cosa. Inoltre, osservò anche che, in una trasformazione ciclica, si otteneva

$$Q - L = 0$$

In meccanica, il lavoro compiuto da forze conservative può essere espresso tramite una funzione di stato. Allora, presupponendo che, se si torna allo stato iniziale, vale $\Delta U = 0$, si può scrivere l'enunciato del primo principio come:

$$\Delta U = Q - L$$

Dove ΔU indica l'energia interna di un sistema. Il segno meno davanti al lavoro è per convenzione storica.

1.7.1 Calore specifico di un corpo solido

Considerato il primo principio della termodinamica $\Delta U = Q - L$, in buona approssimazione possiamo considerare un corpo solido come un corpo rigido che non si deforma e, quindi, non compie lavoro se riscaldato. Allora ha senso scrivere $\Delta U = Q$.

Definita la capacità termica di un corpo come $C = cm$, possiamo esprimere il calore specifico come:

$$c = \frac{C}{m} := \frac{\delta Q}{dT}$$

Il δQ si esprime con una δ perché dipende dalla trasformazione, a differenza del dT che è invece assoluto. Per un solido vale anche:

$$c = \frac{1}{m} \frac{dU}{dT}$$

1.7.2 Problema fondamentale della calorimetria

Prendiamo due corpi a diverse temperature $T_1 \neq T_2$. Se messi a contatto tra loro in un contenitore isolato dall'ambiente, la variazione di energia interna totale nel contenitore sarà nulla, ovvero:

$$\Delta U = 0 \quad Q_1 + Q_2 = 0$$

Abbiamo approssimato i due corpi come corpi rigidi indeformabili. Scambiando calore, i due corpi arrivano a una temperatura di equilibrio: determinare questa temperatura è considerato il problema fondamentale della calorimetria. Supposto $T_1 < T_2$, avremo che la temperatura finale T_f sarà $T_1 < T_f < T_2$. Possiamo allora scrivere:

$$m_1 c_1 (T_f - T_1) + m_2 c_2 (T_f - T_2) = 0$$

Da questa si ottiene che la temperatura di equilibrio è pari a:

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

1.8 Seconda esperienza di Joule

La seconda esperienza di Joule ha propositi diversi dalla prima: dopo aver verificato sperimentalmente l'esistenza del primo principio, Joule si propose di trovare un'espressione che permettesse di calcolare l'energia interna che, come abbiamo detto, è una funzione di stato, cioè dipenderà esclusivamente dai parametri termodinamici p, V, T del sistema in un determinato stato di equilibrio.

L'apparato sperimentale della seconda esperienza è molto semplice: Joule racchiuse un gas in un contenitore isolato termicamente; il contenitore era diviso in due ambienti, in uno vi era il gas, nell'altro il vuoto, separati da un setto. Aprendo il setto, il gas si espande in tutto il contenitore (viene chiamata **espansione libera** una trasformazione che avviene in queste condizioni). Si osservò che la temperatura del gas variava di molto poco.

L'esperienza venne ripetuta diverse volte, ogni volta prendendo un gas più rarefatto della precedente; si osservava che più il gas era rarefatto, meno variava la temperatura. Si definisce quindi **gas ideale** un gas al limite di bassissima densità.

Nell'espansione libera, non vi sono scambi di calore tra sistema e ambiente (il contenitore è isolato); inoltre, poiché il volume totale del contenitore non varia (varia il volume del gas, ma non del contenitore) il gas non compie o subisce lavoro sull'ambiente; quindi risulta essere:

$$\Delta U = Q - L = 0$$

Inoltre, durante la trasformazione la pressione non è ben definita, il volume aumenta e la temperatura resta costante. Per questo motivo, si suppose che l'energia interna fosse funzione della sola temperatura, e non degli altri parametri termodinamici.

1.8.1 Calore specifico del gas perfetto a pressione e volume costanti

Per poter ricavare un'espressione dell'energia interna, possiamo sfruttare le espressioni dei calori specifici. Dato il primo principio $\Delta U = Q - L$, vale in una qualunque trasformazione infinitesima:

$$dU = \delta Q - \delta L$$

Dove ricordiamo che calore e lavoro dipendono dalla trasformazione, mentre l'energia interna, essendo funzione di stato, ha una variazione assoluta. Ricordando l'espressione del calore specifico $c = \frac{\delta Q}{dT}$, per un gas perfetto risulta di interesse notevole il numero di moli, e non la massa; avremo quindi che il calore specifico a volume costante di un gas perfetto sarà pari a:

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

Il contributo del lavoro è nullo perché è a volume costante. Da questa ricaviamo che l'espressione dell'energia interna di un gas perfetto è data da $U(T) = nc_V T$.

A pressione costante, invece:

$$c_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \frac{1}{n} \left[\frac{dU}{dT} + \left(\frac{\delta L}{dT} \right)_p \right] = \frac{1}{n} \left[\frac{dU}{dT} + \left(p \frac{dV}{dT} \right)_p \right]$$

Sfruttando la legge del gas perfetto $pV = nRT$, differenziandola otteniamo $p dV + V dp = nR dT$; poiché $p = \text{cost}$, vale $dV = \frac{nR dT}{p}$; sostituendola nell'espressione qui sopra:

$$c_p = \frac{1}{n} \left[\frac{dU}{dT} + nR \frac{dT}{dT} \right] = c_V + R$$

Trasporto di calore ed energia interna

2.1 Processi di trasporto

Il calore può essere trasferito in tre modi.

- **Conduzione:** il trasferimento per conduzione avviene quando due corpi a diverse temperature vengono messi in contatto tra loro, favorendo appunto la conduzione di calore. Per i solidi, la velocità media delle particelle varia anche se queste sono vincolate a stare in un reticolo (le loro posizioni infatti sono oscillanti e aumenta la velocità di vibrazione della particella).
- **Convezione:** a differenza della conduzione, durante il trasporto per convezione vi è anche trasporto di materia, oltre che di calore. Un esempio sono i moti convettivi nella Terra oppure i moti convettivi generati dai termosifoni nelle stanze.
- **Irraggiamento:** il trasporto di calore per irraggiamento è il più particolare di tutti: non vi è contatto, né scambio di materia. Il trasporto di calore è spiegato dalla meccanica quantistica: le particelle in movimento trasmettono calore anche senza contatto, attraverso onde elettromagnetiche. Con il famoso problema del corpo nero si vide infatti che c'era una lunghezza d'onda per la quale l'irraggiamento era massimo (dalla teoria classica l'irraggiamento tendere all'infinito al crescere della lunghezza d'onda); inoltre, la lunghezza d'onda in cui è presente il picco di massimo irraggiamento dipende dalla temperatura. Alcuni strumenti utilizzano le onde irraggiate per misurare la temperatura di un corpo, come, ad esempio, il pirometro ottico.

2.2 Legge di Fourier

La legge di Fourier per la conduzione di calore risponde all'esigenza di trovare una relazione tra la variazione di calore e la variazione di temperatura in un corpo solido. Considerato un corpo rigido di superficie S e spesso un infinitesimo dx , prendiamo un flusso di calore, per esempio da sinistra a destra (con $T_s > T_d$); stiamo cercando una relazione del tipo:

$$\frac{\partial Q}{\partial t}(x, y, z; t) \leftrightarrow \frac{\partial T}{\partial x}(x, y, z; t)$$

ovvero una qualche relazione tra la variazione temporale di calore (poiché il calore si misura in joule, abbiamo che $\frac{1\text{J}}{1\text{s}} = 1\text{W}$ è una potenza) e la variazione di temperatura lungo lo spessore della sbarra.

Sperimentalmente, si vide che la relazione era la seguente:

$$\frac{\partial Q}{\partial t}(x, y, z; t) = -S\lambda \frac{\partial T}{\partial x}(x, y, z; t)$$

Dove S è la sezione del solido e λ una costante che dipende dal materiale, chiamata **conducibilità termica**. Il segno meno è una convenzione: se la temperatura diminuisce, allora il calore sta procedendo in quella direzione (moralmente, potremmo dire che il calore "deve ancora arrivare" alle zone dove la temperatura è più bassa, quindi il calo di temperatura è "parallelo" alla direzione del calore).

L'espressione ottenuta vale per sistemi non stazionari. Se ipotizzassimo che la temperatura non dipenda dal tempo, ovvero considerassimo la condizione di equilibrio, allora il calore entrante da un verso esce dall'altro e l'energia interna non varia, ottenendo l'espressione:

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda S \frac{dT}{dx}$$

Questa espressione è integrabile:

$$\begin{aligned} \int_{T(0)}^{T(L)} dT &= \int_0^L -\frac{1}{\lambda S} \frac{dQ}{dt} dx \\ T(L) - T(0) &= -\frac{L}{\lambda S} \dot{Q} \\ \dot{Q} &= -\frac{\lambda S}{L} (T(L) - T(0)) \end{aligned}$$

L'ultima espressione è nota come **legge di Fourier per sistemi stazionari**.

Consideriamo ora il caso generale, ovvero una situazione di non equilibrio. Avremo che la variazione di calore in un determinato punto della sbarra è diversa da un punto poco lontano, ovvero $\dot{Q}(x) \neq \dot{Q}(x + dx)$. La variazione di energia interna non è quindi nulla:

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q}(x) - \dot{Q}(x + dx)$$

Abbiamo già visto l'espressione della variazione di energia interna: $dU = cmdT$; quindi avremo che $\frac{dU}{dt} = cm \frac{dT}{dt}$. Inoltre, la massa della sbarra può essere anche studiata in funzione della densità $m = \rho dV = \rho S dx$. Fatte queste considerazioni, possiamo riscrivere

$$\begin{aligned} cm \frac{dT}{dt} &= \dot{Q}(x) - \dot{Q}(x + dx) \\ c\rho S dx \frac{dT}{dt} &= \dot{Q}(x) - \dot{Q}(x + dx) \\ \rho x S \frac{dT}{dt} &= \frac{\dot{Q}(x) - \dot{Q}(x + dx)}{dx} = -\frac{\partial \dot{Q}}{\partial x} \end{aligned}$$

Ricordando l'espressione trovata prima, ovvero che $\frac{\partial Q}{\partial t} = -\lambda S \frac{\partial T}{\partial x}$, sostituendola nell'espressione qui sopra:

$$\begin{aligned}\lambda S \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} &= \rho c S \frac{dT}{dt} \\ \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} &= \rho c \frac{dT}{dt} \\ \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{\lambda}{\rho c} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\end{aligned}$$

L'ultimo risultato è noto anche come **equazione differenziale di Fourier per il caso non stazionario**. La cosa interessante è che risulta essere vagamente simile all'equazione di Schrödinger, anche se hanno ben poco a che fare l'una con l'altra.

2.2.1 Esempio di un caso stazionario: il termometro

Anche un termometro segue la legge della conduzione termica di Fourier; infatti, se consideriamo le pareti del bulbo spesse dx , con la temperatura del mercurio pari a T_0 e quella dell'acqua da misurare pari a T^* , possiamo applicare la legge di Fourier nel caso stazionario:

$$mc \frac{dT}{dt} = \dot{Q} = -\frac{\lambda S}{D} (T(t) - T^*)$$

Ovviamente, i parametri m e c sono relativi al mercurio presente nel bulbo del termometro. Riordinando l'espressione qui sopra otteniamo:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{\lambda S}{Lmc} (T - T^*)$$

Procediamo con un opportuno cambio di variabile; chiameremo $\xi = T - T^*$, da cui risulta $d\xi = dT$, in quanto T^* è costante; così facendo, l'espressione diventa:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{\lambda S}{Lmc} \xi$$

Anche questa è integrabile:

$$\begin{aligned}\int_{\xi(0)}^{\xi(t)} \frac{d\xi}{\xi} &= \int_0^t -\frac{\lambda S}{Lmc} dt' \\ \log \left(\frac{\xi(t)}{\xi(0)} \right) &= -\frac{\lambda S}{lmc} t\end{aligned}$$

Osserviamo che le dimensioni di $\frac{\lambda S}{Lmc}$ sono quelle di s^{-1} , ovvero di una frequenza; allora chiamo questo fattore $\frac{\lambda S}{Lmc} = \tau$, e otteniamo:

$$\frac{\xi(t)}{\xi(0)} = e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Riordinando si ottiene che $\xi(t) = \xi(0)e^{-\frac{t}{\tau}}$; ricordando il cambio di variabile prima fatto, abbiamo che:

$$T(t) - T^* = (T_0 - T^*)e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Osserviamo che, se $t = \tau$, abbiamo che $T(\tau) - T^* = (T_0 - T^*)e^{-1}$, ovvero circa il 35

2.3 Trasformazione adiabatica

Una trasformazione adiabatica è caratterizzata dal fatto che non sono presenti scambi di calore durante tutta la trasformazione, ovvero $Q = 0$ per tutta la trasformazione; dal primo principio ne consegue anche che $\Delta U = -L$. Questo è un modo sempre valido per calcolare il lavoro di un'adiabatica, che, a volte, può risultare difficile a seconda dei casi (soprattutto quando la trasformazione è irreversibile). Consideriamo una compressione adiabatica, dove si passa da $P_0 + \Delta$. Valuteremo distintamente il caso reversibile e il caso irreversibile.

2.3.1 Adiabatica reversibile

Partiamo, come già detto, dal primo principio. Abbiamo che $\Delta U = -L$, poiché il calore scambiato è nullo. Poiché la trasformazione è reversibile, possiamo anche scrivere $dU = -\delta L$ e, sfruttando la definizione di lavoro termodinamico, vale anche $dU = -pdV$.

Consideriamo che adesso il nostro sistema sia un gas perfetto. Possiamo allora scrivere:

$$\begin{aligned} nc_V dT &= -pdV \\ nc_V dT &= -nRT \frac{dV}{V} \\ \frac{dT}{T} &= -\frac{R}{c_V} \frac{dV}{V} \end{aligned}$$

Ricordando le espressioni tra c_p e c_V , possiamo scrivere $R = c_p - c_V$, da cui otteniamo che:

$$\frac{R}{c_V} = \frac{c_p - c_V}{c_V} = \frac{c_p}{c_V} - 1 = \gamma - 1$$

Dove $\gamma = \frac{c_p}{c_V} > 1$ è una costante termodinamica che varia per diversi tipi di gas. Fatte queste considerazioni, possiamo tornare alla nostra equazione differenziale e integrarla:

$$\begin{aligned} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} &= -(\gamma - 1) \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ \log \frac{T_2}{T_1} &= (1 - \gamma) \log \frac{V_2}{V_1} = \log \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{(1-\gamma)} \\ \frac{T_2}{T_1} &= \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{(1-\gamma)} \\ \frac{T_2}{V_2^{1-\gamma}} &= \frac{T_1}{V_1^{1-\gamma}} \\ TV^{\gamma-1} &= \text{cost} \end{aligned}$$

Abbiamo ottenuto l'espressione della trasformazione adiabatica reversibile dei gas perfetti. Possiamo sfruttare la legge dei gas per ottenere le altre due relazioni equivalenti; scrivendo $T = \frac{pV}{nR}$, otteniamo che:

$$\frac{pV}{nR} V^{\gamma-1} = \text{cost} \quad \rightarrow \quad pV^\gamma = \text{cost}$$

Che è l'espressione più nota per l'adiabatica; esprimendo anche il volume come $V = \frac{nRT}{p}$, otteniamo l'ultima espressione:

$$P \left(\frac{T}{p} \right)^\gamma = \text{cost} \rightarrow p^{\gamma-1} T^\gamma = p T^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = \text{cost}$$

In un grafico (p, V) la trasformazione adiabatica è rappresentata da una curva più ripida dell'isoterma (la cui relazione era, lo ricordiamo, $pV = \text{cost}$).

Possiamo calcolare la temperatura di arrivo T_{rev} sfruttando la legge dell'adiabatica:

$$p_0 T_0^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = (p_0 + \Delta) T_{rev}^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}$$

$$T_{rev} = T_0 \left(1 + \frac{\Delta}{p_0} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

2.3.2 Adiabatica irreversibile

Consideriamo anche stavolta una compressione, in cui si passa dallo stato p_0, T_0, V_0 allo stato $p_0 + \Delta, T_{irr}, V_{irr}$. In questo caso, poiché la trasformazione è irreversibile, non possiamo sfruttare la condizione di quasi staticità per calcolare l'espressione del lavoro. Tuttavia, il primo principio è sempre valido, e vale $\Delta U = -L$. L'espressione generale del lavoro è ancora valida, per cui potremo scrivere:

$$nc_V \Delta T = -(p_0 + \Delta)(V_{irr} - V_0)$$

$$nc_V(T_{irr} - T_0) = -(p_0 + \Delta)(V_{irr} - V_0)$$

Consideriamo ancora una volta il sistema come se fosse un gas perfetto; possiamo allora esprimere i volumi in funzioni di pressioni e temperature, così da calcolarci la temperatura di arrivo:

$$nc_V(T_{irr} - T_0) = -(p_0 + \Delta) \left(\frac{nRT_{irr}}{p_0 + \Delta} - \frac{nRT_0}{p_0} \right)$$

$$nc_V(T_{irr} - T_0) = nR \left[T_0 \left(1 + \frac{\Delta}{p_0} \right) - T_{irr} \right]$$

$$T_{irr} [nc_V + nR] = nRT_0 \left(1 + \frac{\Delta}{p_0} \right) + nc_V T_0$$

$$T_{irr} c_V = RT_0 \left(1 + \frac{\Delta}{p_0} \right) + c_V T_0$$

$$T_{irr} = T_0 \left(1 + \frac{R \Delta}{c_p p_0} \right)$$

Confrontiamo adesso i due risultati, ovvero le due temperature di arrivo dopo le trasformazioni reversibili e irreversibili:

$$T_{rev} = T_0 \left(1 + \frac{\Delta}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$T_{irr} = T_0 \left(1 + \frac{R \Delta}{c_p p_0} \right)$$

Sviluppiamo la temperatura di arrivo reversibile in Taylor, ricordando che $f(x) = (1+x)^\alpha$ diventa $1 + \alpha(1+x)^{\alpha-1} \Big|_{x_0} \cdot x$:

$$T_{rev} = T_0 \left(1 + \frac{\Delta}{p_0} \frac{\gamma - 1}{\gamma} \right)$$

Esplicitando:

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

Otteniamo proprio che:

$$T_{rev} = T_0 \left(1 + \frac{\Delta R}{p_0 c_p} \right) = T_{irr}$$

Ovvero i casi reversibile e irreversibile arrivano alla stessa temperatura! Questo ovviamente ha senso: lo sviluppo di Taylor tratta casi in cui $\Delta \rightarrow 0$ è infinitesimo, quindi le due trasformazioni si avvicinano molto tra loro.

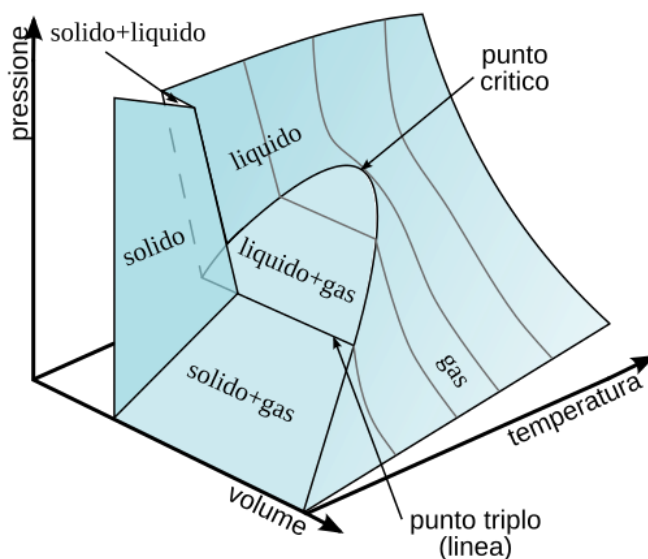
2.4 Transizioni e diagrammi di fase

Le transizioni di fase, o passaggi di stato, sono trasformazioni in cui la materia passa da uno stato di aggregazione all'altro. Gli stati in cui si può trovare la materia sono, generalmente, tre:

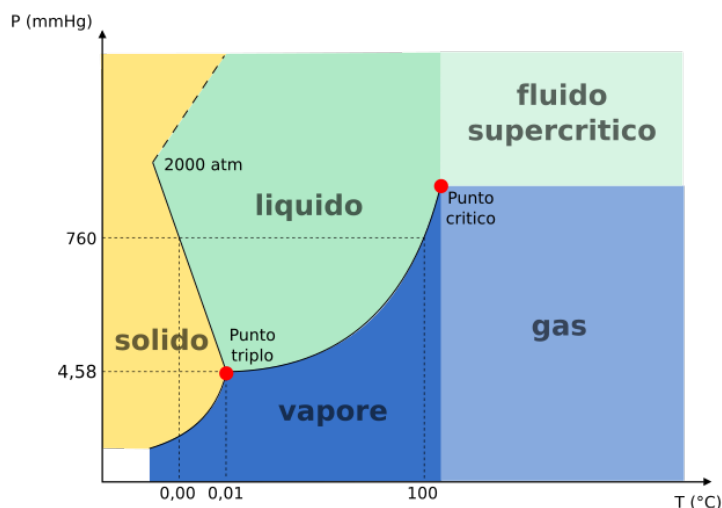
- solido,
- liquido,
- gassoso.

Da distinguere il caso del vapore, che è diverso dallo stato gassoso di un sistema.

Le transizioni di fase sono caratterizzate dal fatto che la temperatura non varia durante la trasformazione: il calore che viene fornito al sistema, infatti, non va ad alzare la temperatura del sistema bensì viene tutto utilizzato per convertire il sistema da uno stato all'altro. Le transizioni di fase possono essere graficate in un diagramma di fase, che rappresenta il variare dei tre parametri termodinamici e in che stato si presenta il sistema. Qui sotto c'è il diagramma di fase tridimensionale dell'acqua.



In questo diagramma vediamo la presenza di un punto critico e di un punto triplo, quest'ultimo rappresentato come una linea nel piano (p, V) . Un piano ottimo per riuscire a distinguere i due punti è il piano (p, T) , come vediamo qui sotto.



Vediamo anche la differenza tra vapore e gas; la linea che intercorre tra la fase liquida e la fase di vapore è la **curva di transizione** (in questo caso dal liquido al gas), la cui espressione la ricaveremo più avanti, nota come **equazione di Clausius-Clapeyron**. La curva di transizione tra lo stato solido e gassoso, invece, risulta avere pendenza negativa. È una caratteristica dell'acqua, questa: infatti, nella stragrande maggioranza delle sostanze la curva ha pendenza positiva. Qualsiasi trasformazione che, nel piano (p, T) , tagli le curve di transizione è una transizione di fase, dove il sistema viene portato da uno stato all'altro.

Il **punto triplo** è quel particolare stato termodinamico al confine tra i tre stati della materia dove la sostanza è in condizione di miscela dei tre stati: variando leggermente i parametri termodinamici, infatti, la sostanza può diventare solida, liquida o gassosa. Il **punto critico**, invece, rappresenta i valori critici delle variabili termodinamiche al di là dei quali non vi è più transizione di fase: esiste solo lo stato gassoso oltre il punto critico.

Ponendo attenzione al piano (p, V) , invece, osserviamo una caratteristica campana che separa gli stati liquido e gassoso; le curve che passano nella campana mantengono la loro temperatura costante (perché sappiamo che le transizioni avvengono a temperature fisse), ma anche la loro pressione resta costante: sono quindi delle curve isoterme di sistemi reali, in cui il sistema cambia stato di aggregazione variando solo il volume, mentre temperatura e pressione restano costanti lungo tutta la trasformazione. Oltre il punto critico (ben oltre, in realtà) le curve isoterme prendono la forma che conosciamo di iperboli equilateri: è il caso limite dove un gas reale può essere considerato senza problemi un gas perfetto.

2.5 Termometro a gas

Oltre ai comuni termometri a mercurio, è possibile anche costruire dei termometri a gas. Un modo di poter determinare la temperatura di un gas è quello di osservarne

l'espansione; tuttavia, una maniera più comoda (perché meno ingombrante, se consideriamo che i gas possono occupare anche diversi litri) è quella di determinare la temperatura tramite la pressione.

Possiamo prendere un gas molto rarefatto, in condizioni di gas ideale, rinchiuso in un contenitore rigido. Tramite un manometro, possiamo determinare la pressione del gas, che varierà a seconda della temperatura esterna con cui il gas è in contatto. La prima procedura è, ovviamente, la taratura: ipotizzando che il gas abbiamo un comportamento simile a quello di un gas perfetto, possiamo sfruttare la legge di stato:

$$T = \left[\frac{V_0}{nR} \right] p$$

Per poter procedere nella taratura, quindi, sfruttiamo i punti fissi, ovvero le transizioni di fase. Un altro punto fisso noto, e utile, è il **punto triplo dell'acqua**, che si ha a $T_3 = 273.16$ K, a cui corrisponde una specifica pressione del gas p_3 alla temperatura del punto triplo dell'acqua. Rappresentando il comportamento del termometro in un piano (p, T) , questo sarà lineare, e avremo la relazione tra temperatura e pressione:

$$T = \frac{T_3}{p_3} p$$

Per i gas non perfetti, il comportamento è diverso da quanto aspettato nei gas perfetti; infatti, la temperatura del punto triplo non viene misurata allo stesso modo per tutte le pressioni, ma varia.

Per dare un senso a questo comportamento, si procede in quello che è chiamato lo **studio del viriale**, ovvero studiamo lo sviluppo di Taylor dell'equazione di stato dei gas perfetti. Abbiamo che:

$$p = \frac{n}{V} RT \quad \frac{n}{V} = \rho \text{ densità molare}$$

Allora sviluppando in Taylor:

$$p \approx RT(\rho + B_2(T)\rho^2) + \dots$$

$$\frac{pV}{nRT} \approx (1 + B_2(T)\rho + \dots)$$

Ricordando che, per il nostro termometro, vale la relazione $T = \frac{T_3}{p_3} p$, andandola a sostituire:

$$T_{app}^* = \frac{T_3}{p_3} p = T_3 \cdot \frac{\frac{nRT}{V}(1 + B_2(T)\rho)}{\frac{nRT_3}{V}(1 + B_2(T_3)\rho)} = \frac{T(1 + B_2(T)\rho)}{(1 + B_2(T_3)\rho)}$$

La temperatura T_{app}^* è la temperatura che il termometro misura in realtà, diversa dalla temperatura T_3 che dovrebbe in realtà misurare. Calcoliamo allora la variazione di temperatura misurata relativa:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{T_{app}^* - T}{T} = \frac{T \frac{(1 + B_2(T)\rho)}{(1 + B_2(T_3)\rho)} - T}{T} = \frac{(1 + B_2(T)\rho)}{(1 + B_2(T_3)\rho)} - 1 = \frac{1 + B_2(T)\rho - 1 - B_2(T_3)\rho}{1 + B_2(T_3)\rho}$$

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{(B_2(T) - B_2(T_3))\rho}{1 + B_2(T_3)\rho}$$

Il coefficiente $B_2(T)$ si chiama **viriale della sostanza**, ed è noto e tabulato per ogni gas reale. Se la temperatura di riferimento è molto lontana dalla temperatura del punto triplo T_3 , possiamo ignorare il viriale $B_2(T)$. Il numeratore determinerà allora la pendenza della retta del gas; nel caso dell'azoto molecolare N_2 , infatti, vale $B_2(T_3) = -30 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$; ignorando il coefficiente $B_2(T)$, al numeratore avremo un $-(-30\rho) = +30\rho$, ovvero una retta a pendenza positiva.

2.6 Legge di Van der Waals

Finora abbiamo trattato poco i gas reali, osservando che, nella loro trattazione, vanno tenuti in conto diversi fattori, decidendo quindi di approssimare a gas perfetto i vari sistemi. Tuttavia, abbiamo anche incontrato due diversi casi in cui la legge dei gas perfetti fallisce: la seconda esperienza di Joule e il termometro a gas. Vediamo allora come si può modificare la legge dei gas perfetti per adattarla alla realtà.

Il primo fattore di cui bisogna tener conto parlando di gas reali è che le particelle che li compongono occupano un volume proprio: nei gas perfetti, infatti, si approssima a zero il volume occupato dalle particelle del gas. Posto allora n numero di moli e b il volume occupato da una mole, la prima modifica che possiamo fare alla legge dei gas è:

$$pV = nRT \quad \rightarrow \quad p(V - nb) = nRT$$

Sottraendo al volume totale nb , leviamo il volume occupato dalle particelle, portando il sistema al caso di un gas ideale.

Posto r_0 il raggio medio di una particella, vale che $\frac{b}{N_A} = V_0 = r_0^3$, in buona approssimazione. Il potenziale di interazione tra due particelle, accettando il modello planetario, è simile al potenziale efficace dei pianeti; inoltre, il potenziale dei gas reali varia molto da quello dei gas perfetti.

La seconda approssimazione che dobbiamo eliminare è la non interazione tra le particelle. Un gas reale, infatti, ha la caratteristica di essere totalmente non interagente, ovvero le particelle che lo compongono non si vedono neanche alla lontana. In un gas reale, ovviamente, come vediamo anche dal grafico del potenziale, non è così. Tuttavia, se le particelle non si trovano ai bordi del contenitore, con o senza interazione la loro posizione media non varia; sui bordi del contenitore tutto cambia.

Le particelle ai bordi sono attratte da quelle a loro vicine, causando una diminuzione della pressione: essendo attratte dalle particelle vicine, queste "sbattono" meno violentemente sulle pareti, ovvero esercitano meno pressione. La pressione quindi diminuisce. Possiamo scrivere:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \text{QUALCOSA}$$

Non resta che, quindi, determinare quel "qualcosa". Questo dipende, *in primis*, dalla densità del gas: raddoppiando la densità, raddoppiano le particelle nel contenitore, quindi raddoppia la forza attrattiva che risente una particella sul bordo. Tuttavia, anche le particelle che ne risentono raddoppiano, quindi la dipendenza dalla densità è quadratica, dipende cioè da un fatto $(\frac{n}{V})^2$. Allora, possiamo scrivere quella che è nota come **equazione di Van der Waals per i gas reali**:

$$\left(p + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right) (V - nb) = nRT$$

Questa legge è legata direttamente al **potenziale di Van der Waals** e descrive il comportamento di gas reali sotto la campana del punto critico. Come facciamo a vedere se approssima o meno il comportamento? Esplicitiamo un po' meglio la legge di Van der Waals, per vedere cosa ne esce:

$$\begin{aligned} \frac{pV^2 + an^2}{V^2} (V - nb) &= nRT \\ (pV^2 + an^2)(V - nb) &= nRTV^2 \\ pV^3 - n(pb + RT)V^2 + an^2V - an^3b &= 0 \end{aligned}$$

Abbiamo ottenuto una cubica in V , ovvero ci sono ben tre valori che incontrano la retta di fase, come possiamo vedere nell'immagine qui sotto (il gas considerato è l'anidride carbonica CO_2).

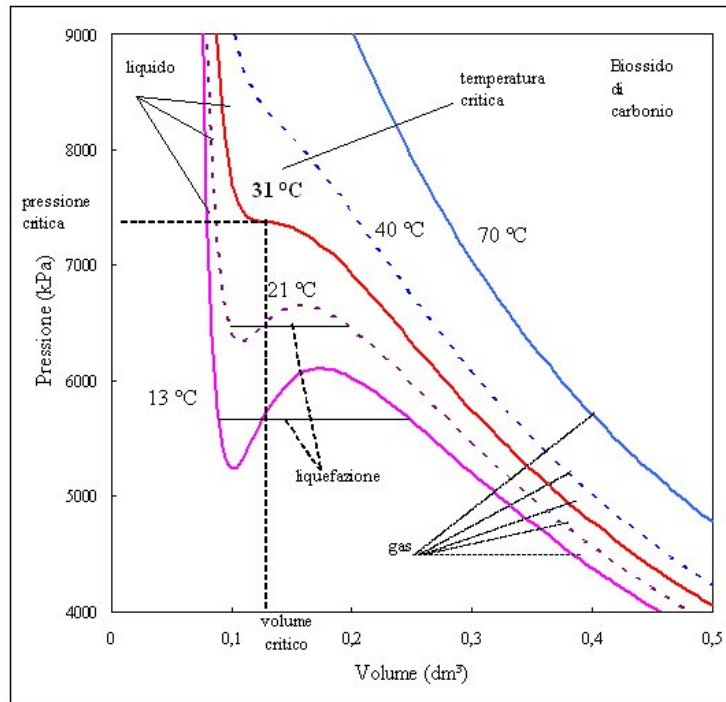


Fig. 2.1: La linea di liquefazione dell'anidride carbonica a diverse temperature; si nota subito l'andamento cubico.

La soluzione al problema è usare un punto fisso noto (ad esempio il punto critico) e ricavare i parametri a e b in funzione delle variabili termodinamiche al punto critico p_c, V_c, T_c .

2.6.1 Viriale di Van der Waals

Come fatto per i gas perfetti, si può studiare lo sviluppo in serie di Taylor del gas di Van der Waals per poterne calcolare i coefficiente del viriale. Iniziamo col riscrivere in una forma alternativa la legge di Van der Waals:

$$\frac{1}{1 - \frac{bn}{V}} - \frac{an}{RTV} = \left(p + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Con i coefficienti che valgono $a = \frac{27R^2T^2}{64p}$ e $b = \frac{RT}{8p}$. A questo punto sviluppiamo in Taylor, ricordando che vale:

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \dots$$

L'espressione generale dello sviluppo di Taylor nel punto $f(x) \approx f(0) + \left. \frac{df}{dx} \right|_{x=0} \cdot x + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2f}{dx^2} \right|_{x=0} \cdot x^2 + 0(x^3)$. Nel caso di $\frac{1}{1-x}$ abbiamo che $f(0) = 1$, $f'(x) = \frac{1}{(1-x)^2}$ e $f''(x) = \frac{2}{(1-x)^3}$. Andando a sostituire, ricordando che la nostra funzione è $\frac{1}{1-\frac{nb}{V}}$:

$$\frac{1}{1 - \frac{nb}{V}} = 1 + \frac{bn}{V} + \frac{b^2n^2}{V^2} + \dots$$

$$\frac{1}{1 - \frac{nb}{V}} - \frac{an}{RTV} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{n}{V} + b^2 \frac{n^2}{V^2} + \dots$$

Da cui otteniamo che $B_2(T) = \left(b - \frac{a}{RT} \right)$ e $B_3(T) = b^2$. Andando a sostituire i valori dei coefficienti riportati all'inizio, otteniamo:

$$B_2(T) = \left(\frac{RT}{8p} - \frac{27R^2T^2}{68pRT} \right) \quad B_3(T) = \left(\frac{RT}{8p} \right)^2$$

2.7 Studio microscopico dell'energia interna

Abbiamo già calcolato l'espressione dell'energia interna come sola funzione della temperatura, attraverso la formula $dU = nc_V dT$, a partire dalla seconda esperienza di Joule. Tuttavia, è possibile darle un significato microscopico e un'espressione che descriva questo studio microscopico.

In quanto energia interna, è logico che essa sia caratteristica delle particelle che compongono il gas, e che quindi abbia senso una trattazione microscopica. Nel nostro caso prenderemo a modello il gas perfetto, le cui particelle sono a-volumiche e non interagenti tra loro. Consideriamo un cubetto di gas perfetto, possiamo esprimere la pressione che questo esercita sulle pareti del cubo come:

$$p = \frac{|\Delta F|}{|\Delta S|}$$

Ha senso scrivere ΔF in quanto ci aspettiamo che la pressione sia costante lungo tutta la superficie. Consideriamo ora il caso di una sola particella libera che sbatte sulla superficie.

L'impulso, dalla meccanica, è definito come:

$$\Delta q = \text{teorema dell'impulso} \leftarrow I := \int_{\Delta t} F dt \rightarrow \text{teorema della media integrale} = \bar{F} \Delta t$$

Guardando la prima e l'ultima uguaglianza otteniamo che $\Delta q = \bar{F} \Delta t$, dove q indica la quantità di moto. Ora, la variazione di quantità di moto della particella, considerato che questa sbatte alla parete per poi tornare indietro, è pari a $\Delta q = 2mv_x$,

dove non consideriamo le componenti y, z perché non sono di interesse specifico. Preso che il cubo ha il lato lungo l , la particella percorre due volte la distanza l (lungo la coordinata x) prima di tornare a sbattere alla parete, con la velocità v_x ; quindi, l'intervallo di tempo che intercorre tra due urti successivi sulla stessa parete è pari a $\Delta t = \frac{L}{v_x}$. Andando a sostituire tutto ciò nell'espressione della pressione:

$$p = \frac{|\Delta F|}{|\Delta S|} = \frac{2mv_x v_x}{2\Delta S L}$$

Sommando su tutte le particelle che formano il gas otteniamo che la pressione totale è pari a:

$$p = \sum_i \frac{m}{V} (v_{xi})^2$$

Moltiplicando e dividendo per il numero di particelle N :

$$p = \frac{mN}{V} \sum_i \frac{(v_{xi})^2}{N} = \frac{mN}{V} \langle v_x^2 \rangle$$

Poiché il sistema è isotropo, vale $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$, quindi abbiamo che $\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$; moltiplicando e dividendo per due l'espressione appena sopra:

$$p = \frac{2N}{V} \frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right) = \frac{2}{3} \frac{N}{V} u$$

Dove $u = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$ è l'energia cinetica media per particella. Eguagliando questa espressione della pressione con la stessa espressione ricavata dalla legge dei gas perfetti:

$$\begin{aligned} \frac{nRT}{V} &= \frac{2}{3} \frac{N}{V} u \\ \frac{2}{3} Nu &= nRT \end{aligned}$$

La costante dei gas R è anche definita come $nR = NK_B$, dove N è il numero di particelle, n il numero di moli e K_B è la costante di Boltzmann. Poiché il gas perfetto non presenta interazione tra particelle, ne consegue che l'energia potenziale delle particelle è nulla e quindi l'energia interna totale delle particelle del gas sia tutta cinetica. Possiamo allora concludere che l'energia interna ha la seguente espressione:

$$U = \frac{3}{2} NK_B T$$

Questo nel caso monoatomico (abbiamo considerato una sola particella libera), per il quale vale $c_V = \frac{3}{2} R$. In generale, in meccanica statistica esiste quello che è noto come **teorema del viriale**, che afferma che l'energia interna di un sistema dotato di hamiltoniana è pari a $\frac{1}{2} K_B T$ per ogni termine quadratico presente nell'hamiltoniana. Nel caso biatomico, dove, oltre ai tre gradi di libertà dovuti alla posizione della particella nello spazio, si aggiungono due termini rotatori $I\omega^2$ all'hamiltoniana, che indicano la rotazione della coppia di particelle; per questo, l'energia interna sarà pari a:

$$U = \frac{5}{2} NK_B T$$

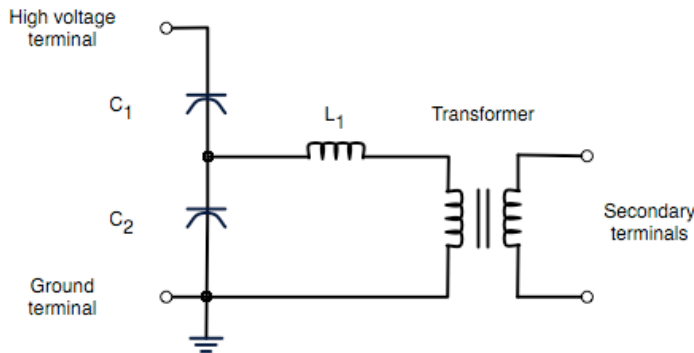
E $c_V = \frac{5}{2}R$; nel caso, invece, di un sistema biatomico oscillante, come nel caso di un gas reale (dovuto al potenziale di Van der Waals), all'hamiltoniana si aggiungono un termine cinetico e un termine potenziale dovuti alla vibrazione, che può essere studiato come due corpi in mutua interazione (in cui ha la massa totale del sistema e l'altro la massa ridotta). Avremo quindi:

$$U = \frac{7}{2}NK_B T$$

Ricapitolando, abbiamo la seguente tabella dei valori:

Caso fisico (gas)	Energia interna	c_V	c_p
Monoatomico	$\frac{3}{2}NK_B T$	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$
Biatomico	$\frac{5}{2}NK_B T$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$
Biatomico vibrante	$\frac{7}{2}NK_B T$	$\frac{7}{2}R$	$\frac{9}{2}R$

Se andassimo quindi a graficare il valore di c_V in funzione della temperatura T , per un gas biatomico vibrante, dovremmo avere un andamento costante. In realtà, non è così. Il grafico ottenuto è:



Ciò è dovuto alla natura quantistica del sistema; vale infatti che l'energia non è quantità continua, bensì multipla della frequenza di oscillazione. Abbassando la temperatura, l'energia si abbassa, il sistema non vibra più e si passa da $\frac{7}{2}R$ a $\frac{5}{2}R$; continuando a scendere di temperatura, anche le rotazioni terminano (queste possono essere considerate delle oscillazioni a loro volta) e il sistema diventa rigido, restando con soli tre gradi di libertà dati dalla posizione, che non collasserà mai, passando da $\frac{5}{2}R$ a $\frac{3}{2}R$ e restando costante con quel valore fino allo zero.

2.8 Distribuzione di Maxwell

La distribuzione di Maxwell, nota anche come distribuzione delle velocità, è una funzione che descrive la probabilità, in un sistema composto da particelle, che una particella abbia una velocità compresa tra v e $v + dv$, che corrisponde anche alla probabilità della particella di avere energia compresa tra E e $E + dE$.

Procediamo per gradi. Ipotizziamo di avere a che fare con un gas monoatomico perfetto, e consideriamo un infinitesimo di massa $dm = \rho(\vec{r})dxdydz$, dove $\rho(\vec{r})$ è la densità in funzione della posizione; in tal caso abbiamo a che fare con un sistema non omogeneo. Inoltre, sapendo che, definita con m la massa della singola particella, vale la relazione per il numero di particelle N :

$$dN = \frac{\rho(\vec{r})}{m} dx dy dz = n(\vec{r}) dx dy dz$$

Dove $n(\vec{r})$ è la densità di particelle in funzione della posizione, otteniamo che la probabilità di avere una particella in un infinitesimo di volume è pari a:

$$dp = \frac{n(\vec{r})}{N} dx dy dz$$

Ovviamente, ci aspettiamo che su tutto il volume valga $\int_V \frac{n(\vec{r})}{N} dx dy dz = 1$.

Consideriamo adesso la probabilità che una determinata particella abbia una certa velocità v ; possiamo fare un ragionamento analogo a quello fatto per la posizione della particella:

$$dp(\vec{v}) = \rho(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

Poiché il gas è perfetto e il nostro sistema è perfettamente isotropo, possiamo passare alle coordinate sferiche $\rho(\theta, \varphi, |v|)$.

$$dp(\vec{v}) = \rho(\theta, \varphi, |v|) v^2 \sin \theta d\theta d\varphi dv$$

Poiché in realtà la densità ρ dipende solo dalla velocità v e non dalle coordinate di latitudine e longitudine, si può integrare sulle variabili θ, φ ottenendo:

$$\rho(v) v^2 dv \cdot 4\pi$$

Inoltre, avendo preso come modello un gas perfetto, non interagente, tutta l'energia delle particelle è dovuta al termine cinetico, quindi la loro energia totale è $E = \frac{1}{2}mv^2$, possiamo esprimere questa probabilità come probabilità di energia:

$$dp(E) = \rho(E) 4\pi v^2 dv$$

Dal punto di vista microscopico, ci aspettiamo che gli urti tra le particelle siano totalmente elastici; la probabilità di avere un urto tra due particelle a diverse energie sarà allora pari a $p(E_1, E_2) = p(E_1) \cdot p(E_2)$, posto ovviamente che E_1 e E_2 siano due eventi indipendenti tra loro. Allora, se da un urto tra due particelle a diverse energie con rispettive velocità v_1 e v_2 si ottengono le velocità v'_1 e v'_2 , allora la probabilità che questo accada è la stessa che dalle velocità v'_1 e v'_2 si ottengano v_1 e v_2 . Per chiarire, valgono le espressioni:

$$p(E_1, E_2) = p(E'_1, E'_2) \quad p(E_1) \cdot p(E_2) = p(E'_1) \cdot p(E'_2)$$

Poiché abbiamo detto che gli urti sono tutti elastici, vale che $E_1 + E_2 = E'_1 + E'_2 = (E_1 + x)(E_2 - x)$, da cui otteniamo:

$$p(E_1) \cdot p(E_2) = p(E_1 + x) \cdot p(E_2 - x)$$

L'unica funzione sensata che rispetti questa condizione è del tipo $p(E) = Ae^{-\alpha E}$. Inoltre, deve ovviamente valere che $\int p(E) dE = 1$ e quindi $\int p(E) E dE = E_{\text{tot}}$. Quindi, ritornando alla nostra probabilità di velocità, essendo $E = \frac{m}{2}v^2$, possiamo sostituire:

$$p(E) = p(v) = Ae^{-\alpha m \frac{v^2}{2}}$$

Da queste otteniamo le seguenti espressioni:

$$\begin{aligned}\int_V A e^{-\alpha m \frac{v^2}{2}} 4\pi dv &= 1 \\ \int 4\pi N p(v) dv &= N \\ \int 4\pi N p(v) \frac{1}{2} m v^2 v^2 dv &= E_{\text{tot}} = \frac{3}{2} N K_B T\end{aligned}$$

Da questa otteniamo la funzione distribuzione di velocità di Maxwell:

$$dp(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi K_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2K_B T}} v^2 dv$$

Quando le velocità v sono grandi, domina il termine esponenziale (che tende ad abbassare la curva), mentre per velocità piccole domina il termine quadratico, che alza la curva.

Cicli termodinamici e secondo principio

3.1 Cicli termodinamici

Un ciclo termodinamico è definito come una serie di trasformazioni termodinamiche che riportano il sistema allo stato iniziale. Ci sono diversi tipi di cicli, ne studieremo due tipi caratteristici.

3.1.1 Ciclo di politropiche

Consideriamo un ciclo composto da quattro trasformazioni a due a due accoppiate, che siano politropiche, ovvero del tipo $pV^\alpha = \text{cost}$. Consideriamo le quattro trasformazioni singolarmente; distingueremo i due tipi di politropiche con diversi esponenti a e b . Le leggi che regolano le quattro trasformazioni, che passano per i quattro stati termodinamici A, B, C, D sono dunque:

$$\begin{aligned} p_A V_A^a &= p_B V_B^a \\ p_B V_B^b &= p_C V_C^b \\ p_C V_C^a &= p_D V_D^a \\ p_D V_D^b &= p_A V_A^b \end{aligned}$$

Moltiplichiamo tutte queste espressioni, ottenendo $V_A^a V_B^b V_C^a V_D^b = V_A^b V_B^a V_C^b V_D^a$; rimettendo le cose in ordine:

$$V_A^{(a-b)} V_C^{(a-b)} = V_B^{(a-b)} V_D^{(a-b)} \Rightarrow V_A V_C = V_B V_D$$

Ovvero il prodotto dei volumi opposti nel ciclo è uguale a due a due, così come resta uguale il fattore di compressione del ciclo, ovvero $\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_D}{V_C}$. Questa è una caratteristica di tutte le politropiche e dei cicli formati da quattro politropiche accoppiate.

Prima di procedere, vediamo l'espressione del calore specifico di una politropica generica. Data la legge $pV^k = \text{cost}$, quale sarà il rispettivo calore specifico c_k ? Ricordiamo che vale

$$c_k = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_k = \frac{dU}{dt} + \left(\frac{pdV}{dT} \right)_k$$

Valutiamo l'espressione di pdV per la politropica:

$$kpV^{k-1}dV + V^k dp = 0 \quad kpdV + Vdp = 0$$

Ora sfruttiamo questa espressione sostituendola nella legge del gas perfetto, opportunamente differenziata:

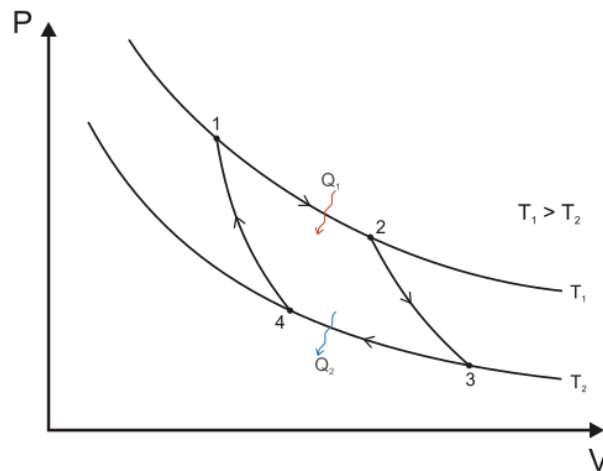
$$\begin{aligned} pV &= nRT \\ pdV + Vdp &= nRdT \\ pdV - kpdV &= nRdT \\ pdV &= \frac{nRdT}{1-k} \end{aligned}$$

Sostituendola nella formula per c_k otteniamo:

$$c_k = \frac{nc_V dT}{dT} + \frac{nRdT}{(1-k)dT} = nc_V + \frac{nR}{1-k}$$

3.1.2 Ciclo di Carnot

Il più famoso dei cicli termodinamici è il ciclo di Carnot, composto da due isoterme e due adiabatiche tutte reversibili. Nel piano (p, V) è rappresentato come nell'immagine seguente.



Le isoterme sono a temperatura T_1 e T_2 , con $T_1 > T_2$.

Calcoliamoci lavoro compiuto/subito e calore ceduto/assorbito per ogni trasformazione:

$$AB \quad L = nRT_1 \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = Q > 0$$

$$BC \quad Q = 0 \quad L = -\Delta U = -nc_V(T_2 - T_1) > 0$$

$$CD \quad L = nRT_2 \log\left(\frac{V_D}{V_C}\right) = Q < 0$$

$$DA \quad Q = 0 \quad L = -\Delta U = -nc_V(T_1 - T_2) < 0$$

Il lavoro totale compiuto dal ciclo sarà pari a:

$$L_{\text{tot}} = nRT_1 \log \frac{V_B}{V_A} + nRT_2 \log \frac{V_D}{V_C}$$

Sfruttando la caratteristica dei cicli di politropiche discussa poco sopra, abbiamo che $\frac{V_D}{V_C} = \frac{V_B}{V_A}$, quindi otteniamo che il lavoro totale del ciclo è pari a

$$L_{\text{tot}} = nR(T_1 - T_2) \log \frac{V_B}{V_A}$$

Per compiere questo lavoro, ovviamente, è stato ceduto al sistema del calore, che assorbe calore solo nella trasformazione AB . Quando si ha a che fare con un ciclo termodinamico è inutile parlare di lavoro compiuto, in quanto si deve cedere del calore al sistema per compierlo; allora un termine di confronto tra cicli è il **rendimento**, un numero adimensionale definito come:

$$\eta = \frac{L_{\text{tot}}}{Q_{\text{ass}}}$$

Questo valore è compreso $0 < \eta < 1$. Il ciclo di Carnot, in particolare, lavora tra due sorgenti, per essere più precisi, lavora con sole due sorgenti, ed è reversibile; per queste caratteristiche, è unico nel suo genere e presenta un rendimento altissimo. Infatti, in base a quanto calcolato prima, possiamo esprimere il rendimento come:

$$\eta = \frac{nR(T_1 - T_2) \log \frac{V_B}{V_A}}{nRT_1 \log \frac{V_B}{V_A}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Come vedremo col secondo principio, questo valore è il limite superiore per il rendimento di macchine termiche.

Discutiamo brevemente la validità del rendimento. Questo è definito bene per valori del lavoro positivi $L > 0$, dall'espressione vista poco fa abbiamo che

$$\eta = \frac{L_{\text{tot}}}{Q_{\text{ass}}} = \frac{|Q_{\text{ass}}| - |Q_{\text{ced}}|}{|Q_{\text{ass}}|} = 1 - \frac{|Q_{\text{ced}}|}{|Q_{\text{ass}}|}$$

Ora, sul calore assorbito c'è libertà assoluta, ma sul calore ceduto no. Infatti, se il lavoro è negativo, il rendimento non è ben definito, o meglio, ha poco senso una macchina termica a rendimento negativo. Per questo abbiamo due casi limite:

$$\begin{aligned} Q_{\text{ced}} = 0 & \quad \eta = 1 \\ Q_{\text{ced}} = Q_{\text{ass}} & \quad \eta = 0 \end{aligned}$$

Quindi otteniamo che $0 \leq \eta \leq 1$; come vedremo col secondo principio, non potremo però avere un rendimento esattamente uguale a 1.

3.2 Macchine termiche e frigoriferi

Abbiamo visto come ha poco senso parlare di rendimento per macchine termiche con lavoro totale negativo; tuttavia, esistono numerosi cicli termodinamici il cui lavoro totale è negativo. Normalmente basta prendere qualsiasi ciclo reversibile con lavoro positivo e invertirlo per ottenere un altro ciclo reversibile con lavoro in modulo uguale a quello di prima, ma negativo. In questi casi non parleremo più di macchine termiche, perché il ciclo non compie lavoro (bensì lo subisce), ma parleremo più propriamente di **macchine frigorifere** o **pompe di calore**. La differenza tra le

due, dal lato teorico, è ininfluyente, ma dal lato costruttivo no: infatti un frigorifero serve a raffreddare un ambiente, mentre una pompa di calore a riscaldarlo. Tuttavia, il loro funzionamento è identico.

Partiamo subito col dire che è errato affermare che un frigorifero è una macchina termica a lavoro negativo. Questo è vero, ma è una conseguenza: la caratteristica delle macchine frigorifere (o pompe di calore) è, infatti, quella di assorbire calore da una sorgente fredda per poi cederlo a una sorgente calda. Nel caso dei frigoriferi, si assorbe calore dall'interno della macchina cedendolo all'esterno, mentre le pompe di calore (come i condizionatori) assorbono calore dall'esterno (freddo) cedendolo all'interno (caldo). Per questi due tipi di macchine, il rendimento η risulterebbe sempre negativo per via del lavoro subito. Per questo si definisce il **coefficiente di prestazione**, meglio conosciuto come COP.

$$\text{COP}_{\text{frigo}} = \frac{|Q_{\text{ass}}|}{|L_{\text{tot}}|}$$

$$\text{COP}_{\text{pompa}} = \frac{|Q_{\text{ced}}|}{|L_{\text{tot}}|}$$

Poiché sappiamo che $|L| = |Q_{\text{ass}}| - |Q_{\text{ced}}|$ da cui $|Q_{\text{ced}}| = |Q_{\text{ass}}| + |L|$, abbiamo anche la relazione:

$$\text{COP}_{\text{pompa}} = \frac{|Q_{\text{ced}}|}{|L_{\text{tot}}|} = \frac{|Q_{\text{ass}}|}{|L_{\text{tot}}|} + 1 = \text{COP}_{\text{frigo}} + 1$$

3.2.1 Frigorifero di Carnot

Consideriamo ora il frigorifero di Carnot, ovvero il ciclo di Carnot invertito. Per questa macchina, il $\text{COP}_{\text{frigo}}$ ha un'espressione tipica:

$$\text{COP}_{\text{frigo}} = \frac{|Q_{\text{ass}}|}{|L_{\text{tot}}|} = \frac{|Q_{\text{ass}}|}{|Q_{\text{ass}}| - |Q_{\text{ced}}|} = \frac{1}{\frac{|Q_{\text{ass}}|}{|Q_{\text{ass}}|} - 1} = \frac{1}{\frac{|Q_f|}{|Q_c|} - 1} = \frac{1}{\frac{T_f}{T_c} - 1} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

3.3 Secondo principio della termodinamica

Il secondo principio della termodinamica è, cronologicamente, precedente al primo (infatti fu enunciato qualche decennio prima), e pone dei limiti alla costruzione di macchine termiche e frigoriferi, in particolare al rendimento o al coefficiente di prestazione. Esistono diversi enunciati, tutti facenti parte della letteratura scientifica, e tutti dimostrabilmente equivalenti, e sono tutti frutto dell'osservazione empirica e dei tentativi di costruire macchine termiche sempre più efficienti. I due enunciati classici più noti sono quelli di Clausius e lord Kelvin.

Assioma (Enunciato di lord Kelvin)

Non è possibile costruire una macchina termica il cui unico risultato sia quello di convertire interamente il calore ricevuto in lavoro.

Assioma (Enunciato di Clausius)

Non è possibile costruire una macchina termica il cui unico risultato sia quello di trasferire interamente calore da una sorgente fredda a una sorgente calda.

Facciamo delle osservazioni preliminari. Tutte le parole degli enunciati hanno importanza fondamentale; per esempio, nell'enunciato di Kelvin è fondamentale il passaggio "unico risultato": conosciamo una trasformazione che trasforma tutto il calore assorbito in lavoro, ed è la trasformazione isoterma, tuttavia questa ha come risultato quello di portare il sistema da uno stato A a uno stato B , e quindi non contraddice questo enunciato. Allo stesso modo, si possono costruire frigoriferi reversibili che trasferiscono calore da una sorgente fredda a una calda, ma deve essere fornito calore affinché ciò sia possibile, altrimenti la macchina non funzionerebbe (in natura il calore fluisce dai corpi più caldi a quelli più freddi).

Come detto, è dimostrabile l'equivalenza dei due postulati. Vediamo come, se neghiamo uno dei due, si nega di conseguenza l'altro.

Neghiamo l'enunciato di Kelvin: è quindi possibile una macchina che converta tutto il calore assorbito in lavoro, ovvero una macchina il cui rendimento è $\eta = 1$. Prendiamo allora una macchina che assorba calore da una sorgente fredda e lo converta interamente in lavoro; questo lavoro, poi, viene fornito a un'altra macchina, che cede calore a una sorgente più calda. L'unione delle due macchine è una macchina termica il cui unico risultato è quello di trasferire calore da una sorgente fredda a una calda, ovvero abbiamo appena negato il postulato di Clausius.

Procediamo in senso opposto. Neghiamo Clausius, ovvero affermiamo che sia possibile trasferire calore da una sorgente fredda a una calda senza altri costi o risultati. Prendiamo allora una macchina che compia questo ciclo, assorbendo una determinata quantità di calore da una sorgente fredda e cedendola a quella calda. Affiancata a questa macchina, c'è una macchina termica che assorbe calore dalla sorgente calda, ne cede una quantità alla sorgente fredda e compie lavoro. Se facciamo in modo che la quantità di calore ceduta dalla seconda macchina sia uguale a quella assorbita dalla prima, l'unione delle due macchine è una macchina termica che assorbe e cede calore dalla stessa sorgente fredda (che quindi non entra più in gioco) e trasforma tutto il calore assorbito dalla sorgente calda in lavoro, negando Kelvin.

Infine, possiamo vedere come i due enunciati pongano limiti alle caratteristiche delle macchine termiche. Consideriamo il postulato di Kelvin: il suo enunciato limita il rendimento di una macchina. Infatti non sarà mai possibile convertire tutto il calore assorbito in lavoro, ovvero $\eta \neq 1$. Per questo motivo, il *range* del rendimento diventa $0 \leq \eta < 1$. Ovviamente è sempre possibile creare una macchina termica a rendimento nullo, ovvero che trasporti calore da una sorgente calda a una fredda, ma sarebbe la macchina termica più inutile del mondo.

Soffermiamoci invece sull'enunciato di Clausius, poiché non è possibile che il lavoro si trasporti da una sorgente fredda a una calda interamente, non potremo mai costruire un frigorifero che necessita di lavoro per funzionare. In termini di COP, se non è possibile che il lavoro subito dalla macchina sia $|L| = 0$, allora non potremo mai avere un $\text{COP} = \infty$. Ovviamente è sempre possibile avere un COP nullo (o pari a 1 per la pompa di calore), ma sarebbe il frigorifero più inutile del mondo, perché subisce lavoro trasformandolo tutto in calore ceduto alla sorgente più calda, senza assorbitirne da quella fredda.

3.4 Teorema di Carnot

Il **teorema di Carnot** è molto semplice, e ne abbiamo già parlato discutendo il rispettivo ciclo.

3.4.1 Teorema

Il ciclo di Carnot è la macchina col più alto rendimento possibile tra le macchine che lavorano tra due sorgenti.

Ovviamente, è più alto del rendimento sia di macchina reversibili che irreversibili, che lavorano tra due sorgenti. Ricordiamo anche che il ciclo di Carnot non lavora tra due sorgenti, ma solo con quelle due sorgenti.

Dimostrazione

Consideriamo una macchina di Carnot e una macchina generica, che assorbono lo stesso calore da una stessa sorgente calda. Neghiamo la tesi del teorema, ovvero che è possibile che la macchina generica abbia un rendimento più alto di quello di Carnot. Affianchiamo le due macchine e invertiamo la macchina di Carnot: questa cederà alla sorgente calda la stessa quantità di calore che assorbe la macchina generica. In totale, la macchina che si ottiene unendo la macchina generica con quella di Carnot non fa altro che assorbire calore da una sorgente fredda e trasformarlo tutto in lavoro, negando il secondo principio della termodinamica. Da qui la tesi.

3.4.2 Definizione di temperatura dal ciclo di Carnot

A partire dal rendimento di Carnot è possibile definire la scala di temperatura Kelvin. Infatti, sappiamo che il rendimento di una generica macchina deve essere minore di quello di Carnot, ovvero:

$$\eta = 1 + \frac{|Q_{\text{ced}}|}{|Q_{\text{ass}}|} < 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Da questa otteniamo che $\frac{|Q_f|}{|Q_c|} < -\frac{T_f}{T_c}$. ovvero:

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

Da questa possiamo definire la temperatura di un corpo come:

$$T^* = \frac{Q^*}{Q_0} T_0$$

Dove, ovviamente, i calori e le temperature sono considerati in un ciclo di Carnot.

3.5 Integrale di Clausius e definizione di entropia

Ricordiamo quanto detto nel precedente modulo sul ciclo di Carnot; per un ciclo a due temperature, vale:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

Nel caso in cui il ciclo sia unione di due cicli di Carnot, l'espressione viene leggermente modificata (infatti una parte di isoterma viene percorsa sia in un verso che nell'altro, annullandosi) diventando:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q'_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} \leq 0$$

Dove con Q'_2 intendiamo il calore che entra effettivamente in gioco dalla sorgente 2, a cui è tolto il calore assorbito e ceduto dal ciclo. Questa formula generalizza il caso di un ciclo a due sorgenti. In generale potremo dunque dire che:

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

Per un numero finito di sorgenti di calore. Se abbiamo infinite sorgenti, ovvero si ha a che fare con un ciclo reale, si può dividere il ciclo in infiniti cicli di Carnot che lo compongono, e la formula diventa un integrale su tutto il ciclo, ovvero:

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

Questo è anche chiamato **integrale di Clausius**. Vale inoltre che $\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$ solo per una macchina reversibile. In questo caso, dall'analisi matematica sappiamo che deve esistere una funzione di stato, un potenziale, che descriva il fenomeno. La funzione esiste ed è nota come **entropia** e si indica con S :

$$\int_A^B \frac{\delta q}{T} = S(B) - S(A) = \Delta S$$

L'ipotesi che la trasformazione sia reversibile è fondamentale: se non lo fosse, non avrebbe senso l'integrale lungo tutta la trasformazione. Consideriamo infatti un ciclo composto da due trasformazioni: una trasformazione BA reversibile e una AB irreversibile. Dall'integrale di Clausius abbiamo che:

$$\begin{aligned} \oint \frac{\delta Q}{T} &\leq 0 \\ \int_{A \text{ irr}}^B \frac{\delta Q}{T} + \int_{B \text{ rev}}^A \frac{\delta Q}{T} &\leq 0 \\ \int_{A \text{ rev}}^B \frac{\delta Q}{T} &\geq \int_{A \text{ irr}}^B \frac{\delta Q}{T} \\ \Delta_{\text{rev}} S_{AB} &\geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \end{aligned}$$

Questo è sempre vero. Se consideriamo il caso di una trasformazione adiabatica, dove $\delta Q = 0$, l'integrale di Clausius sarà nullo; se la trasformazione è reversibile, la variazione di entropia è nulla, altrimenti sarà positiva. Poiché l'universo è ciò di più adiabatico che esista, ne concludiamo che l'entropia dell'universo può solo aumentare o, al massimo, per trasformazioni reversibili, restare costante.

3.5.1 Definizione di entropia per il gas perfetto

◇ **Definizione** Si definisce la funzione di stato termodinamico **entropia** come:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Questo è concorde con quanto detto finora. Vediamo adesso di darle un'espressione che metta in relazione le coordinate termodinamiche di un sistema. Per il gas perfetto, per esempio, c'è una formulazione esplicita dell'entropia. Infatti, considerata una trasformazione reversibile:

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + \delta L}{T} = \frac{nc_V dT}{T} + \frac{pdV}{dT} = nc_V \frac{dT}{T} + nR \frac{nRT dV}{TV} = nc_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Vale allora, per una trasformazione reversibile AB :

$$\Delta S_{AB} = S_B - S_A = \int_A^B nc_V \frac{dT}{T} + \int_A^B nR \frac{dV}{V} = nc_V \log \frac{T_B}{T_A} + nR \log V_B V_A$$

che è sempre vera per trasformazioni reversibili. Ovviamente, le trasformazioni note hanno espressioni proprie. Infatti, con un po' di conti, valgono le seguenti relazioni, per trasformazioni reversibili.

$$\text{isoterma } \Delta S_{AB} = nR \log \frac{V_B}{V_A}$$

$$\text{isocora } \Delta S_{AB} = nc_V \log \frac{T_B}{T_A}$$

$$\text{isobara } \Delta S_{AB} = nc_p \log \frac{T_B}{T_A}$$

$$\text{adiabatica } \Delta S_{AB} = 0$$

Una piccola precisazione: nel caso di un'adiabatica irreversibile, l'entropia dell'ambiente continua a essere nulla, mentre l'entropia del gas aumenterà, rendendo di fatto positiva la variazione di entropia dell'universo.

Oltre al piano (p, V) , si possono rappresentare le trasformazioni anche nel cosiddetto **diagramma entropico**, ovvero un piano (T, S) . In particolare, in questo piano, avremo che:

- le isoterme reversibili saranno dei tratti di retta orizzontale;
- le adiabatiche reversibili saranno dei tratti di retta verticale;
- le isobare reversibili saranno dei tratti di esponenziale a bassa pendenza;
- le isocore reversibili saranno dei tratti di esponenziale a pendenza leggermente più alta delle isobare.

Per quanto riguarda le adiabatiche e le isoterme, è immediato che abbiano quella rappresentazione. Per le isobare e le isocore, invece, si può dimostrare. Partiamo dall'isobara, vale:

$$\begin{aligned} \left. \frac{dQ}{dT} \right|_p &= T \left. \frac{dS}{dT} \right|_p = c_p \\ \left. \frac{dS}{dT} \right|_p &= \frac{T}{c_p} \\ \frac{dT}{T} &= \frac{dS}{c_p} \\ \log \frac{T}{T_0} &= \frac{\Delta S}{c_p} \\ T &= T_0 \cdot e^{\frac{\Delta S}{c_p}} \end{aligned}$$

Per l'isocora si può fare un ragionamento analogo:

$$\begin{aligned} \left. \frac{dQ}{dT} \right|_V &= T \left. \frac{dS}{dT} \right|_V = c_V \\ \left. \frac{dS}{dT} \right|_V &= \frac{T}{c_V} \\ \frac{dT}{T} &= \frac{dS}{c_V} \\ \log \frac{T}{T_0} &= \frac{\Delta S}{c_V} \\ T &= T_0 \cdot e^{\frac{\Delta S}{c_V}} \end{aligned}$$

Poiché risulta essere $c_p > c_V$ e questi compaiono al denominatore dell'esponente, ne risulta che la pendenza dell'isobara è più bassa di quella dell'isocora.

3.6 Equazione di Clausius-Clapeyron

Ricordate le transizioni di fase? Nel piano (p, T) era possibile rappresentarle, ottenendo un andamento simile (che varia da sostanza a sostanza) a quello nell'immagine seguente.

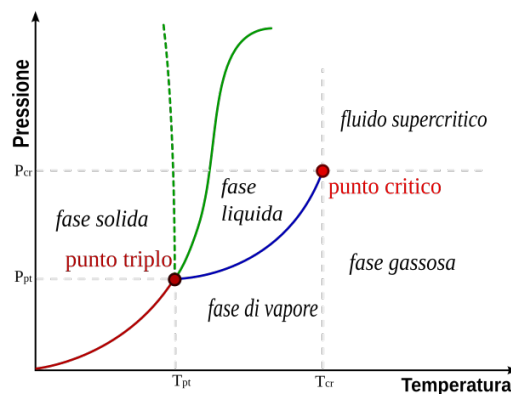


Fig. 3.1: In blu il tratto di curva che vogliamo integrare

L'equazione di Clausius-Clapeyron descrive la variazione di pressione in funzione della temperatura durante una transizione di fase, ovvero è una funzione $p(T)$ il cui

grafico è la curva di coesistenza che si può vedere nel piano. Per poterla ricavare, consideriamo il ciclo nel piano (p, V) .

Quando $dp \rightarrow 0$, il ciclo tende a un ciclo di Carnot (in approssimazione). Definito il calore durante la transizione come $Q = M\lambda$, possiamo sfruttare il rendimento del ciclo:

$$\begin{aligned}\frac{L}{Q_{\text{ass}}} &= \eta = 1 - \frac{T_f}{T_c} \\ \frac{dp\Delta V}{M\lambda} &= 1 - \frac{T - dT}{T} \\ \frac{dp(V_g - V_l)}{M\lambda_{\text{evap}}} &= \frac{dT}{T}\end{aligned}$$

dove V_g e V_l sono i volumi saturi allo stato gassoso e liquido, perché abbiamo considerato la transizione liquido-gas. Dall'ultima espressione ricaviamo direttamente l'equazione di Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{M\lambda_{\text{evap}}}{T(V_g - V_l)}$$

Possiamo anche integrarla per ottenere una funzione esplicita di p , indicata con $\bar{M} = \frac{M}{n}$ la massa molare della sostanza. Se consideriamo il fatto che $V_g \gg V_l$, possiamo approssimare $(V_g - V_l) \approx V_g$ e sostituire al posto di V_g la sua espressione secondo la legge di stato dei gas, ottenendo:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{M\lambda_{\text{evap}}}{T \cdot V_g} = \frac{\bar{M}\lambda_{\text{evap}}p}{RT^2}$$

Integrando:

$$\begin{aligned}\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} &= \int_{T_0}^T \frac{\bar{M}\lambda_{\text{evap}}}{R} \frac{dT}{T^2} \\ \log \frac{p}{p_0} &= -\frac{\bar{M}\lambda_{\text{evap}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \\ p &= p_0 \cdot e^{-\frac{\bar{M}\lambda_{\text{evap}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}\end{aligned}$$

Questa formula vale per il passaggio liquido-gas con due approssimazioni: la sostanza è approssimata a un gas perfetto e abbiamo considerato $V_g \gg V_l$.

3.7 Macrostat, microstat, entropia in funzione dei microstat

Abbiamo visto la generica espressione dell'entropia per un gas perfetto:

$$\Delta S = nc_v \log \frac{T_2}{T_1} + nR \log \frac{V_2}{V_1}$$

Consideriamo adesso il caso particolare dell'espansione libera, la stessa trasformazione della seconda esperienza di Joule. Questa è un'adiabatica, perché non vi sono scambi di calore, isoterma, perché la temperatura resta costante, irreversibile. Poiché è isoterma, l'espressione dell'entropia del gas è:

$$\Delta S_{\text{gas}} = nR \log \frac{V_2}{V_1} > 0$$

Poiché, inoltre, è adiabatica, l'entropia dell'ambiente non varia, quindi questa variazione di entropia coincide con quella di tutto l'universo, che aumenta in quanto trasformazione irreversibile. L'unico risultato della trasformazione è stato un ampliamento di volume del gas. Possiamo quindi dire che esiste una relazione tra il "disordine" di un sistema e la corrispondente entropia? Vediamolo proprio considerando questa trasformazione.

◇ **Definizione** Si definisce **macrostat** una qualunque descrizione macroscopica del sistema. Per esempio, per un sistema di N particelle, se queste si trovano in due compartimenti divisi il macrostat potrebbe essere ci sono k particelle a sinistra e $N - k$ particelle a destra.

◇ **Definizione** Si definisce **microstat** una qualunque descrizione microscopica del sistema. Nel caso precedente, ovvero di un sistema con N particelle, nella descrizione del microstat non si tiene conto di quante particelle in totale ci sono in un comparto o in un altro, ma si tiene conto della posizione di ogni singola particella. Le combinazioni possibili, ovvero i possibili microstat, saranno quindi:

$$w = \binom{N}{k} = \frac{N!}{k!(N-k)!}$$

Per un sistema binario, la somma dei macrostat corrisponde col prodotto, ovvero $w(1+2) = w(1) \cdot w(2)$.

Il massimo dei microstat è quando $k = \frac{N}{2}$.

Vediamo ora come possiamo esprimere l'entropia in funzione dei microstat. Consideriamo sempre il gas perfetto come modello fisico: in questo caso l'entropia è una funzione di stato estensiva (che dipende dal volume del gas) e vale, per un sistema binario, $S(1+2) = S(1) + S(2)$. Da questa relazione ricaviamo che l'entropia di due macrostat:

$$S(w_1 \cdot w_2) = S(w_1) + S(w_2)$$

Questo costituisce un vincolo che la nostra funzione S dovrà quindi rispettare, un vincolo del tipo $f(x_1 \cdot x_2) = f(x_1) + f(x_2) \forall x_1, x_2$. Considerato un $\varepsilon > 0$ piccolo a piacere, possiamo chiamare $x_2 = 1 + \varepsilon$, e la nostra condizione diventa:

$$f(x + \varepsilon x) = f(x) + f(1 + \varepsilon)$$

Data questa, sviluppiamo la nostra f in Taylor:

$$f(x) = \varepsilon x f'(x) = f(x) + f(1) + \varepsilon f'(1)$$

Poiché risulta $f(1)$ a piacere, possiamo porla nulla $f(1) = 0$. L'espressione diventa così:

$$\varepsilon x f'(x) = \varepsilon f'(1) \quad \text{con } f(1) = 0$$

Ne risulta che la funzione cercata è di carattere logaritmico, ovvero $S(w) = c \log(w)$. Cerchiamo ora la costante per il gas perfetto. Consideriamo sempre il caso

dell'espansione libera, un caso particolare dove il volume raddoppia, ad esempio. Abbiamo che la variazione di entropia è pari a $\Delta S = nR \log 2$. Questa possiamo anche scriverla in funzione dei microstati:

$$\Delta S = c \log \left(\frac{w_f}{w_i} \right) = c \log \left(\frac{\frac{N!}{\left(\left(\frac{N}{2}\right)!\right)^2}}{1} \right)$$

Possiamo approssimare $\log N! \approx N \log(N) - N$, quindi riscrivendo l'espressione precedente:

$$c \left[N \log N - N - 2 \left(\frac{N}{2} \log \frac{N}{2} - \frac{N}{2} \right) \right] = \\ c(N \log N - N - N \log N + N \log 2 + N) = cN \log 2 = \Delta S$$

Uguagliando i risultati:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta S = nR \log 2 \\ \Delta S = nc \log 2 \end{array} \right\} nR = cN \Rightarrow c = K_B$$

Da cui otteniamo l'espressione dell'entropia in funzione dei microstati:

$$S = K_B \log(w)$$

3.8 Funzioni termodinamiche e relazioni di Maxwell

Nell'ultimo modulo del corso parleremo di funzioni termodinamiche, ricavando poi le rispettive relazioni di Maxwell. Iniziamo la trattazione con le funzioni finora trovate, che sono U l'energia interna e S l'entropia. Abbiamo anche trovato che, per una trasformazione spontanea, come l'espansione libera, vale $\Delta U \geq 0$ $\Delta S \geq 0$.

Inoltre, possiamo benissimo esprimere l'energia interna come funzione del volume e dell'entropia, ovvero:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV$$

Dal primo principio sappiamo anche che $dU = \delta Q - \delta L = T dS - p dV$; uguagliando i due differenziali otteniamo che:

$$\begin{array}{l} T = \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_V \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_S \\ -p = \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_S \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = -\frac{\partial p}{\partial S} \Big|_V \end{array}$$

Ne otteniamo quindi la **prima relazione di Maxwell**:

$$\frac{\partial T}{\partial V} \Big|_S = -\frac{\partial p}{\partial S} \Big|_V$$

◇ **Definizione** Si definisce la funzione di stato **entalpia** e si indica con H la funzione:

$$U + pV$$

Differenziamola come fatto per l'energia interna:

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Sostituendo il differenziale dell'energia in questa:

$$dH = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp$$

Se quindi consideriamo una trasformazione a $p = \text{cost}$, otteniamo che $dH = TdS = \delta Q$, ovvero l'entalpia descrive appieno la trasformazione a pressione costante. È per questo che piace molto ai chimici, in quanto la gran parte delle reazioni chimiche si svolge a pressione stabile. Dal differenziale trovato ricaviamo che l'entalpia può essere scritta come funzione dell'entropia e della pressione:

$$dH = TdS + Vdp \Leftrightarrow dH = \frac{\partial H}{\partial S}dS + \frac{\partial H}{\partial p}dp$$

Da queste ricaviamo che:

$$\begin{aligned} T &= \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_p & \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} &= \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S \\ V &= \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_S & \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} &= \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_p \end{aligned}$$

Da cui otteniamo la **seconda relazione di Maxwell**:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_p$$

◇ **Definizione** Si definisce la funzione di stato termodinamico **energia libera di Helmotz** e si indica con F la funzione:

$$F = U - TS$$

Procediamo come fatto finora, differenziando:

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT = \\ &= TdS - pdV - TdS - SdT = \\ &= -pdV - SdT \end{aligned}$$

Ne concludiamo che l'energia libera di Helmotz può essere funzione del volume e della temperatura:

$$dF = \frac{\partial F}{\partial V}dV + \frac{\partial F}{\partial T}dT \Leftrightarrow dF = -pdV - SdT$$

Da queste ricaviamo che:

$$\begin{aligned} -p &= \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T & \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} &= -\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \\ -S &= \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V & \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} &= -\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \end{aligned}$$

Da cui otteniamo la **terza relazione di Maxwell**:

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T$$

Vediamo adesso la variazione dell'energia libera in una trasformazione spontanea; abbiamo che $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ supposta $T = \text{cost}$; questo corrisponde a $\Delta F = Q - L - T\Delta S = Q - T\Delta S$, supposto sia anche $V = \text{cost}$. Da questa ne ricaviamo che:

$$T\Delta S = Q - \Delta F \geq \frac{Q}{T}T$$

Ovvero, se il sistema è a temperatura e volume costanti (e non è isolato), la trasformazione spontanea tende all'equilibrio che minimizza l'energia libera di Helmholtz. Nel caso non sia il volume costante, avremo $\Delta F = Q - L - T\Delta S$, cioè:

$$T\Delta S = Q - L - \Delta F \geq \frac{Q}{T}T$$

Ovvero il lavoro che compie il sistema non è qualsiasi, ma deve essere tale che $L \leq -\Delta F$, resta vincolato da F .

◇ **Definizione** Si definisce la funzione di stato termodinamico **energia libera di Gibbs** e si indica con G la funzione:

$$G = H - TS$$

Procediamo come ormai siamo abituati, differenziando:

$$\begin{aligned} G &= U + pV - TS \\ dG &= dU + p dV + V dp - T dS - S dT \\ dG &= T dS - p dV + p dV + V dp - T dS - S dT \\ dG &= V dp - S dT \end{aligned}$$

L'energia libera di Gibbs può essere allora funzione della pressione e della temperatura:

$$dG = V dp - S dT \Leftrightarrow dG = \frac{\partial G}{\partial p} dp + \frac{\partial G}{\partial T} dT$$

Procedendo come prima:

$$\begin{aligned} V &= \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T & \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} &= \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \\ -S &= \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p & \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} &= - \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T \end{aligned}$$

Da cui otteniamo la **quarta relazione di Maxwell**:

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = - \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T$$

Riassumendo, possiamo finalmente scrivere le quattro relazioni di Maxwell in lista:

$$\begin{cases} \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = - \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V \\ \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_p \\ \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \\ \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = - \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T \end{cases}$$

Vediamo adesso cosa descrive la funzione G ; consideriamo $T = \text{cost}$, abbiamo:

$$\Delta G = Q - p\Delta V + p\Delta V - T\Delta S = Q - T\Delta S$$

$$T\Delta S = Q - \Delta G \geq \frac{Q}{T}T$$

$$\Delta G \leq 0$$

Ovvero, vale come l'energia libera di Helmholtz, solo che in questo caso a essere costanti sono temperatura e pressione. È per questo motivo che la funzione G è molto utile a descrivere i passaggi di stato, che sono appunto trasformazioni a temperatura e pressioni costanti. Infatti, possiamo usarla per ricavare l'equazione di Clausius-Clapeyron.

3.8.1 Equazione di Clausius-Clapeyron con l'energia libera di Gibbs

Consideriamo sempre la trasformazione liquido-gas. Il numero di moli della miscela sarà pari a $n = n_l + n_v$, ovvero alle moli di liquido più le moli di vapore. Chiamiamo frazione molare $f = \frac{n_v}{n}$; l'energia libera di Gibbs della miscela sarà, ovviamente, la somma delle energie del liquido e del vapore; definita con \bar{G} l'energia libera di Gibbs per unità di mole, abbiamo:

$$G = G_l + G_v = n_l\bar{G}_l + n_v\bar{G}_v = nf\bar{G}_v + n(1-f)\bar{G}_l$$

Dobbiamo imporre che sia $dG = 0$.

$$0 = dG = \frac{\partial G}{\partial p} dp + \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial f} df$$

Poiché durante i passaggi di stati pressione e temperatura sono costanti, ne ricaviamo che $\frac{\partial G}{\partial f} = 0$, ovvero:

$$n\bar{G}_v - n\bar{G}_l = \bar{G}_v = \bar{G}_l$$

La funzione $G(T)$ sarà quindi continua, e varranno:

$$d\bar{G}_v = V_v dp - S_v dT$$

$$d\bar{G}_l = V_l dp - S_l dT$$

Mettendo in ordine, ovvero $d\bar{G}_v = d\bar{G}_l$, otteniamo:

$$(V_v - V_l)dp - (S_v - S_l)dT = 0$$

Da cui ricaviamo l'equazione di Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_v - S_l}{V_v - V_l} = \frac{\lambda}{T} \frac{1}{V_v - V_l}$$

Crediti

Fonti dei testi

- https://it.wikibooks.org/w/index.php?title=Termodinamica_classica/Introduzione_al_corso&oldid=451729
- https://it.wikibooks.org/w/index.php?title=Termodinamica_classica/Sistemi_termodinamici_e_trasformazioni_reversibili_o_quasi_statiche&oldid=451731
- https://it.wikibooks.org/w/index.php?title=Termodinamica_classica/Equazioni_di_stato_di_sistemi_termodinamici&oldid=451784
- https://it.wikibooks.org/w/index.php?title=Termodinamica_classica/Definizione_operativa_di_temperatura&oldid=451788
- https://it.wikibooks.org/w/index.php?title=Termodinamica_classica/Leggi_dei_gas_e_equazione_di_stato_dei_gas_perfetti&oldid=451682
- https://it.wikibooks.org/w/index.php?title=Termodinamica_classica/Lavoro_termodinamico&oldid=451789
- https://it.wikibooks.org/w/index.php?title=Termodinamica_classica/Prima_esperienza_di_Joule_e_primo_principio_della_termodinamica&oldid=451840
- https://it.wikibooks.org/w/index.php?title=Termodinamica_classica/Seconda_esperienza_di_Joule&oldid=451841
- https://it.wikibooks.org/w/index.php?title=Termodinamica_classica/Processi_di_trasporto&oldid=451842
- https://it.wikibooks.org/w/index.php?title=Termodinamica_classica/Legge_di_Fourier&oldid=451843
- https://it.wikibooks.org/w/index.php?title=Termodinamica_classica/Trasformazione_adiabatica&oldid=452108
- https://it.wikibooks.org/w/index.php?title=Termodinamica_classica/Transizioni_e_diagrammi_di_fase&oldid=452109
- https://it.wikibooks.org/w/index.php?title=Termodinamica_classica/Termometro_a_gas&oldid=452110
- https://it.wikibooks.org/w/index.php?title=Termodinamica_classica/Legge_di_Van_der_Waals&oldid=452112
- https://it.wikibooks.org/w/index.php?title=Termodinamica_classica/Studio_microscopico_dell'energia_interna&oldid=452114
- https://it.wikibooks.org/w/index.php?title=Termodinamica_classica/Distribuzione_di_Maxwell&oldid=452116
- https://it.wikibooks.org/w/index.php?title=Termodinamica_classica/Cicli_termodinamici&oldid=452118
- https://it.wikibooks.org/w/index.php?title=Termodinamica_classica/Macchine_termiche_e_frigoriferi&oldid=452123

- https://it.wikibooks.org/w/index.php?title=Termodinamica_classica/Secondo_principio_della_termodinamica&oldid=452126
- https://it.wikibooks.org/w/index.php?title=Termodinamica_classica/Teorema_di_Carnot&oldid=452127
- https://it.wikibooks.org/w/index.php?title=Termodinamica_classica/Integrale_di_Clausius_e_definizione_di_entropia&oldid=452128
- https://it.wikibooks.org/w/index.php?title=Termodinamica_classica/Equazione_di_Clausius-Clapeyron&oldid=452129
- https://it.wikibooks.org/w/index.php?title=Termodinamica_classica/Macrostatii,_microstatii,_entropia_in_funzione_dei_microstatii&oldid=452130
- https://it.wikibooks.org/w/index.php?title=Termodinamica_classica/Funzioni_termodinamiche_e_relazioni_di_Maxwell&oldid=452132

Fonti delle immagini

- pag. 20: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:P-V-T_Diagram_\(Water\).it.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:P-V-T_Diagram_(Water).it.svg)
- pag. 21: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diagramma_di_fase_acqua_2.svg
- pag. 24: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:VanderWaals_liquefazione_CO2.jpg
- pag. 27: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cvt.png>
- pag. 32: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carnot_cycle_p-V_diagram.svg
- pag. 39 <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Phase-diag2-it.svg>