

Termodinamica Facile

Leonardo Coscia*, Gianfranco Zirilli†

8 febbraio 2023

Sommario

Affronteremo lo studio della termodinamica a partire dalle osservazioni sperimentali e definendo le grandezze necessarie a descrivere sistemi macroscopici complessi. Basandoci sui risultati sperimentali arriveremo ad enunciare i principi della termodinamica e costruiremo grandezze più astratte come energia ed entropia che utilizzeremo per uno studio più approfondito dei sistemi termodinamici: introducendo strumenti matematici più raffinati come differenziali, derivate parziali e trasformate di Legendre riusciremo a sfruttare queste grandezze per spingerci oltre le evidenze sperimentali. Infine applicheremo i principi base della fisica statistica per trattare la teoria cinetica dei gas e ricondurre le grandezze macroscopiche studiate alla fisica microscopica.

*leonardo.coscia@sns.it

†giovanni.zirilli@sns.it

INDICE	2
--------	---

Indice

1	Introduzione	5
2	Stati termodinamici e trasformazioni	6
2.1	Variabili termodinamiche ed equazioni di stato	6
2.2	Equilibrio termodinamico e trasformazioni quasi-statiche . . .	8
2.3	Esempio: gas perfetti	9
3	Energia interna	13
3.1	Primo principio della termodinamica	14
3.2	Differenziali esatti e inesatti	16
3.3	Forma differenziale del primo principio	18
3.4	Energia interna dei gas perfetti	22
3.5	Calori specifici	24
3.6	Trasformazioni note per i gas perfetti	28
3.7	Ciclo di Carnot	35
4	Macchine termiche	37
4.1	Secondo principio della termodinamica	38
4.2	Macchine reversibili e irreversibili	41

INDICE	3
5 Entropia	43
5.1 Disuguaglianza di Clausius	43
5.2 Verso l'entropia	46
5.3 Proprietà dell'entropia	47
5.4 Alcune prime conseguenze	49
6 Variabili naturali	51
6.1 Trasformata di Legendre	53
7 Potenziali termodinamici	55
7.1 Entalpia	56
7.2 Energia libera di Helmholtz	56
7.3 Energia di Gibbs	56
7.4 Principio di massima entropia e minima energia	57
7.5 Principio di massimo lavoro	60
8 Terzo principio della termodinamica	64
9 Un'altra formulazione della Termodinamica	65
10 Teoria cinetica dei gas	65
10.1 Modello	67

INDICE	4
10.2 Pressione	69
10.3 Più specie di gas	71
10.4 Collegamento con la temperatura	72
10.5 Gas Perfetti	72
10.6 Gas reali	75
11 Esercizi	78

1 Introduzione

La termodinamica nasce durante la rivoluzione industriale con scopi precisi: trasformare il calore in lavoro utile. Il motivo è che il secondo, a differenza del primo, sapevamo ottenerlo solo da fonti naturali al di fuori del nostro controllo (vento, fiumi, ecc...) o attraverso lo sfruttamento di uomini e animali. In ogni caso il lavoro utile ottenibile era poco, inefficiente e scostante. Proprio a questa origine dobbiamo l'immagine comune che si ha della termodinamica: lo studio dei gas, della loro pressione, e della loro temperatura; infatti il primo metodo efficace che abbiamo trovato per ottenere lavoro dal calore è stato sfruttare il vapore acqueo pressurizzato. La termodinamica però si occupa di molto di più di questo.

La termodinamica si occupa della descrizione di sistemi a livello macroscopico. Siano questi sistemi bombole di gas, blocchi di ghisa, reazioni chimiche o il caffè della Peppina, la termodinamica è in grado di studiarli e prevederne l'evoluzione prescindendo dalle interazioni estremamente complesse che avvengono a livello microscopico. Come fa questo? Con leggi che legano le grandezze macroscopiche facilmente misurabili di questi sistemi, ovvero prendendo una media del comportamento delle particelle e fidandosi che le cose si comportino sempre allo stesso modo¹.

Certamente però ci deve essere un inganno: come possiamo descrivere con solo temperatura, pressione e volume un sistema di 10^{23} particelle ognuna con la propria massa, carica, velocità e posizione che interagiscono tra loro nei modi più complessi? Non possiamo, o meglio, non interamente. Ma questo in realtà è vero per qualsiasi modello fisico che conoscete: quando la massetta oscilla attaccata alla molla, come se la passa l'atomo di ferro numero N in posizione \vec{r} a tre quarti del terzo periodo? Non lo sappiamo, ma non ci interessa. Lo stesso accade in termodinamica: non sappiamo tutto del sistema, ma sappiamo quello che ci interessa sapere a livello macroscopico.

¹Questa è una banalizzazione della realtà della termodinamica: le cose in media si comportano come ci aspettiamo per motivi statistici. In un approccio più formale la termodinamica può essere ricavata dalla meccanica statistica e dalla fisica microscopica che è dietro ai fenomeni che andremo a studiare. Noi scegliamo di presentare la via originale della termodinamica, ovvero quella che nasce dalla fisica sperimentale.

Chiaramente, infine, come per ogni modello fisico avremo delle limitazioni, fenomeni che non potremo descrivere o che descriveremmo in modo errato, se non fossimo attenti a confrontarci con la realtà sperimentale. Questo perché un modello è per definizione una semplificazione, semplificazione che viene fatta sulla base di assunzioni che in alcuni casi, che sono più estremali quanto più è buono il modello, non sono più valide.

2 Stati termodinamici e trasformazioni

Avendo già detto che ci risulterà impossibile descrivere un dato sistema in modo completo, ovvero attraverso la posizione e la velocità di tutte le particelle, vogliamo ora definire delle grandezze macroscopiche che diano una descrizione soddisfacente del sistema. In questa sezione andremo a determinare come scegliere tali variabili e in quali condizioni sarà possibile utilizzarle per la descrizione del sistema che vogliamo modellizzare.

2.1 Variabili termodinamiche ed equazioni di stato

Cosa dobbiamo richiedere alla nostra descrizione del sistema? Non solo in termodinamica, ma nella fisica in generale, vogliamo che il nostro modello:

- si basi su grandezze che ci permettano di descrivere i fenomeni che osserviamo sperimentalmente: se notiamo che dare un colpo alla palla da biliardo la fa muovere, allora ci dovremo dotare di coordinate cartesiane per descrivere la posizione e il movimento;
- garantisca che le grandezze che usiamo possano essere misurate: non ha senso inserire nel modello che usiamo per descrivere una nuvola di cloro gassoso la variabile gusto, perché non abbiamo modo di misurarlo,
- riesca a descrivere in modo univoco il sistema, per cui non potremo avere due stati che siano macroscopicamente diversi descritti dagli stessi valori delle variabili o uno stesso stato descritto da più valori delle variabili.

Le grandezze che scegliamo, e che chiameremo *variabili di stato*, dipenderanno quindi dal sistema studiato e da ciò che vogliamo sapere del sistema. Per esempio un gas in assenza di gravità sottopone le pareti del recipiente che lo contiene alla stessa pressione in ogni direzione, mentre un cubo di metallo può essere soggetto a pressioni diverse per ogni faccia, perciò potremmo decidere di introdurre sei variabili pressione diverse, oppure potremmo scegliere di eliminare totalmente la pressione dal nostro modello, in quanto se il materiale è abbastanza rigido la pressione esterna non ha effetti rilevanti.

In più potremmo scoprire fenomeni relativi al sistema che le nostre variabili non sono in grado di descrivere, e quindi dovremo aggiungere le grandezze necessarie nel momento in cui vogliamo studiare anche questi fenomeni. Potremmo per esempio, osservando il nostro punto materiale più da vicino, scoprire che esso non è affatto puntiforme e che la sua rotazione influenza il suo moto in maniera non trascurabile: dovremo quindi introdurre altre coordinate relative all'orientazione del corpo per descriverne il moto.

Tutto questo per dire che dipende: dipende da cosa vogliamo sapere, dipende da cosa possiamo misurare, dipende da cosa abbiamo scoperto e da cosa non abbiamo scoperto. In generale i sistemi che studieremo saranno descritti dalle variabili *volume*, *pressione* e *temperatura*², oltre che dalle quantità molari delle specie chimiche coinvolte. Vorremo inoltre, come è naturale, trovare una relazione che leghi queste quantità tra di loro, ovvero un'*equazione di stato* della forma:

$$f(X_1, \dots, X_n) = 0,$$

dove le X_i sono le variabili di stato. Chiaramente vorremo equazioni di stato non banali che offrano informazioni aggiuntive sul sistema, ovvero vorremo che l'equazione non sia soddisfatta da ogni possibile combinazione dei valori delle variabili.

²Volume e pressione sono facilmente definite sulla base di principi base intuitivi, mentre la temperatura è qualcosa di più esotico e astratto. Oggi sappiamo tutti che è una misura dell'energia cinetica delle molecole, ma in origine la temperatura era solo la una sensazione, che si è trovato essere legata in qualche modo alla dilatazione dei materiali come il mercurio. Decidiamo di ignorare ogni significato fisico più profondo di questa grandezza, scegliendo come definizione di temperatura "il numero che segna il termometro a mercurio". Risaliremo successivamente, come è accaduto storicamente, ai significati fisici della grandezza.

Possiamo quindi definire uno *stato termodinamico* come l'insieme degli stati dinamici che producono stessi valori delle variabili termodinamiche. Perciò non ci interesserà che c'è un numero inimmaginabile di diverse disposizioni di atomi che occupano lo stesso volume o che le possibili combinazioni di velocità delle molecole che hanno come risultato la stessa temperatura sono impossibilmente grandi: queste differenze non solo non le possiamo misurare, ma non le possiamo neanche vedere o percepire in alcun modo, perciò ai nostri scopi non esistono.

2.2 Equilibrio termodinamico e trasformazioni quasi-statiche

Come in ogni problema in fisica, siamo interessati in particolare allo studio degli *stati di equilibrio* del sistema, ovvero gli stati che, se non perturbati dall'esterno, rimangono costanti nel tempo. Questo perché gli stati di equilibrio, in particolare di equilibrio stabile, sono quelli che sono mantenuti per tempi più lunghi e verso i quali in generale si muovono i sistemi quando non sono in equilibrio. Chiaramente un sistema in equilibrio sarà caratterizzato da valori costanti delle variabili termodinamiche che lo descrivono.

In termodinamica l'equilibrio diventa però ancora più importante: le variabili di stato sono, per come le abbiamo definite, proprietà macroscopiche che derivano da una sorta di media sulle proprietà microscopiche del sistema. Questa media ha senso solo se le proprietà microscopiche sono abbastanza omogenee. Non avrebbe senso, per esempio, definire la temperatura della terra intera, in quanto non sarebbe una buona descrizione del sistema.

Per questo esatto motivo spesso le variabili termodinamiche non sono neanche definite al di fuori degli stati di equilibrio. Immaginiamo di immergere un cubetto di ghiaccio in una ciotola d'acqua a temperatura ambiente: il sistema non è chiaramente in equilibrio e infatti la temperatura non è definita, ma se aspettiamo un tempo abbastanza lungo, il sistema raggiungerà l'equilibrio e la temperatura del sistema sarà definita³.

³La temperatura è definita in ogni punto, ma non globalmente. Questo è un problema perché vogliamo costruire un modello che semplifichi lo studio del sistema: se dovessimo

Questo sembra un problema abbastanza grande: davvero la termodinamica ci permette di studiare solo sistemi statici? No, ragion per cui si chiama *termodinamica*. Siamo comunque in grado di studiare un insieme particolare di trasformazioni: le trasformazioni *quasi-statiche*. Una trasformazione è quasi-statica quando passa attraverso infiniti stati di equilibrio infinitamente vicini l'uno all'altro. Essenzialmente quello che vogliamo è che la trasformazione avvenga con lentezza infinita, così da permettere al sistema di riportarsi all'equilibrio istante per istante. Chiaramente nessun processo è veramente quasi-statico, ma in questa approssimazione possiamo ricavare risultati compatibili con la realtà sperimentale di alcuni processi lenti e controllati.

Un'altra categoria di trasformazioni che andremo a studiare nel dettaglio sarà quella delle trasformazioni *reversibili*: una trasformazione è detta reversibile quando essa può essere ripercorsa al contrario per ritornare dallo stato finale a quello iniziale. Esistono esempi di trasformazioni reversibili che non sono quasi-statiche, ma sono pochi ed esotici, per cui, in generale, daremo per assunto che reversibile implichi quasi-statico. Il viceversa, invece, è falso, infatti una bombola che sfiata molto lentamente in una stanza compie una trasformazione quasi-statica, ma non reversibile, perché è impossibile invertire il processo senza utilizzare strumenti esterni.

2.3 Esempio: gas perfetti

Fino ad ora siamo stati molto astratti, perciò riteniamo utile fermarci un attimo e presentare il modello termodinamico più semplice, quello dei *gas perfetti*, che ci permette di vedere come mettere in atto quello che abbiamo detto fin'ora per partire dalla fisica sperimentale e arrivare ad un modello termodinamico.

Tra la fine del '600 e l'inizio dell'800 lo studio dei gas era un tema centrale della ricerca scientifica, soprattutto verso la fine di questo periodo, nel bel mezzo della rivoluzione industriale. Fissiamo le idee sugli strumenti a disposizione dei fisici di allora e sulle grandezze che potevano misurare:

definire temperatura e pressione in ogni punto torneremo ad avere un sistema complesso che non sappiamo studiare.

- Il termometro: per esempio il tipico termometro a mercurio calibrato per segnare 0°C alla temperatura di scioglimento del ghiaccio a pressione ambiente e 100°C alla temperatura di ebollizione dell'acqua a pressione ambiente.

Questo strumento misurava quindi una scala di temperatura empirica, basata su null'altro che il fenomeno sperimentale dell'aumento di volume del mercurio in base alla temperatura.

- Il barometro: strumento che misura la forza per unità di superficie ad esso applicata quando immerso in un fluido.
- Il metro: utilizzato per stimare i volumi dei contenitori dei gas studiati.

Con questi strumenti potevano misurare temperatura empirica t , la pressione p , e il volume V dei gas. Attraverso i loro esperimenti sono riusciti a ricavare le seguenti leggi empiriche:

- Legge di Boyle⁴: a temperatura costante, il prodotto di volume e pressione di un gas è costante:

$$pV = k. \quad (1)$$

- Legge di Charles⁵: a pressione costante, il volume di un gas varia linearmente con la temperatura:

$$V = V_0(1 + \alpha t), \quad (2)$$

dove α dipende dalla quantità molare di gas, ma non dalla sua composizione chimica.

- Legge di Gay-Lussac⁶: a volume costante la pressione di un gas varia linearmente con la temperatura:

$$p = p_0(1 + \beta t), \quad (3)$$

⁴Enunciata da Robert Boyle nel 1662 e poi riconfermata da Edme Mariotte nel 1676.

⁵Scoperta da Jacques Charles negli anni ottanta del settecento e ripresa dai suoi lavori non pubblicati da Joseph Louis Gay-Lussac nel 1802.

⁶Formulata da Joseph Louis Gay-Lussac nel 1802, ma già scoperta un secolo prima da Guillame Amontons e nel 1791, indipendentemente, da Alessandro Volta.

dove β dipende dalla quantità molare di gas, ma non dalla sua composizione chimica.

Ognuna di queste relazioni è rilevante già da sola, indipendentemente dalle altre, ma messe insieme ci danno risultati alquanto sorprendenti. Sperimentalmente, infatti, si trova che α e β non solo sono uguali per ogni gas (fissata la quantità molare), ma sono uguali fra di loro! Questo ci permette di ridefinire la temperatura:

$$p \text{ costante} \Rightarrow V = V_0(1 + \alpha t) = V_0\alpha \left(\frac{1}{\alpha} + t \right) = V_0\alpha T,$$

$$V \text{ costante} \Rightarrow p = p_0(1 + \alpha t) = p_0\alpha \left(\frac{1}{\alpha} + t \right) = p_0\alpha T.$$

Possiamo quindi riformulare le relazioni trovate come:

$$\begin{aligned} p \text{ cost} &\Rightarrow \frac{V}{T} \text{ cost}, \\ V \text{ cost} &\Rightarrow \frac{p}{T} \text{ cost}, \\ T \text{ cost} &\Rightarrow pV \text{ cost}. \end{aligned}$$

Abbiamo trovato che possiamo riscrivere le leggi in termini di una nuova temperatura $T = \frac{1}{\alpha} + t$, che chiameremo *temperatura assoluta* e alla quale assegneremo come unità di misura il *kelvin* K . Questa temperatura è caratterizzata da una limitazione che ha significati fisici importanti: dato che i volumi non possono essere negativi, allora anche T non può essere negativa! In particolare, tornando alla nostra temperatura empirica in Celsius, troviamo che:

$$t \geq -\frac{1}{\alpha} \approx -273.15^\circ\text{C},$$

dove il valore minimo per la temperatura empirica è determinato sulla base della misura sperimentale di α .

Si potrebbe ora muovere un'obiezione più che giustificata: questa temperatura assoluta è definita esclusivamente per i gas, anzi, solo per i gas, che chiameremo *perfetti*, che rispettano le leggi sperimentali (2), (3) e (4). Questo è certamente vero, ma possiamo ora sfruttare un'osservazione sperimentale che

può sembrare un'ovvietà: due corpi a temperature diverse, messi in contatto termico, raggiungono all'equilibrio una temperatura comune compresa tra le temperature iniziali. Questa proposizione prende il nome di *principio zero della termodinamica*.

Sappiamo quindi che se due oggetti che hanno la stessa temperatura vengono in contatto, questi non cambieranno la loro temperatura. Perciò possiamo definire la temperatura assoluta per ogni tipo di sistema: la temperatura assoluta di un corpo è definita come la temperatura assoluta di un gas perfetto che, messo in contatto termico con tale corpo, non varia la sua temperatura.

Mettiamo ora insieme le tre leggi per trovare un'equazione di stato per i gas perfetti. Portiamo una data quantità di gas dallo stato (p_0, V_0, T_0) allo stato (p_1, V_1, T_1) nel seguente modo:

- mantenendo costante la temperatura, portiamo la pressione da p_0 a p_1 , variando quindi il volume da V_0 a V^* secondo la legge di Boyle (pV costante):

$$V^* = V_0 \frac{p_0}{p_1}.$$

- mantenendo costante la pressione, portiamo la temperatura da T_0 a T_1 . Il volume arriverà al valore V_1 secondo la legge di Charles (V/T costante):

$$V_1 = V^* \frac{T_1}{T_0} = V_0 \frac{p_0 T_1}{p_1 T_0},$$

da cui troviamo:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_0 V_0}{T_0}.$$

Quindi abbiamo trovato che, per un gas perfetto, il rapporto pV/T è costante. Sperimentalmente si trova inoltre che il valore di questo rapporto è proporzionale al numero di moli di gas, con costante di proporzionalità R , la *costante dei gas perfetti*, uguale per ogni gas:

$$\frac{pV}{T} = nR.$$

Siamo arrivati, finalmente, all'*equazione dei gas perfetti*, più comunemente scritta nel seguente modo:

$$pV = nRT, \quad (4)$$

dove si trova sperimentalmente che $R \approx 8.314 \frac{J}{molK}$ ⁷.

La stessa legge può essere riscritta in termini della costante di Boltzmann k_b e del numero N di particelle del sistema.

$$pV = Nk_bT \quad (5)$$

3 Energia interna

Torniamo un attimo a guardare a livello microscopico il sistema che vogliamo studiare: ogni particella ha la sua energia cinetica, e la variazione di energia cinetica, per il teorema delle forze vive, è uguale al lavoro esterno fatto sulla singola particella. In linea del tutto teorica, quindi, possiamo definire un'*energia interna* U uguale alla somma delle energie cinetiche delle singole particelle. Sulla base di questa definizione ci aspettiamo che il lavoro esterno fatto sul sistema durante una trasformazione sia uguale alla differenza di energia interna tra lo stato finale e quello iniziale:

$$\Delta U = U_B - U_A = -L, \quad (6)$$

dove prendiamo come positivo il lavoro fatto *dal* sistema.

In questa sezione ci occuperemo di riconoscere i problemi di questa definizione e di risolverli in modo da ottenere una funzione energia interna che "si comporti bene", ovvero che abbia caratteristiche utili per la descrizione del sistema e che rispecchi, per quanto possibile, le caratteristiche dell'energia meccanica tradizionalmente definita. Vogliamo quindi che sia una funzione di stato, ovvero che dipenda solo dallo stato del sistema e non da come si è arrivati ad esso. In più vogliamo, in qualche forma, che fare lavoro sul sistema dall'esterno ne aumenti l'energia interna.

⁷In realtà il valore di R è stato ridefinito ad un valore esatto nel 2019 sulla base del numero di Avogadro e della costante di Boltzman. Per saperne di più: https://en.wikipedia.org/wiki/2019_redefinition_of_the_SI_base_units.

3.1 Primo principio della termodinamica

Chiaramente ci è impossibile sapere quale sia l'energia cinetica delle particelle, per cui non siamo in grado di scrivere l'energia interna in forma esplicita:

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2, \quad (7)$$

però in realtà questo non ci interessa. Infatti l'energia è definita a meno di costanti, in quanto ai fini pratici non ci interessa mai l'energia di un sistema, ma solo la differenza di energia tra due stati diversi del sistema⁸.

Scegliamo uno stato O del sistema a cui attribuire energia nulla, ed essendo in grado di calcolare le differenze di energia grazie alla (5), associamo ad ogni altro stato A un'energia U_A definita come:

$$U_A = \Delta U_{O \rightarrow A} = -L_{O \rightarrow A}.$$

Come anticipato, questo definisce l'energia interna a meno di una costante, in quanto se scegliamo uno stato diverso ad energia zero, avremo:

$$U'_A = -L_{O' \rightarrow A} = -L_{O' \rightarrow O} - L_{O \rightarrow A} = -L_{O' \rightarrow O} + U_A,$$

dove abbiamo scelto come trasformazione da O' ad A una che passa dallo stato O , per cui abbiamo potuto scomporre il lavoro come la somma di quello sulle due trasformazioni; a questo punto notiamo semplicemente che il lavoro da O' a O è una costante.

Tutto sembra funzionare bene: se vogliamo associare un'energia ad uno stato termodinamico ci basta scegliere uno stato "base", agire sul sistema per portarlo da questo stato allo stato di nostro interesse e misurare il lavoro che abbiamo fatto per effettuare questa trasformazione. Proviamo a mettere in

⁸Si pensi, per esempio, all'energia potenziale gravitazionale: quando si sceglie il punto dal quale misurare l'altezza h della formula $V_g = mgh$, si è liberi di scegliere un punto qualsiasi. Da due scelte diverse derivano due altezze diverse h e h' che portano a due valori dell'energia potenziale diversi: $V_g - V'_g = mg(h - h')$. A questo punto $h - h'$ è semplicemente la distanza lungo la verticale dei due punti che si sono scelti, ovvero è costante. Abbiamo ottenuto due formule diverse per l'energia che differiscono di una costante, ma che descrivono la stessa fisica.

atto la nostra ricetta: scelto come sistema una pentola con un litro d'acqua e scelto come stato base temperatura e pressione ambiente, troviamo l'energia del sistema a 50 °C. Effettuiamo la trasformazione in due modi:

- Mettiamo la mano nell'acqua e cominciamo a muoverla avanti e indietro molto velocemente: spostando l'acqua stiamo compiendo lavoro, che possiamo calcolare come $L = nFl$, dove assumiamo di applicare una forza costante all'acqua per ognuno degli n tragitti di lunghezza l avanti e indietro.

Attendiamo che l'acqua si fermi e misuriamo la temperatura, che notiamo essersi alzata fino a 50°C. A prescindere dalla spiegazione del fenomeno (l'attrito ha rallentato l'acqua e l'energia da esso dissipata la ha scaldata), sappiamo quanto lavoro ci è stato richiesto e quindi sappiamo l'energia dello stato finale:

$$U = nFl.$$

- Mettiamo la pentola sul fornello acceso e aspettiamo che si scaldi fino a 50°C. A questo punto spegniamo il fuoco. Il lavoro che abbiamo compiuto sul sistema è zero, in quanto non vi abbiamo agito meccanicamente in alcun modo, perciò l'energia dello stato finale è:

$$U = 0.$$

Questo è un problema molto grave: abbiamo seguito la nostra ricetta alla lettera, eppure non sappiamo a quale dei due risultati credere. Chiaramente la nostra ricetta non è molto buona, in quanto non restituisce una risposta univoca alla domanda "qual è l'energia di questo stato termodinamico?".

Abbiamo appena scoperto che un sistema può variare il suo stato termodinamico in assenza di lavoro esterno. Possiamo chiudere la nostra pentola in una cassaforte di acciaio spessa dieci centimetri e comunque farne variare lo stato dall'esterno. Potremmo arrenderci e abbandonare l'idea di definire l'energia interna, ma questo sarebbe da codardi e i fisici non sono dei codardi.

Dobbiamo ammettere una piccola sconfitta per poter procedere con lo sviluppo della nostra teoria: chiaramente esiste un modo per modificare un sistema dall'esterno senza fare lavoro. Il problema è che non siamo in grado

di vedere, di toccare o di calcolare l'effetto di questo fenomeno, e sembrerebbe quindi impossibile procedere. Per fortuna troviamo, sperimentalmente, che esistono materiali, che chiameremo *isolanti*, per cui, racchiuso il sistema da studiare in una scatola fatta di uno di questi materiali, risulta impossibile variare lo stato del sistema dall'esterno senza fare lavoro. Chiameremo questo tipo di contenitore un *contenitore adiabatico*.

Perciò possiamo recuperare la nostra definizione originaria di energia interna: l'energia interna relativa ad uno stato è uguale al lavoro necessario per passare da uno stato base scelto a priori allo stato in esame quando il sistema è posto in un contenitore adiabatico. A questo punto, quando non siamo in un contenitore adiabatico, è possibile che la differenza di energia tra due stati non sia uguale al lavoro necessario per passare da uno all'altro. Definiamo *calore* Q la differenza tra variazione di energia e lavoro effettuato⁹:

$$Q = \Delta U + L.$$

Siamo quindi arrivati al *primo principio della termodinamica*: la variazione di energia interna di un sistema è uguale alla somma tra calore fornito al sistema e lavoro effettuato sul sistema:

$$\Delta U = Q - L. \tag{8}$$

Questo ci dice che se vogliamo aumentare l'energia di un sistema di una data quantità, possiamo farlo in modi diversi, fornendo o sottraendo calore e facendo o estraendo lavoro, l'importante è che la somma dei due apporti di energia sia uguale alla variazione che vogliamo ottenere. In sintesi il calore e il lavoro che portano da uno stato ad un altro dipendono dalla trasformazione che scegliamo di seguire per arrivare dal primo al secondo.

3.2 Differenziali esatti e inesatti

Vogliamo ora scrivere il primo principio per una trasformazione infinitesima, ovvero una trasformazione che cambia le variabili di stato di molto

⁹Ricordiamo la convenzione sul segno del lavoro.

poco¹⁰. Introduciamo qui una notazione di grande importanza: quella dei *differenziali esatti e inesatti*. Un differenziale è la variazione infinitesima di una data grandezza X , e può essere esatto, caso in cui lo indicheremo dX , o inesatto, caso in cui lo indicheremo δX .

Il differenziale di X è esatto quando X è una *funzione di stato*, ovvero è una grandezza il cui valore dipende esclusivamente dallo stato termodinamico. Un esempio è l'energia interna, che per come è stata definita è univocamente determinata per ogni stato termodinamico. Il differenziale di X è inesatto quando X non è una funzione di stato, ovvero quando il suo valore non è legato allo stato termodinamico, ma dipende dalle trasformazioni che hanno portato il sistema a quello stato. Due esempi sono il lavoro e il calore: come abbiamo visto possiamo passare dall'acqua a 25°C all'acqua a 50°C impiegando quantità diverse di calore e lavoro, ma ottenendo lo stesso risultato, perciò Q e L non dipendono dallo stato finale, ma dal processo seguito per arrivarci.

Perché ci interessa fare questa distinzione? In fondo si tratta sempre di variazioni infinitesime, no? Sì, ma cambia il modo in cui le trattiamo: possiamo immaginare una qualsiasi trasformazione termodinamica $\gamma_{A \rightarrow B}$ come una successione di trasformazioni intermedie γ_i , con $i = 1, \dots, N$, ognuna delle quali contribuirà una variazione della grandezza X (che per ora non assumiamo essere funzione di stato o non di stato) pari a ΔX_i :

$$\Delta X_\gamma = \sum_{i=1}^N \Delta X_i.$$

Passando al limite per $N \rightarrow +\infty$ e $\Delta X_i \rightarrow 0$, otteniamo una formulazione integrale:

$$\Delta X_\gamma = \int_\gamma \partial X,$$

dove abbiamo specificato lungo quale trasformazione stiamo calcolando l'integrale (la γ a pedice dell'integrale) e abbiamo usato la notazione ∂X invece di dX o δX per non esprimerci sull'esattezza del differenziale. Se X è una

¹⁰Purtroppo il linguaggio della fisica è spesso vago e fondamentalmente privo di senso come in questo caso. Quello che stiamo dicendo può essere presentato con vero rigore matematico, ma sarebbero necessarie conoscenze matematiche che non possiamo fornirvi in tempo breve e, in più, la trattazione si complicherebbe notevolmente.

funzione di stato, come per esempio l'energia interna, sappiamo che la sua variazione dipende solo dal valore di X negli stati iniziale e finale:

$$\Delta X_\gamma = \int_\gamma dX = X(B) - X(A),$$

mentre se X non è funzione di stato questo non lo possiamo dire, in quanto non sono definite le quantità $X(A)$ e $X(B)$. Per questo, quando trattiamo di funzioni di stato come l'energia interna, possiamo permetterci di non specificare la trasformazione γ , ma solo i suoi estremi:

$$\Delta U = \int_A^B dU,$$

mentre per ogni altra grandezza, come il calore, dovremo specificare la trasformazione:

$$Q = \int_\gamma \delta Q.$$

3.3 Forma differenziale del primo principio

Siamo ora pronti a trattare il primo principio in forma differenziale. Usando la notazione appena descritta, e ricordando che U è funzione di stato, mentre L e Q non lo sono, possiamo scrivere, per una trasformazione infinitesima:

$$dU = \delta Q - \delta L. \quad (9)$$

Perché ci è utile questa formulazione? Diamo un esempio di come può essere utilizzata: supponiamo di avere un sistema termodinamico descritto dall'equazione di stato

$$f(p, V, T) = 0, \quad (10)$$

ovvero supponiamo di conoscere le variabili che descrivono il sistema e come queste sono legate tra di loro. Risolvendo l'equazione, possiamo trovare una delle variabili in funzione delle altre:

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

Troviamo quindi che in realtà ci bastano due variabili per descrivere il sistema. Supponiamo ora di conoscere come varia l'energia interna in funzione di queste variabili:

$$U = U(p, V).$$

Se sappiamo come il sistema compie lavoro lungo una trasformazione infinitesima generica in funzione delle variabili di stato p e V e dei loro differenziali dp e dV ¹¹, allora siamo in grado di calcolare il calore scambiato lungo una qualsiasi trasformazione quasi-statica¹²:

$$Q = \int_{\gamma} \delta Q = \int_{\gamma} (dU + \delta L) = \int_A^B dU + \int_{\gamma} \delta L = U(p_B, V_B) - U(p_A, V_A) + \int_{\gamma} \delta L.$$

A questo punto è solo una questione di saper fare i conti: sappiamo quali stati attraversa la trasformazione γ e sappiamo quanto vale δL tra qualsiasi due stati intermedi infinitamente vicini di tale trasformazione, ci rimane solo da calcolare l'integrale. Ecco che non sapendo niente di come il sistema scambia calore con l'ambiente siamo in grado di calcolare il calore che dovremo fornirgli per permettere che avvenga la trasformazione.

Diviene quindi importante capire quali siano i modi in cui il nostro sistema può scambiare lavoro con l'esterno. Introduciamo una definizione generale di lavoro ispirandoci al lavoro meccanico che tutti conosciamo: come è noto il lavoro meccanico svolto da una forza è uguale a

$$\delta L = F dx,$$

dove F è la componente della forza lungo la direzione dello spostamento infinitesimo di modulo dx . Pensiamo ora, per esempio, ad un palloncino di forma qualsiasi pieno di elio a pressione p che si espande di un volume infinitesimo dV .

¹¹Che le variabili di stato siano funzioni di stato è ovvio: esse *definiscono* gli stati termodinamici. Questo giustifica la notazione di differenziale esatto.

¹²Ci serve che sia quasi-statica perchè le variabili termodinamiche di cui è funzione il lavoro sono definite solo all'equilibrio.

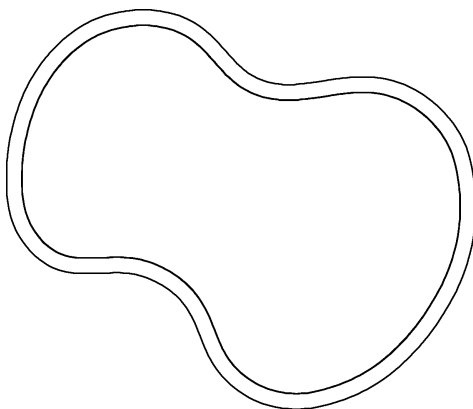


Figura 1: palloncino espanso di un volume infinitesimo.

Immaginando di suddividerne la superficie in quadrati infinitesimi di area dS_i , ognuno di questi sentirà una forza pari in modulo alla superficie moltiplicata per la pressione, ovvero $F_i = pdS_i$, in direzione ortogonale alla superficie stessa. Nell'espansione questi quadratini si sposteranno di una quantità infinitesima dx_i ortogonalmente alla loro superficie, ovvero nella stessa direzione della forza a loro applicata. Perciò:

$$\delta L_i = F_i dx_i = pdS_i dx_i = pdV_i,$$

$$\delta L = \sum_{i=1}^N \delta L_i = p \sum_{i=1}^N dV_i = pdV,$$

dove abbiamo notato che $dS_i dx_i$ è il volume contenuto tra le superfici occupate dal quadratino i -esimo prima e dopo l'espansione e che la somma di questi volumetti è il volume infinitesimo di cui si è espanso il palloncino.

Abbiamo appena trovato una nuova forma di lavoro, il *lavoro espansivo*. Dato che ormai siamo lanciati, troviamone un'altra: consideriamo un condensatore che abbia un'armatura a potenziale nullo e l'altra a potenziale V_e e supponiamo di spostare una carica infinitesima dq dalla prima alla seconda. Il lavoro svolto dal campo elettrico sarà $\delta L = F_e h = dq E h = V_e dq$, dove F_e è la forza elettrostatica sulla carica dq , E è il modulo del campo elettrico del condensatore e h è la distanza tra le armature¹³.

¹³Non vi preoccupate se non vi ritrovate in questa formula, questo non è argomento della lezione e comprendere questo esempio non è fondamentale. Potete benissimo ignorarlo.

A questo punto possiamo notare alcuni elementi comuni a questi tre tipi di lavoro che abbiamo visto: tutti si scrivono nella forma

$$\delta L = f ds,$$

dove f e s sono tali che il loro prodotto è un'energia, s è una grandezza *estensiva* e f è una grandezza *intensiva*.

Chiariamo quest'ultima affermazione: diciamo che x è una grandezza *intensiva* se essa dipende dalla natura e dalle condizioni del sistema, ma non dalle sue dimensioni; diciamo che x è *estensiva* se invece dipende dalle dimensioni del sistema. Più formalmente, supponiamo di avere un sistema S costituito da due sottosistemi identici: una grandezza è *intensiva* se il suo valore per uno dei sottosistemi è uguale al suo valore per tutto il sistema, mentre è *estensiva* se questa uguaglianza non vale. Esempi facili di grandezze *intensive* sono la temperatura e la pressione; viceversa massa e volume sono *estensivi*.

Possiamo quindi dare una definizione di *lavoro generalizzato*: un trasferimento di energia è classificato come lavoro generalizzato se in forma differenziale si può scrivere nella forma

$$\delta L = f ds, \tag{11}$$

dove f è una quantità *intensiva* chiamata *forza generalizzata* e s è una quantità *estensiva* chiamata *spostamento generalizzato*.

Questa generalizzazione ci permette di definire molteplici forme di lavoro anche non riconducibili, come quello espansivo, al lavoro meccanico. Introduciamo in particolare il lavoro chimico

$$\delta L = \mu dN,$$

dove definiamo una forza generalizzata chiamata *potenziale chimico* per ogni specie chimica presente nel sistema e dove lo spostamento generalizzato è la quantità (molare) della specie.

Perciò, finalmente, possiamo scrivere il primo principio in forma differenziale per una trasformazione quasi-statica, per esempio considerando lavoro

espansivo e chimico¹⁴ per k specie chimiche, che sono due forme di lavoro che rivedremo spesso:

$$dU = \delta Q - pdV + \sum_{i=1}^k \mu dN_i. \quad (12)$$

3.4 Energia interna dei gas perfetti

Vogliamo ora trovare una forma esplicita per l'energia interna dei gas perfetti in funzione delle variabili di stato p , V e T . Come abbiamo notato in precedenza, sapendo che queste variabili soddisfano l'equazione di stato possiamo ricavare una qualsiasi di esse in funzione delle altre. Decidiamo di scrivere $p = p(V, T)$. Abbiamo così ridotto il numero di variabili indipendenti del problema: l'energia interna potrà dipendere quindi, in generale, sia dal volume che dalla temperatura.

Sperimentalmente si trova che, in realtà, U è una funzione esclusivamente di T , ovvero non varia con il volume. Ripercorriamo quindi l'esperimento di Joule che ha portato a questa conclusione. Costruiamo un contenitore adiabatico formato da due camere connesse da un condotto chiuso ermeticamente da un rubinetto. Inseriamo una quantità data di gas in una delle camere, mentre nell'altra facciamo il vuoto. Misuriamo la temperatura iniziale del gas, apriamo il rubinetto, lasciamo che il gas raggiunga l'equilibrio, e misuriamo la temperatura finale.

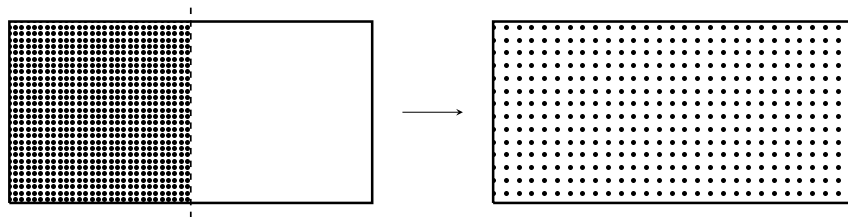


Figura 2: esperimento di Joule. Il setto viene aperto e il gas si espande liberamente nel vuoto in modo adiabatico.

¹⁴Convenzionalmente il segno del lavoro chimico è opposto a quello del lavoro espansivo. Noi ci adeguiamo continuando a chiederci perché debba essere tutto così fastidiosamente complicato.

Essendo il contenitore adiabatico, chiaramente $Q = 0$, ed essendo anche rigido il gas non può compiere lavoro espansivo sull'ambiente esterno (che è l'unica forma possibile di lavoro se assumiamo che il gas sia chimicamente stabile), quindi $L = 0$. Dal primo principio deriva quindi che anche $\Delta U = 0$, ovvero

$$U(V_1, T_1) = U(V_2, T_2).$$

Chiaramente il volume del gas è variato, ma sperimentalmente si trova che le due temperature misurate in precedenza, ovvero T_1 e T_2 rispettivamente, sono uguali. Ripetendo lo stesso esperimento per valori diversi di V_1 e V_2 a temperature diverse troviamo lo stesso risultato; questo vuol dire che, fissata la temperatura, le variazioni di volume non hanno effetto sull'energia interna, perciò in realtà:

$$U = U(T).$$

Ora vogliamo determinare quale sia la dipendenza esplicita dell'energia dalla temperatura. Poniamo una quantità nota di gas in un contenitore adiabatico che ci permetta comunque di compiere lavoro su di esso e misuriamo la temperatura T_0 . Cominciamo a compiere lavoro sul sistema in modo controllato e misuriamo la temperatura T_i raggiunta dopo una quantità di lavoro L_i . Dato che il contenitore è adiabatico ad ogni stato i corrisponde un'energia pari a¹⁵

$$U_i = U_0 + L_i.$$

Quello che troviamo sperimentalmente è che L_i e $T_i - T_0$ sono direttamente proporzionali, perciò possiamo scrivere:

$$U_i = U_0 + \alpha(T_i - T_0).$$

Estrapolando la relazione a tutti i possibili valori di L e T :

$$U(T) = U(T_0) + \alpha(T - T_0);$$

dato che l'energia interna è definita a meno di una costante, possiamo fare la scelta di porla convenzionalmente uguale a zero in corrispondenza di $T = 0$, ovvero di porre $U(T_0) = \alpha T_0$. A questo punto abbiamo

$$U(T) = \alpha T,$$

¹⁵Il segno è cambiato in quanto il lavoro è fatto *sul* sistema.

dove troviamo sperimentalmente che α è direttamente proporzionale al numero di moli di gas:

$$U(T) = nC_v T, \quad (13)$$

con il coefficiente C_v , chiamato *calore specifico molare a volume costante*¹⁶, che dipende dalla struttura molecolare del gas. Per i gas monoatomici $C_v = \frac{3}{2}R$, mentre per i gas biatomici $C_v = \frac{5}{2}R$.

3.5 Calori specifici

Una domanda che è facile porsi è la seguente: quanto calore devo fornire a un dato sistema per alzarne la temperatura da T_A a T_B ? La risposta alla domanda sta nel risolvere l'equazione

$$Q_{A \rightarrow B} = k(T_B - T_A),$$

dove in generale non abbiamo motivo di credere che k sia indipendente dalla scelta degli stati A e B o dal percorso che li collega.

Dimentichiamoci un attimo della fisica: consideriamo una funzione $f(x)$ e una variazione Δx della variabile indipendente. Vogliamo risolvere l'equazione $f(x + \Delta x) - f(x) = k\Delta x$. Questa equazione avrà una sua soluzione $k(x, \Delta x) = \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}$. Sapendo com'è fatta f siamo in grado di risolvere questa equazione per ogni valore di x e Δx , a prescindere da quanto piccolo sia il secondo. Potremmo chiederci se rendendo Δx sempre più piccolo $k(x, \Delta x)$ si avvicini a qualche numero $K(x)$ dipendente solo dalla x . In altri termini ci chiediamo quale sia il valore del limite

$$K(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} k(x, \Delta x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}.$$

Questa quantità $K(x)$ si chiama *derivata di f rispetto a x* e si indica in più modi:

$$\frac{df}{dx} = f'(x) = Df(x).$$

Qual è il significato di questa quantità? Guardiamo un attimo la $k(x, \Delta x)$: questo è il rapporto tra la variazione di f e la variazione di x , ovvero,

¹⁶Il motivo per cui si è scelto questo nome risulterà chiaro nella prossima sezione.

graficamente, la pendenza della secante al grafico di f in $(x, f(x))$ e $(x + \Delta x, f(x + \Delta x))$. Quando mandiamo Δx a zero, stiamo portando i due punti di intersezione infinitamente vicini, facendo assomigliare sempre di più la secante ad una tangente. Perciò vediamo che la derivata è la pendenza della tangente al grafico.

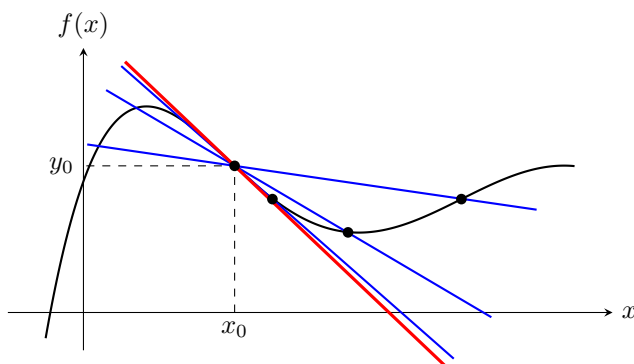


Figura 3: secanti al grafico che approssimano la tangente.

Che informazioni ci dà quindi questa quantità? Descrive per ogni valore di x come varia f nei suoi dintorni, approssimando il grafico con una retta. Perciò se vogliamo sapere come varia una funzione ci basta conoscere la sua derivata.

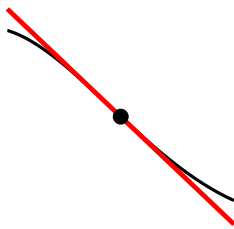


Figura 4: grafico approssimato con la tangente.

Immaginiamo ora di avere una funzione di due variabili $g(x, y)$. Fissiamo un valore di y_0 , così da ottenere una funzione $f(x) = g(x, y_0)$ di una singola variabile: siamo tornati alla situazione di prima, possiamo prendere la derivata $\frac{df}{dx}$. Chiameremo questa quantità la *derivata parziale di g rispetto a x* e la indicheremo

$$\frac{df}{dx} = \left(\frac{\partial g}{\partial x} \right)_y.$$

Il nome "parziale" e le ∂ indicano che la funzione g ha altre variabili che teniamo costanti, indicandole a pedice, mentre guardiamo come varia g al variare di x . In generale quando avremo più variabili x_1, \dots, x_n indicheremo la derivata parziale rispetto a x_i come:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right)_{x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_n}.$$

Qual è il significato di questa derivata parziale? Essa ci dice come varia la funzione quando cambiamo x_i e teniamo costanti tutte le altre variabili.

Torniamo al nostro problema originale: vogliamo sapere come varia il calore rispetto alla temperatura, ovvero vogliamo calcolare la derivata parziale di Q rispetto a T , che chiameremo *calore specifico*. Non esiste però un unico calore specifico, per quello che abbiamo detto in precedenza: esistono soltanto i calori specifici a pressione costante, a volume costante, a composizione chimica costante, ecc... Il calore specifico è definito solo una volta che si sono specificate le variabili del sistema, e quindi si è deciso quali grandezze si terranno costanti. Diverse scelte di variabili daranno calori specifici diversi.

Un esempio di questo fatto è quello dei gas perfetti: come già detto più volte, avendo tre variabili p , V e T legate dall'equazione dei gas perfetti

$$pV = nRT,$$

possiamo ricavarne una in funzione delle altre, ovvero possiamo scegliere di descrivere il sistema in funzione di T e V o di T e p . Questo vuol dire che il calore specifico può essere calcolato a volume o pressione costante, e otterremo due risultati *diversi*. Iniziamo esprimendo p in funzione di V e T per calcolare il *calore specifico molare a volume costante*:

$$p = \frac{nRT}{V}.$$

Il calore è ora funzione della temperatura e del volume, perciò dal primo principio abbiamo:

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU + \delta L = nC_v dT + p dV = nC_v dT + nRT \frac{dV}{V} = \\ &= nC_v dT. \end{aligned}$$

Dove, dato che vogliamo vedere come varia Q a volume costante, abbiamo imposto $dV = 0$, quindi dividiamo i differenziali per trovare il rapporto tra la variazione infinitesima di Q e la variazione infinitesima di T , ovvero la derivata parziale cercata:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = nC_v.$$

Dividendo membro a membro troviamo che il calore specifico per mole è uguale a:

$$C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V,$$

il che giustifica il nome dato in precedenza a questa quantità.

Ripetiamo il procedimento esprimendo questa volta V in funzione di temperatura e pressione,

$$V = \frac{nRT}{p},$$

così da poter trovare il *calore specifico molare a pressione costante*. Dato che la pressione è costante, la variazione infinitesima del volume si scriverà come:

$$dV = \frac{nRdT}{p},$$

da cui:

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU + \delta L = nC_v dT + p dV = nC_v dT + nRdT = \\ &= n(C_v + R)dT, \end{aligned}$$

e quindi:

$$C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = C_v + R.$$

Riflettiamo su quello che abbiamo appena trovato: il calore da fornire ad un gas per aumentarne la temperatura a pressione o volume costanti aumenta linearmente con la variazione di temperatura che vogliamo ottenere¹⁷, e il coefficiente angolare di questa relazione è maggiore a pressione costante, quindi se vogliamo scaldare un gas a pressione costante dovremo fornire più

¹⁷Una funzione con derivata costante è della forma $f(x) = mx + q$.

calore che a volume costante. Il perché di questa differenza è da cercarsi nel primo principio: se lasciamo il gas libero di variare il suo volume, esso si espanderà ($V = nRT/p$ con p costante), ovvero compirà lavoro espansivo. Perciò una parte dell'energia che forniamo al gas verrà usata da questo per fare lavoro invece di aumentare la temperatura.

Il fatto che i calori specifici a volume e pressione costanti per i gas perfetti siano costanti è problematico: vedremo che il fatto che siano costanti anche in prossimità di $T = 0$ contraddice il terzo principio della termodinamica. Questo si spiega perché il modello del gas perfetto è solo un'approssimazione, che si trova sperimentalmente non essere rispettata da nessuna sostanza nelle vicinanze di $T = 0$. A temperature basse, in realtà, i gas perfetti non esistono neanche approssimativamente.

Vogliamo rimarcare alcuni concetti importanti: il calore specifico dipende dalle variabili che si decide di mantenere costanti, e in generale ogni derivata parziale dipende dalle quantità che si sceglie di mantenere costanti; il calore specifico è, in generale, una funzione delle variabili termodinamiche, non una costante: il caso dei gas perfetti è fortuito, niente di più. In generale il calore da fornire ad un sistema per aumentarne la temperatura dipende dalla temperatura stessa, oltre che dalle altre variabili come pressione e volume.

3.6 Trasformazioni note per i gas perfetti

Fin'ora abbiamo impostato le basi della termodinamica, ma ora dobbiamo metterci effettivamente a fare i conti per scoprire come si comportano i gas perfetti. Agli ingegneri in fondo non interessa se l'energia interna di un gas perfetto dipende solamente dalla temperatura, a loro serve una formula che risponda alla domanda "quali sono i valori di pressione e temperatura necessari perché il vapore acqueo nella mia caldaia sia in grado di muovere questo treno?".

Se vogliamo studiare le trasformazioni può essere utile avere un modo per rappresentarle. Sapendo che possiamo scrivere la temperatura in funzione di volume e pressione, gli stati termodinamici sono definiti da sole due variabili,

che possiamo facilmente rappresentare in un piano $p - V$, chiamato *piano di Clapeyron*.

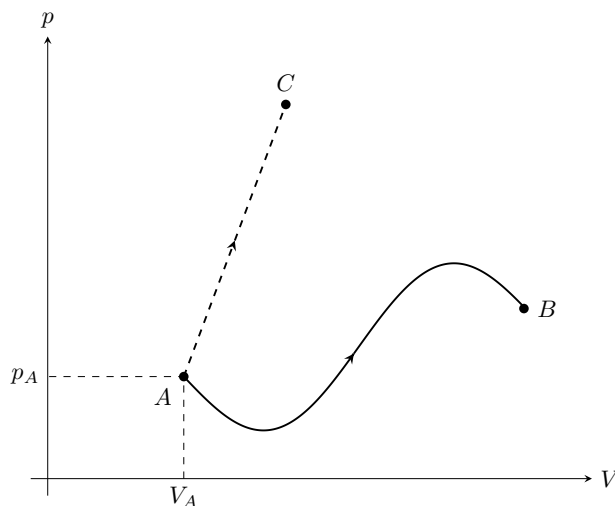


Figura 5: piano di Clapeyron e trasformazioni quasi-statiche (AB) e non (AC).

Ogni punto del piano rappresenta uno stato termodinamico: le coordinate del punto sono pressione e volume, mentre la temperatura si ricava da questi due. Perciò data una trasformazione quasi-statica (AB in figura), sappiamo di essa non solo lo stato iniziale, ma anche ogni stato intermedio, perciò è naturale vedere come essa si possa rappresentare con la linea continua formata dai punti relativi a questi stati. Se invece la trasformazione non è quasi-statica (AC in figura), non possiamo rappresentarla con una linea continua, in quanto non sono definiti gli stati intermedi.

Se non fosse chiaro a priori, abbiamo qui la conferma grafica del fatto che i tipi di trasformazioni sono infiniti: date una matita e un piano di Clapeyron a un bambino di tre anni e inventerà trasformazioni termodinamiche che neanche lo sperimentale migliore sarebbe in grado di riprodurre in laboratorio. Non è possibile né interessante guardare al di fuori di un numero ristretto di trasformazioni note, sia perché sono le più comuni sia perché sono le più facili da studiare. Reputiamo utile ricavare tutte le formule di base relative a queste trasformazioni, senza dare molto per scontato, in quanto è importante avere dimestichezza con i concetti di base.

Riportiamo qui alcune formule che utilizzeremo più volte nel seguito:

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q - L, \\ dU &= \delta Q - \delta L, \\ pV &= nRT, \\ U &= nC_v T, \\ \delta L &= pdV\end{aligned}$$

Isoterma: un'isoterma è una trasformazione lungo la quale viene mantenuta costante la temperatura. Dalla legge dei gas perfetti

$$p = \frac{nRT}{V},$$

perciò le isoterme giacciono su rami di iperbole nel piano $p - V$, dove l'altezza dell'iperbole aumenta con la temperatura.

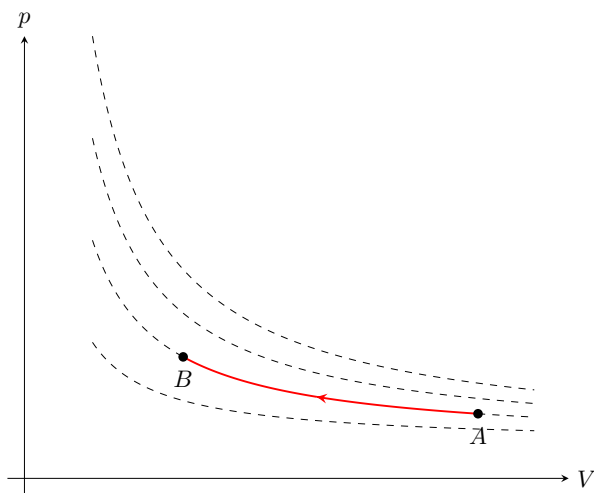


Figura 6: compressione isoterma nel piano $p - V$ e vari livelli di temperatura.

Dato che T è costante, allora lo sarà anche il prodotto tra pressione e volume:

$$pV = \text{cost.}$$

Se la temperatura è costante, allora è costante anche l'energia interna, ovvero $\Delta U = 0$. Dal primo principio allora $Q = L$. Se la trasformazione è quasi-statica possiamo scrivere:

$$\begin{aligned} Q = L &= \int_{\gamma} \delta L = \int_{V_A}^{V_B} p dV = \\ &= \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_B}{V_A}. \end{aligned}$$

Isocora: un'isocora è una trasformazione a volume costante, perciò sul piano $p - V$ sarà rappresentata da un segmento verticale.

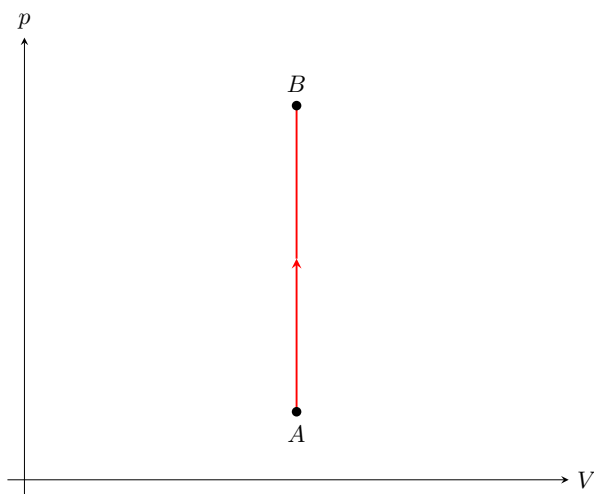


Figura 7: trasformazione isocora nel piano di Clapeyron.

Dato che V è costante, lo è anche

$$\frac{T}{p} = \text{cost.}$$

Non potendo il gas fare lavoro espansivo, dal primo principio troviamo $\Delta U = Q$, quindi:

$$\Delta U = Q = nC_v \Delta T.$$

Isobara: un'isobara è una trasformazione in cui la pressione rimane costante, perciò nel piano di Clapeyron sarà rappresentata da un segmento orizzontale.

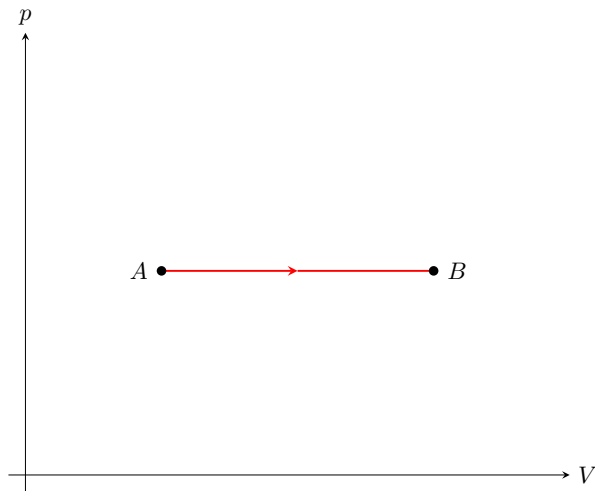


Figura 8: espansione isobara nel piano di Clapeyron.

Dato che p è costante, lo sarà anche

$$\frac{T}{V} = \text{cost.}$$

Se la trasformazione è quasi-statica troviamo:

$$\begin{aligned} L &= \int_{\gamma} \delta L = \int_{V_A}^{V_B} p dV = \\ &= p \int_{V_A}^{V_B} dV = p \Delta V. \end{aligned}$$

Usando la legge dei gas perfetti troviamo anche che $\Delta V = \frac{nR}{p} \Delta T$. Quindi, usando il primo principio:

$$\begin{aligned} Q &= \Delta U + L = nC_v \Delta T + nR \Delta T = \\ &= nC_p \Delta T. \end{aligned}$$

Adiabatica: una trasformazione adiabatica è una trasformazione in assenza di trasferimento di calore, ovvero tale per cui $\delta Q = 0$. Se la trasformazione è quasi-statica troviamo dal primo principio

$$nC_v dT + p dV = 0.$$

Consideriamo la forma differenziale della legge dei gas perfetti¹⁸:

$$p dV + V dp = nR dT \quad \Rightarrow \quad dT = \frac{p dV + V dp}{nR}.$$

Sostituendo nella formula ricavata prima troviamo

$$p dV \left(1 + \frac{C_v}{R} \right) = -\frac{C_v}{R} V dp \quad \Rightarrow \quad \frac{dp}{p} = -\frac{C_v + R}{C_v} \frac{dV}{V} = -\frac{C_p}{C_v} \frac{dV}{V} = -\gamma \frac{dV}{V},$$

dove chiamiamo $\gamma = C_p/C_v$ *coefficiente di dilatazione adiabatica*. Integriamo ora entrambi i membri tra (p_A, V_A) e (p_B, V_B) :

$$\ln \frac{p_B}{p_A} = \int_{p_A}^{p_B} \frac{dp}{p} = -\gamma \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = -\gamma \ln \frac{V_B}{V_A}$$

e facendo l'esponenziale troviamo la relazione $p_A V_A^\gamma = p_B V_B^\gamma$, ovvero abbiamo trovato¹⁹

$$\begin{aligned} pV^\gamma &= \text{cost.} \\ TV^{\gamma-1} &= \text{cost.} \\ Tp^{(1-\gamma)/\gamma} &= \text{cost.} \end{aligned}$$

Da questo possiamo trovare la forma della trasformazione adiabatica sul piano di Clapeyron, che è simile a quella di una isoterma. Dato che nelle espansioni adiabatiche la temperatura diminuisce²⁰, le adiabatiche sono più ripide delle isoterme.

¹⁸Una variazione infinitesima della quantità pV può derivare sia da una variazione infinitesima di p a V costante che da una variazione infinitesima di V a p costante.

¹⁹Usando la legge dei gas perfetti per ottenere le altre forme.

²⁰Si vede dal primo principio: $nC_v dT = -p dV$ sapendo che p , n e C_v sono positivi.

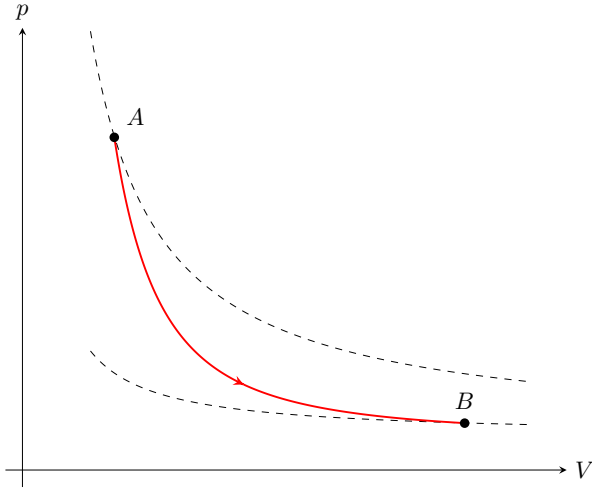


Figura 9: espansione adiabatca nel piano di Clapeyron, confrontata con le isoterme.

Dal primo principio troviamo anche:

$$L = -\Delta U = -nC_v\Delta T.$$

Riassumiamo in tabella i risultati ottenuti, così da lasciarvi un riferimento rapido dove cercare le formule che vi servono:

Trasformazione	Costante	ΔU	Q	L
Isoterma	T, pV	0	$nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$	$nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$
Isocora	$V, \frac{T}{p}$	$nC_v\Delta T$	$nC_v\Delta T$	0
Isobara	$p, \frac{T}{V}$	$nC_v\Delta T$	$nC_p\Delta T$	$p\Delta V$
Adiabatca	$pV^\gamma, TV^{\gamma-1}, Tp^{(1-\gamma)/\gamma}$	$nC_v\Delta T$	0	$-nC_v\Delta T$

Tabella 1: costanti delle trasformazioni note dei gas perfetti, formule per energia, calore e lavoro. Non abbiate paura di usare questa tabella quando fate esercizi: non è importante che ricordiate le formule, soprattutto se non le avevate mai viste prima.

3.7 Ciclo di Carnot

Mettiamo in pratica quello che abbiamo imparato studiando per esercizio una trasformazione di grande importanza per la termodinamica che useremo più volte nel seguito: il ciclo di Carnot. Il ciclo è formato da due isoterme e due adiabatiche alternate tra di loro percorse tutte in modo quasi-statico e in senso antiorario.

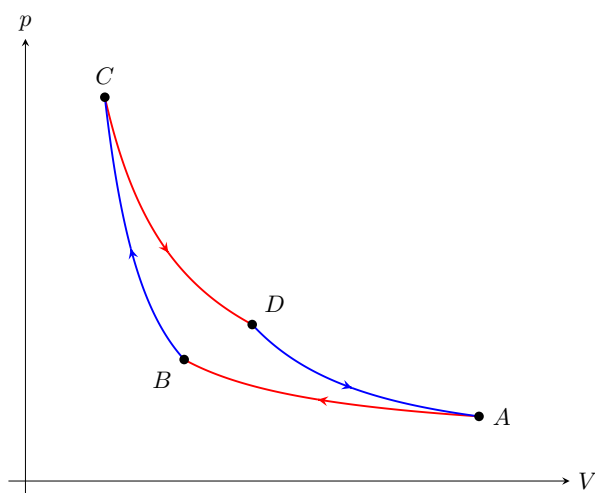


Figura 10: ciclo di Carnot nel piano di Clapeyron.

Supponiamo di conoscere le temperature $T_1 < T_2$ delle due isoterme e di conoscere i volumi $V_A > V_B$ agli estremi dell'isoterma a temperatura più bassa. Questo ci basta per conoscere gli stati A , B , C e D :

- Stato A : banalmente

$$p_A = \frac{nRT_1}{V_A};$$

- Stato B : banalmente

$$p_B = \frac{nRT_1}{V_B};$$

- Stato C : abbiamo due incognite p_C e V_C e due equazioni:

$$\begin{aligned} p_B V_B^\gamma &= p_C V_C^\gamma, \\ T_1 V_B^{\gamma-1} &= T_2 V_C^{\gamma-1}. \end{aligned}$$

Risolviendo il sistema²¹ troviamo:

$$V_C = V_B \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}},$$

$$p_C = \frac{nRT_2}{V_B} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}.$$

- Stato D : allo stesso modo di prima troviamo

$$V_D = V_A \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}},$$

$$p_D = \frac{nRT_2}{V_A} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}.$$

Dato che in un ciclo la temperatura iniziale e quella finale sono uguali, la variazione di energia interna è nulla, quindi per il primo principio $Q = L$, ovvero ci basta calcolare il calore scambiato nel ciclo per saperne tutto. Applicando le formule in tabella 1:

$$Q_{AB} = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A},$$

$$Q_{CD} = nRT_2 \ln \frac{V_A}{V_B}.$$

Quindi:

$$L = Q = Q_{AB} + Q_{CD} = nR(T_2 - T_1) \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Un'altra quantità che ci interesserà nella sezione successiva sarà il *rendimento*:

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

Come possiamo ottenere questo ciclo effettivamente? Inseriamo n moli di gas in un cilindro con pistone. Blocciamo il pistone al volume V_A , immergiamo il cilindro in un bagno a temperatura T_1 e attendiamo che venga raggiunto l'equilibrio termico. A questo punto siamo pronti a cominciare il ciclo:

²¹Questo calcolo è lasciato come esercizio per il lettore.

- Comprimiamo il gas lentamente fino a V_B lasciando il cilindro nel bagno termico per tenere costante la temperatura;
- Togliamo il cilindro dal bagno termico, inseriamolo in un contenitore adiabatico e comprimiamo lentamente il gas fino a quando raggiunge la temperatura T_2 ;
- Mettiamo il cilindro in un bagno termico a temperatura T_2 e lasciamo espandere il gas lentamente fino al volume $V_D = V_A \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$;
- Togliamo il cilindro dal bagno, reinsertiamolo nel contenitore adiabatico e lasciamolo espandere lentamente fino al raggiungimento della temperatura iniziale T_1 .

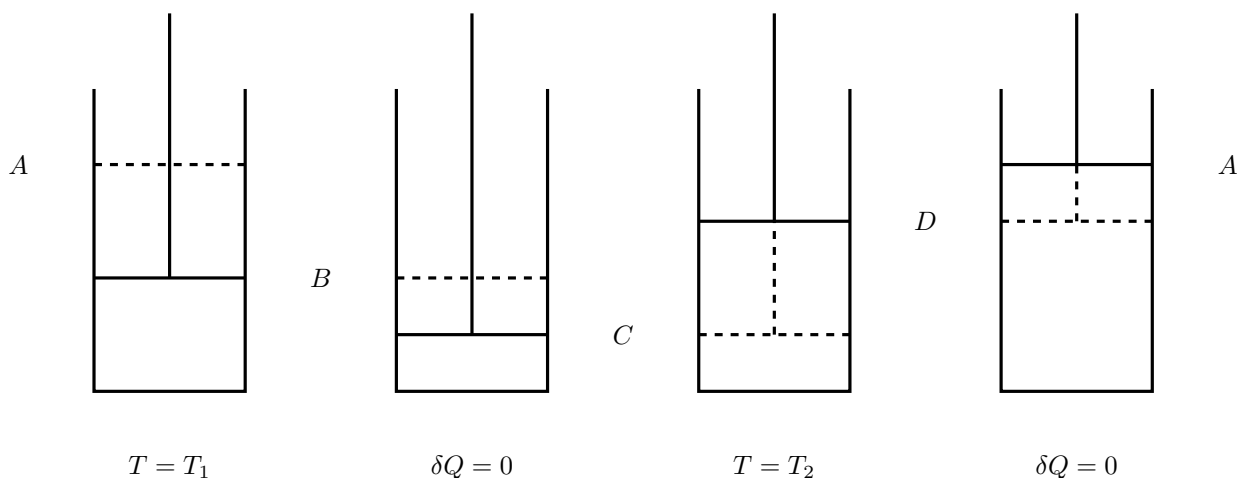


Figura 11: ciclo di Carnot nella pratica.

4 Macchine termiche

Un modo semplice per trasformare il calore in lavoro può essere il seguente: mettiamo cento litri di acqua in una caldaia, scaldiamola fino all'ebollizione e sfruttiamo l'energia cinetica del vapore acqueo per azionare una turbina.

Questo è un metodo perfettamente lecito di produrre lavoro, però nella pratica non è molto utile, in quanto una volta che tutta l'acqua è evaporata, non abbiamo modo di continuare il processo. Decidiamo quindi di incanalare il vapore acqueo dopo che ha attivato la turbina e di convogliarlo in un ambiente separato a temperatura bassa (per esempio una cantina sotterranea) perché si raffreddi e torni allo stato liquido, così da poter passare nuovamente nella caldaia e ricominciare il ciclo.

Abbiamo appena costruito la nostra prima²² *macchina termica*. Una macchina termica è un sistema termodinamico che compie un ciclo scambiando calore con due *sorgenti* a temperature $T_1 < T_2$, dove una sorgente è un sistema termodinamico a temperatura fissata (ovvero che assumiamo non variare la sua temperatura cedendo calore alla macchina).

Nel nostro esempio la macchina è il sistema caldaia-condotti-turbina-camera di raffreddamento, mentre le sorgenti sono il braciere della caldaia e il terreno a cui il vapore acqueo cede calore per raffreddarsi. Chiaramente il braciere non sarà veramente a temperatura costante e le pareti della camera di raffreddamento si scaldano leggermente in presenza del vapore, ma assumiamo che questi effetti siano trascurabili, come anche lo scambio di calore tra il vapore e l'ambiente circostante in ogni altro momento del ciclo.

In questa sezione vogliamo studiare cosa ci è possibile fare con le macchine termiche, in quali modi possiamo usarle per trasformare calore in lavoro e viceversa e quali sono i modi più efficienti per fare l'una e l'altra cosa.

4.1 Secondo principio della termodinamica

Il primo principio della termodinamica impone che l'energia si conservi, ovvero che la sua quantità totale rimanga costante anche quando passa da una forma all'altra (calore e lavoro). Questo non impone alcuna limitazione su come possiamo trasformare una forma di energia nell'altra. Possiamo quindi

²²In realtà la seconda, ripensate al ciclo di Carnot: soddisfa ogni parte di questa definizione, se assumiamo che i bagni termici siano abbastanza grandi da mantenere la loro temperatura pressoché invariata durante il ciclo.

utilizzare una macchina termica per trasformare lavoro in calore e calore in lavoro liberamente? Sì e no, rispettivamente.

Il lavoro può certamente essere trasformato liberamente in calore: possiamo usare il lavoro meccanico prodotto dai nostri muscoli per strofinare insieme le mani e produrre calore; possiamo sfruttare il lavoro elettrico di un generatore per fare fluire corrente attraverso una resistenza scaldandola per effetto Joule. Questi sono processi che ci permettono di trasformare totalmente il lavoro in calore.

Il calore, invece, non può essere convertito totalmente in lavoro. Intuitivamente è abbastanza chiaro, infatti se così non fosse sarebbe possibile costruire un macchinario che estrae calore dal nostro pianeta e lo converte in lavoro, ottenendo ai fini pratici un moto perpetuo, in quanto la Terra è talmente grande da poter essere considerata una sorgente infinita. Non vorremmo però dare l'impressione sbagliata: niente di ciò che abbiamo detto fin'ora vieta a priori che questo possa accadere, però sperimentalmente troviamo che non accade mai. Questo ci spinge quindi a formulare il *secondo principio della termodinamica*, che può essere enunciato in due modi:

Enunciato di Kelvin: è impossibile realizzare una trasformazione che abbia come unico risultato la trasformazione di calore tratto da una sorgente a temperatura uniforme in lavoro;

Enunciato di Clausius: è impossibile realizzare una trasformazione che abbia come unico risultato il trasferimento di calore da un corpo a temperatura più bassa a un corpo a temperatura più alta.

Questi due enunciati ci paiono ragionevoli, a livello intuitivo, ma appunto dobbiamo porli come postulati in quanto non abbiamo modo di dimostrarli sulla base della teoria che abbiamo sviluppato fin'ora. Non è invece ovvio che siano equivalenti, ma li sono, e qui ne diamo la dimostrazione.

Clausius \Rightarrow Kelvin: dimostriamo che se l'enunciato di Kelvin è falso allora lo è anche quello di Clausius.

Supponendo falso l'enunciato di Kelvin siamo in grado di costruire una macchina termica \bar{K} che trasformi il calore Q estratto da una sorgente T_1 in

lavoro. Sappiamo anche costruire una macchina A che converte il lavoro in calore per attrito, e possiamo decidere di cedere questo calore ad una sorgente qualsiasi²³, per esempio a temperatura $T_2 > T_1$. Mettendo insieme queste macchine ne otteniamo una che trasferisce calore da T_1 a $T_2 > T_1$ senza altro risultato, ovvero troviamo che l'enunciato di Clausius è falso.

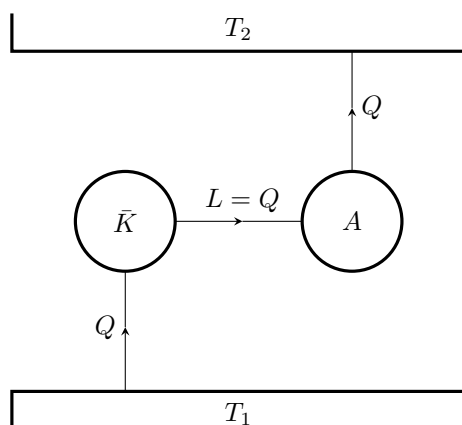


Figura 12: macchina di anti-kelvin usata per costruire una macchina di anti-clausius.

Kelvin \Rightarrow Clausius: dimostriamo che se l'enunciato di Clausius è falso allora lo è anche quello di Kelvin.

Supponiamo quindi di saper costruire una macchina termica \bar{C} che estrae una quantità di calore Q da una sorgente a temperatura T_1 e la cede ad una sorgente a temperatura $T_2 > T_1$. Costruiamo una seconda macchina B che sfrutta un ciclo di Carnot che ceda una quantità di calore Q alla sorgente T_1 estraendo Q' da T_2 e producendo un lavoro pari a L . Dal calcolo fatto in precedenza sappiamo che fissate le due temperature siamo in grado, variando n , V_A o V_B , di cedere una quantità qualsiasi di calore alla sorgente fredda. Mettendo insieme le due macchine ne otteniamo una che estrae calore da T_2 e lo trasforma in lavoro senza altro risultato, ovvero troviamo che l'enunciato di Kelvin è falso.

²³Possiamo semplicemente fare attrito direttamente sulla sorgente, per esempio facendoci girare delle palette all'interno se è fluida, o strofinandoci sopra un panno se è solida.

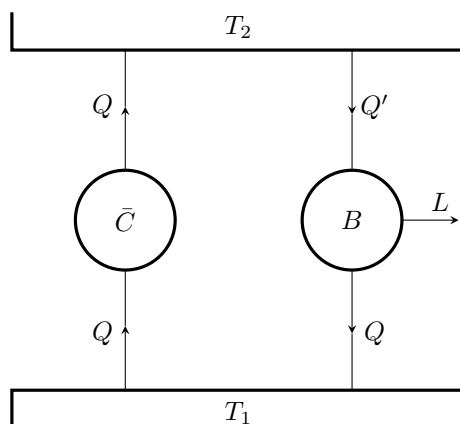


Figura 13: macchina di anti-clausius usata per costruire una macchina di anti-kelvin.

4.2 Macchine reversibili e irreversibili

Abbiamo trovato che non siamo liberi di trasformare liberamente calore in lavoro, quindi vogliamo determinare come possiamo massimizzare questa conversione. A questo scopo andiamo a riprendere un tipo di trasformazioni che abbiamo definito all'inizio della lezione: le trasformazioni reversibili. In fondo è abbastanza naturale, parlando di macchine termiche, chiedersi quali siano le proprietà delle macchine che possiamo utilizzare in un verso e nell'altro.

Dimostriamo un teorema preliminare: se una macchina termica che opera tra le temperature $T_1 < T_2$ cedendo Q_1 ad una ed estraendo Q_2 dall'altra produce un lavoro $L > 0$, allora $Q_1, Q_2 > 0$. Supponiamo che $Q_1 \leq 0$, ovvero che la sorgente fredda ceda calore: se così fosse, dopo un ciclo del motore potremmo mettere in contatto termico le due sorgenti per trasferire un calore pari a $-Q$ dalla sorgente calda a quella fredda. Fatto questo la macchina termica sarebbe allo stato iniziale avendo convertito in lavoro calore estratto dalla sorgente T_2 senza aver scambiato calore con la sorgente T_1 , ovvero avremmo violato il secondo principio. Abbiamo dimostrato che $Q_1 > 0$, ora dal primo principio troviamo:

$$Q_2 = L + Q_1 > 0.$$

Usando questo risultato possiamo dimostrare un teorema di grande importanza per la termodinamica, che ci permetterà di sviluppare la teoria in modi più astratti ma estremamente utili. Consideriamo due macchine termiche che operano tra le stesse sorgenti $T_1 < T_2$ cedendo Q_1 e Q'_1 alla prima, estraendo Q_2 e Q'_2 dalla seconda e producendo L e L' :

- Se la prima macchina è reversibile, allora

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{Q'_2}{Q'_1};$$

- Se entrambe le macchine sono reversibili, allora vale l'uguaglianza.

Dimostrazione: in generale il rapporto $\frac{Q_2}{Q_1}$ non sarà né intero né razionale, però siamo sicuri di poterlo approssimare con errore piccolo a piacere con un numero razionale, perciò possiamo scrivere

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{N'}{N}.$$

Facciamo compiere alla prima macchina N cicli al contrario (possiamo farlo perchè è reversibile) e alla seconda N' cicli. In questo processo lo scambio di calore con le sorgenti sarà:

$$\begin{aligned} Q_{1,\text{tot}} &= N'Q'_1 - NQ_1, \\ Q_{2,\text{tot}} &= N'Q'_2 - NQ_2, \end{aligned}$$

mentre il lavoro fatto sarà:

$$L_{\text{tot}} = N'L' - NL.$$

Per come abbiamo definito N e N' , il calore assorbito dalla sorgente calda è nullo. Dal primo principio sappiamo inoltre che:

$$L_{\text{tot}} = Q_{2,\text{tot}} - Q_{1,\text{tot}} = -Q_{1,\text{tot}}.$$

Le macchine termiche si trovano ora allo stato iniziale avendo scambiato calore solo con la sorgente T_1 . Per il secondo principio il lavoro deve quindi

essere negativo, ovvero $Q_{1,\text{tot}} \geq 0$, quindi possiamo scrivere, sfruttando la definizione di N e N' :

$$0 \leq Q_{1,\text{tot}} = N'Q'_1 - NQ_1 = N\frac{Q_2}{Q'_2}Q'_1 - NQ_1,$$

da cui ricaviamo la tesi:

$$\frac{Q'_1}{Q'_2} \leq \frac{Q_1}{Q_2} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{Q'_2}{Q'_1}.$$

Se la seconda macchina è reversibile allora vale anche la disuguaglianza opposta, che implica quindi l'uguaglianza.

Il teorema che abbiamo appena dimostrato può anche essere enunciato in un modo alternativo: date due sorgenti a temperature fissate, le macchine termiche reversibili che operano tra di esse avranno rendimento uguale e ogni macchina irreversibile avrà rendimento minore o uguale a questo. Infatti data la disuguaglianza appena dimostrata:

$$\eta = \frac{L}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{Q_{1,\text{rev}}}{Q_{2,\text{rev}}} = \eta_{\text{rev}}.$$

In particolare il rendimento massimo sarà uguale a quello di una macchina di Carnot reversibile, ovvero:

$$\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_1}{T_2}.$$

5 Entropia

5.1 Disuguaglianza di Clausius

Consideriamo un ciclo termodinamico in cui n sorgenti diverse scambiano ciascuna un calore Q_i con un sistema S durante una trasformazione, allora è possibile dimostrare la seguente disuguaglianza:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \tag{14}$$

Dove la somma è estesa alle n sorgenti di calore.

Dimostrazione. Consideriamo, oltre alle n sorgenti di calore coinvolte nel ciclo di partenza, altrettante macchine di Carnot C_i ciascuna operante fra le temperature T_0 e T_i . Ricordiamo la formula trovata prima per il calore assorbito dalla sorgente più fredda:

$$\tilde{Q}_i = nR(T_i) \ln \frac{V_i}{V_0} \quad (15)$$

Da cui deduciamo che modificando opportunamente i parametri della trasformazione si può far in modo da ottenere al seguente:

$$\tilde{Q}_i = Q_i \quad (16)$$

Da quanto fatto sul ciclo di Carnot otteniamo che, per ciascun ciclo C_i la sorgente a temperatura T_0 cede $Q_{ced,i}$:

$$Q_{ced,i} = \frac{T_0}{T_i} Q_i \quad (17)$$

Possiamo quindi considerare come unico ciclo la composizione dei cicli di Carnot C_i e del ciclo iniziale. Per costruzione abbiamo che ciascuna sorgente T_i non ha scambiato calore. La sorgente a T_0 invece ha scambiato:

$$Q_{tot} = \sum_i Q_{ced,i} = T_0 \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \quad (18)$$

Poiché il sistema compie un ciclo allora sarà vero che $Q = L$ in quanto, essendo temperatura iniziale e finale uguali, non vi è variazione di energia interna. Quindi se il segno di Q_{tot} fosse positivo allora anche il lavoro avrebbe segno positivo, il che implicherebbe aver estratto lavoro da un'unica sorgente a temperatura T_0 . Ciò è in contrasto con il secondo principio della termodinamica (formulazione di Clausius), dunque concludiamo che $Q_{tot} \leq 0$, ossia:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (19)$$

Osserviamo che, qualora il ciclo iniziale fosse reversibile, allora anche il ciclo composto lo sarebbe. Pertanto, considerando il ciclo inverso otterremmo:

$$Q_{tot} = \sum_i Q_{ced,i} = T_0 \sum_i \frac{-Q_i}{T_i} \quad (20)$$

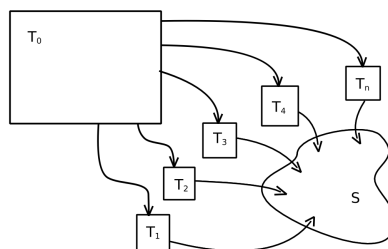


Figura 1: Schema del sistema considerato nella dimostrazione

In quanto cambiando il verso di percorrenza i calori assorbiti diventano calori ceduti (cambiando di segno). Anche in questo caso si ha la stessa disuguaglianza precedente, ma per via del segno si ottiene che:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \geq 0 \quad (21)$$

Avendo la doppia disuguaglianza, concludiamo che per una trasformazione reversibile vale:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (22)$$

□

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (23)$$

5.2 Verso l'entropia

Consideriamo una trasformazione fra due stati A e B , $\gamma_1 (A \rightarrow B)$. La disuguaglianza di Clausius si può quindi riscrivere come:

$$\begin{aligned} \sum_i \frac{Q_i}{T_i} + \sum_j \frac{Q_j}{T_j} &\leq 0 \\ \sum_i \frac{Q_i}{T_i} + \int_{\gamma_1} \frac{\delta Q}{T} &\leq 0 \\ \implies \sum_i \frac{Q_i}{T_i} &\leq - \int_{\gamma_1} \frac{\delta Q}{T} \end{aligned} \quad (24)$$

Nella prima disuguaglianza scritti gli indici i si riferiscono alla seconda trasformazione $B \rightarrow A$ mentre gli indici j si riferiscono alla trasformazione su γ_1 . La seconda sommatoria va intesa nel limite per $n \rightarrow \infty$, dove n è in numero di termini nella somma, in quanto possiamo considerare la trasformazione γ_1 essere eseguita permettendo al sistema di scambiare calore all'equilibrio termico con una serie di sorgenti a temperatura costante. Nel suddetto limite la somma può essere ben approssimata da un integrale dove T è la temperatura del sistema nei vari stadi della trasformazione. Infine qualora la trasformazione γ_1 sia reversibile, allora è ben definita $-\gamma_1 (B \rightarrow A)$ (trasformazione inversa) e si può scrivere:

$$\begin{aligned} - \int_{\gamma_1} \frac{\delta Q}{T} &= \int_{-\gamma_1} \frac{\delta Q}{T} \\ \implies \sum_i \frac{Q_i}{T_i} &\leq \int_{(A \rightarrow B)rev} \frac{\delta Q}{T} \end{aligned} \quad (25)$$

Da quest'ultima disuguaglianza deduciamo che l'integrale di Clausius eseguito su una trasformazione reversibile è maggiore dell'integrale (o somma) calcolato su qualsiasi altra trasformazione.²⁴

Un'altra importante osservazione è notare che, qualora anche la seconda trasformazione fosse stata reversibile, allora si sarebbero potuti ripetere gli

²⁴È importante notare che quando non il sistema non interagisce in modo isoterma con le sorgenti di calore, allora la temperatura presente nella somma non rappresenta la temperatura del sistema ma la temperatura della sorgente con il quale il sistema sta interagendo

stessi passaggi fatti per γ_1 . Si sarebbe pertanto potuta ottenere anche la disuguaglianza inversa ottenendo pertanto un'uguaglianza fra i due integrali. Ne deduciamo che la quantità $\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$, quando calcolata su una trasformazione reversibile, assume un valore indipendente dalla trasformazione reversibile scelta.

Definizione 5.1 (Variazione di Entropia). $\Delta S(A \rightarrow B) = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$

Notiamo che fissati uno dei due estremi di integrazione, la variazione di entropia è una funzione di stato se considerata come funzione dello stato di arrivo. Possiamo definire l'entropia, a meno di una costante arbitraria, proprio come:

Definizione 5.2 (Entropia). $S(A) = \int_O^A \frac{\delta Q}{T}$

Dove O è un qualsiasi stato fissato come "punto di riferimento" per il calcolo dell'entropia. L'integrale di Clausius quindi si riscrive come:

$$S(B) - S(A) = \int_{(A \rightarrow B)_{rev}} \frac{\delta Q}{T} \quad (26)$$

5.3 Proprietà dell'entropia

Una prima importante proprietà dell'entropia è l'additività. Come per l'energia interna, se abbiamo un sistema formato da due sottosistemi l'entropia totale è la somma delle entropie dei sottosistemi. Ciò è evidente se si considera la disuguaglianza di Clausius nel caso in cui il sistema è formato da due sottosistemi (anche a temperature diverse). Una trasformazione del sistema nella sua interezza può essere vista come più trasformazioni²⁵ ciascuna corrispondente ad un sottosistema. I passaggi fatti sopra possono quindi essere ripetuti per ciascun sottosistema e la quantità restante è la somma delle entropie dei sottosistemi.

²⁵non indipendenti

Valutiamo l'equazione 26, possiamo applicare a questa la disuguaglianza ottenuta in 25 per dedurre:

$$S(B) - S(A) \geq \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \quad (27)$$

Se ora consideriamo un sistema isolato allora, poichè il sistema non interagisce con l'esterno, non è possibile trasferirgli calore dunque $Q_i = 0$ e dunque la somma si annulla indipendentemente dalla trasformazione seguita dal sistema. Il termine sinistro invece non è detto che si annulli. Infatti ΔS è somma di integrali del tipo 26 e poichè i sottosistemi non sono isolati gli uni dagli altri, non è detto che per ciascuno valga $\delta Q = 0$.

Poiché il termine sinistro della disuguaglianza è indipendente dalla trasformazione considerata si ottiene che:

$$S(B) \geq S(A) \quad (28)$$

Dunque in un sistema isolato una trasformazione porta sempre all'aumento dell'entropia di un sistema. Concludiamo pertanto che se il sistema raggiunge uno stato di massima entropia allora non può più compiere alcuna trasformazione (a meno di trasformazioni isoentropiche).²⁶

A partire dalla definizione data, l'analisi ci garantisce che la variazione infinitesima dell'entropia è data da: $dS = \delta Q/T$. Notiamo che il differenziale adesso è un differenziale esatto. Ciò è quasi tautologico, se infatti consideriamo l'integrale di tale differenziale su una trasformazione reversibile, allora otteniamo la variazione di entropia fra gli estremi della trasformazione, che abbiamo già dimostrato essere indipendente dalla trasformazione considerata.

Usando questa relazione possiamo riscrivere il differenziale dell'energia.

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q - pdV \\ dU &= TdS - pdV \end{aligned} \quad (29)$$

Riorganizzando i termini dell'ultima scrittura differenziale ed utilizzando fatti già mostrati in precedenza si ottiene che per un gas perfetto in cui non si ha

²⁶Questo argomento verrà ripreso nella sezione 7.4

variazione del numero di moli del gas valgono i seguenti:

$$\begin{aligned}
 dS &= \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV \\
 &= \frac{nC_v dT}{T} + \frac{Nk_b}{V}dV \\
 \implies S &= nC_v \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + Nk_b \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)
 \end{aligned}
 \tag{30}$$

5.4 Alcune prime conseguenze

A partire dalla monotonia dell'entropia e dall'additività si possono mostrare delle disuguaglianze e condizioni di equilibrio che fino ad ora abbiamo dato per intuitive.

- **Equilibrio termico** Consideriamo due sistemi che scambiano energia senza variazione di volume (ad esempio sono posti a contatto termico)

$$\begin{aligned}
 dS &= \frac{dE_1}{T_1} + \frac{dE_2}{T_2} \\
 dE_1 + dE_2 &= 0 \\
 dS &= dE_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0
 \end{aligned}
 \tag{31}$$

Valutando separatamente i possibili segni della variazione di energia e delle temperature si ottiene:

$$\begin{aligned}
 dE_1 > 0 &\iff T_1 < T_2 \\
 dE_1 < 0 &\iff T_1 > T_2
 \end{aligned}
 \tag{32}$$

Abbiamo dunque ottenuto che il corpo a temperatura maggiore cede energia al corpo a temperatura minore.

- **Equilibrio meccanico** Consideriamo ora due sistemi che possono scambiare solo lavoro e non calore.

$$\begin{aligned} dS &= \frac{p_1}{T} dV_1 + \frac{p_2}{T} dV_2 \\ dV_1 + dV_2 &= 0 \\ dS &= dV_1 \left(\frac{+p_1 - p_2}{T_1} \right) \geq 0 \end{aligned} \tag{33}$$

Valutando separatamente i possibili segni della variazione di volume e delle pressioni si ottiene:

$$\begin{aligned} dV_1 < 0 &\iff p_1 < p_2 \\ dV_1 > 0 &\iff p_1 > p_2 \end{aligned} \tag{34}$$

Compe prima abbiamo ottenuto una verifica di un'altro fatto intuitivo, ossia che l'equilibrio meccanico fra due corpi avviene quando le pressioni sono uguali, e che il volume del corpo a pressone maggiore decresce.

- **Equilibrio chimico** Se consideriamo due specie chimiche che interagiscono senza scambiare lavoro o calore, a partire dalla formule 12 si ha:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\mu_1}{T} dN_1 + \frac{\mu_2}{T} dN_2 \\ dN_1 + dN_2 &= 0 \\ dS &= dN_1 \left(\frac{+\mu_1 - \mu_2}{T_1} \right) \geq 0 \end{aligned} \tag{35}$$

Valutando separatamente i possibili segni si ottiene:

$$\begin{aligned} dN_1 < 0 &\iff \mu_1 < \mu_2 \\ dN_1 > 0 &\iff \mu_1 > \mu_2 \end{aligned} \tag{36}$$

Da quanto appena visto si inizia ad intravedere una possibile strada per una formalizzazione di quanto abbiamo fatto finora. Infatti principi che abbiamo finora dato per veri in base all'intuito empirico emergono dalla monotonia dell'entropia. Più avanti accenneremo nuovamente a tale riformulazione della termodinamica.

6 Variabili naturali

Dalla scrittura del differenziale dell'energia possiamo dedurre che:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= T \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S &= -p \end{aligned} \tag{37}$$

²⁷ Come abbiamo già detto sotto certe ipotesi, l'energia interna si può scrivere come $U = nC_v T$ da cui potrei scrivere il differenziale dell'energia anche nella forma:

$$dU = nC_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \tag{38}$$

Nei due casi stiamo considerando sempre la stessa grandezza fisica dunque le due scritture, quando considerate nello stesso stato devono portare ad uguali risultati. C'è però una differenza sostanziale fra le due: in una assumiamo S e V essere quantità indipendenti, nella seconda invece T e V ²⁸. Ciò fa sì che le derivate parziali cambino significativamente, poiché non solo cambiano le variabili rispetto a cui si deriva, ma si cambiano anche le variabili che vengono mantenute fisse. Ad esempio nella prima scrittura quando si esegue la derivata rispetto al volume si mantiene l'entropia fissa, mentre nella seconda scrittura si mantiene fissa la temperatura. Ciò ha significative differenze nel calcolo della derivata in quanto non è detto che mantenendo fissa una variabile, anche l'altra rimanga fissa.

Incominciamo con identificare quante variabili sono necessarie per fissare univocamente il valore di una certa quantità O . Le variabili di stato sono p, V, T, N , in generale non sono tutte necessarie ad identificare lo stato del

²⁷Relazioni di questo tipo, in ambiti come la fisica statistica, possono anche essere considerate come definizioni di certe grandezze termodinamiche

²⁸La derivata rispetto al volume non dà contributo in quanto, come dimostrato dall'esperienza di Joule, è nulla

sistema, in quanto essendo presenti delle equazioni di stato, queste saranno legate fra di loro. Ad esempio nel caso dei gas perfetti abbiamo una sola equazione di stato, dunque solo tre di queste variabili sono indipendenti le une dalle altre. Come nel caso dell'energia interna, tuttavia, nulla vieta dal considerare come *variabile* una combinazione delle variabili di stato, purché sia ancora verificata l'indipendenza delle due variabili che considero (non posso considerare X e αX , αR come variabili poiché non sono indipendenti).

Ciò ovviamente si ripercuote soprattutto nella scrittura differenziale delle quantità. Se infatti fissassi tre su quattro delle variabili di stato, non potrei eseguire la derivata rispetto alla quarta, poiché il luogo di punti ammessi è solo un punto (basta vedere la derivata come rapporto incrementale). Nel caso dei gas perfetti si hanno due variabili indipendenti (purché si assuma il numero di particelle costante, altrimenti bisogna considerare tre variabili indipendenti). Una questione che quindi si pone è, fra le varie combinazioni possibili ce n'è una più conveniente? Ossia in cui l'espressione diventa particolarmente interessante anche dal punto di vista fisico? Che la risposta sia affermativa lo possiamo dedurre già dall'energia interna e dal suo differenziale: quando considero dS, dV come variabili indipendenti il differenziale può essere scritto in termini delle altre grandezze termodinamiche, cosa che non accade nelle altre scritture. Ad esempio usando T e V come variabili indipendenti, dU dipende da C_v , grandezza in generale non ben definita, in quanto dipende dallo specifico sistema considerato.

Definizione 6.1 (Variabili Naturali). Data una certa grandezza O , diciamo che certe variabili termodinamiche sono variabili naturali di tale grandezza se tutte le altre grandezze termodinamiche possono essere riscritte in termini delle variabili naturali e della grandezza O in modo indipendente dal sistema considerato.

Secondo questa definizione dunque, le variabili naturali dell'energia interna sono date dall'entropia e dal volume. Il calore specifico, come già detto, sebbene sia una grandezza termodinamica, non è una grandezza definita in modo indipendente dal sistema considerato, sistemi diversi hanno calori specifici diversi.

Pertanto un altro modo di vedere le variabili naturali è quello di variabili rispetto cui riesco a-priori (ossia senza fare considerazioni specifiche sul

sistema) ad ottenere la "massima" quantità di informazioni sulla quantità che sto considerando.

Un'applicazione utile delle variabili naturali è nel ricavare le cosiddette *relazioni di Maxwell* fra varie quantità. Consideriamo anzitutto il caso dell'energia interna. Come abbiamo già detto il suo differenziale è un differenziale esatto e ciò ha come conseguenza che le sue derivate commutino. Possiamo dunque trovare le seguenti relazioni:

$$\begin{aligned}
 dU &= TdS - pdV \\
 \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \\
 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} &= \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V
 \end{aligned} \tag{39}$$

Dunque a partire dalla scrittura differenziale dell'energia interna siamo riusciti a ricavare una *nuova* relazione fra la temperatura e la pressione. Quanto appena fatto lo possiamo generalizzare a qualsiasi altra quantità quando scritta nella sua forma differenziale, in quanto sapendo che è differenziale di una funzione sappiamo che è una forma esatta²⁹ e dunque possiamo riapplicare inalterati i passaggi appena compiuti. Queste relazioni inoltre, per via di come abbiamo definito le variabili naturali, sappiamo già che saranno vere indipendentemente dal sistema considerato.

6.1 Trasformata di Legendre

Come abbiamo visto sopra a partire dalla scrittura in forma differenziale dell'energia interna abbiamo trovato equazioni per le variabili termodinamiche della forma:

$$f_i = \frac{\partial O}{\partial x_i} \tag{40}$$

²⁹altro termine per differenziale esatto

In generale è possibile fare ciò a partire da grandezza O e le sue variabili naturali. Dove con x_i si sono indicate le variabili naturali. Prendendo le derivate miste inoltre riusciamo anche ad ottenere delle relazioni fra le f_i , in particolare:

$$\frac{\partial f_i}{\partial x_j} = \frac{\partial f_j}{\partial x_i} \quad (41)$$

Come è facile notare, a partire da dO non è possibile estrarre informazione sulle variabili naturali. Ciò non ci deve stupire molto in quanto le variabili naturali sono proprio quelle variabili che, rispetto ad O possono essere considerate senza alcun vincolo. Non essendoci vincoli quindi non possiamo trovare relazioni fra queste variabili. Ci chiediamo quindi se ci sia un'altra quantità O' per cui esistono delle nuove variabili naturali y_i , per cui possiamo scrivere delle relazioni "inverse" della forma:

$$x_i = \frac{\partial O'}{\partial y_i} \quad (42)$$

$$\iff dO' = \sum_{i=0}^{n_0} x_i dy_i + \sum_{i=n_0}^N f_i dx_i$$

con n_0 minore o al massimo uguale al numero totale di variabili naturali del sistema N . Una tale operazione si effettua con la **Trasformata di Legendre**, in particolare la trasformata O' di O è data da:

$$O' = \sum_{i=0}^{n_0} x_i y_i - O \quad (43)$$

$$y_i = \frac{\partial O}{\partial x_i} = f_i$$

Trasformata di Legendre. Dimostriamo la relazione innanzitutto per la trasformata rispetto ad una sola variabile naturale, per linearità del differenziale si potrà estendere quanto fatto a trasformazioni su un numero arbitrario di variabili. Ricordiamo innanzitutto la seguente relazione:

$$d(f \cdot g) = f \cdot dg + g \cdot df \quad (44)$$

Applichiamola sul termine del tipo $f_1 dx_1$

$$\begin{aligned}
 dO &= f_1 dx_1 + \sum_{i>1} f_i dx_i \\
 &= d(f_1 x_1) - x_1 df_1 + \sum_{i>1} f_i dx_i \\
 dO - d(f_1 x_1) &= -x_1 df_1 + \sum_{i>1} f_i dx_i \\
 d(O - f_1 x_1) &= -x_1 df_1 + \sum_{i>1} f_i dx_i
 \end{aligned} \tag{45}$$

Ponendo $O' = f_1 x_1 - O$, $y_1 = f_1$, $y_i = -x_i$ per $i > 1$ si ottiene quindi la condizione sul differenziale di O' e di conseguenza le relazioni sulle derivate scritte sopra. Le variabili y_i sono ancora variabili valide in quanto, come per ipotesi su O queste erano definite indipendentemente dal sistema, dunque sono ancora ben definite. \square

Attenzione, nel seguito talvolta useremo come trasformata di Legendre la forma $O' = O - f_1 x_1$ ciò non porta ad alcuna variazione del risultato appena trovato, porta solo ad una variazione del segno di alcune derivate. Lo stesso vale per la definizione delle nuove variabili naturali. Per non incorrere in errori, scriveremo la forma differenziale.

Ricordiamo inoltre che, dopo aver eseguito la trasformata di Legendre si sono anche cambiate le variabili naturali! Non sono le x_i ad essere considerate indipendenti, ma le y_i .

7 Potenziali termodinamici

Applicando la Trasformata di Legendre all'energia interna otteniamo i cosiddetti potenziali termodinamici.

7.1 Entalpia

L'entalpia di un sistema è definita come la trasformata di Legendre rispetto alla pressione ed al volume. In formule scriviamo:

$$\begin{aligned} H &= U + pV \\ dH &= TdS + Vdp + \mu dN \end{aligned} \quad (46)$$

7.2 Energia libera di Helmholtz

L'energia libera di Helmholtz, detta anche energia libera, è ottenuta come la trasformata di Legendre rispetto a temperatura ed entropia. Come vedremo dalla sua forma differenziale ha come variabili naturali solo variabili termodinamiche del sistema, in particolare T e V .

In formule si ha:

$$\begin{aligned} A &= U - TS \\ dA &= -SdT - pdV + \mu dN \end{aligned} \quad (47)$$

7.3 Energia di Gibbs

Trasformata di Legendre di A rispetto a pressione e volume, in formule si ha:

$$\begin{aligned} G &= A + PV = U - TS + PV \\ dG &= Vdp - SdT + \mu dN \end{aligned} \quad (48)$$

Valutiamo la dipendenza da variabili intensive ed estensive dell'energia di Gibbs. Essendo un'energia, G è una grandezza estensiva. Tuttavia le variabili da cui dipende sono grandezze:

- p è una grandezza intensiva

- T è una grandezza intensiva
- N è una grandezza estensiva

Pertanto, sarà necessario che G sia direttamente proporzionale ad N (altrimenti la condizione di estensività non si potrebbe verificare), ossia della forma $G = Ng(p, T)$ dove g è una grandezza intensiva in quanto dipende esclusivamente da grandezze intensive. Dalle derivate di G si ottengono le seguenti:

$$\begin{aligned}\frac{\partial G}{\partial N} &= g(p, T) \\ \frac{\partial G}{\partial N} &= \mu \\ g(p, T) &= \mu\end{aligned}\tag{49}$$

E dunque possiamo scrivere $G = \mu N$

7.4 Principio di massima entropia e minima energia

Consideriamo un sistema lasciato libero di evolvere fino ad una posizione di equilibrio: Un tale sistema lo possiamo considerare come un sistema che *esplora* liberamente lo spazio delle configurazioni a lui accessibili³⁰. Se quando esso si trova nella condizione di equilibrio la sua entropia non è massima, ossia esiste uno stato accessibile con entropia maggiore, nella sua evoluzione libera il sistema ricadrà spontaneamente in questa condizione, tuttavia non potrà tornare nella condizione di equilibrio per via della monotonia dell'entropia. Questo è un assurdo in quanto vuol dire che la posizione che avevamo considerato non era di equilibrio stabile. Pertanto uno stato di equilibrio è caratterizzato da un massimo dell'entropia. La ricerca dei punti di equilibrio si può quindi improntare massimizzando l'entropia con il vincolo che l'energia totale interna rimanga costante.

In modo più generale, applicando un ragionamento analogo per condizioni in cui l'energia è fissata e si lascia variare il volume, si ottiene che sia rispetto

³⁰Questa proprietà è chiamata ipotesi ergodica

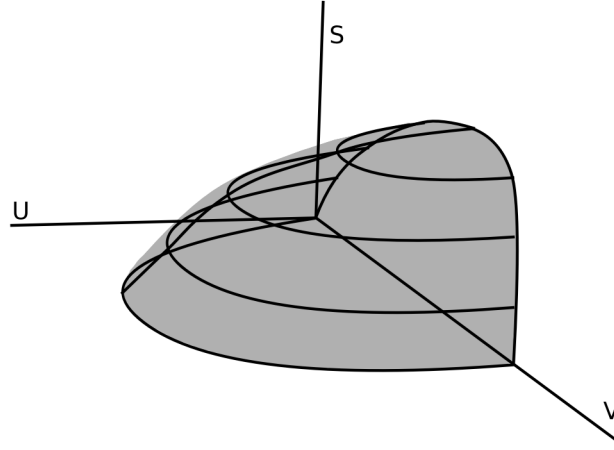


Figura 2: Grafico in cui si mostra schematicamente la concavità di $S(U, V)$, conseguenza dell'equazione 50

al volume, che rispetto all'energia interna, l'entropia è una funzione concava, ossia soddisfa la seguente disuguaglianza:

$$S(U + \Delta U, V + \Delta V) + S(U - \Delta U, V - \Delta V) \leq 2S(U, V) \quad (50)$$

$$\implies \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} < 0$$

La seconda equazione si ottiene sviluppando al secondo ordine la prima ed imponendo che la matrice Hessiana sia definita positiva. Lavorando sempre con la matrice Hessiana dell'entropia con variabili U, V ci si può ricondurre alla matrice Hessiana di $U(S, V)$ e si ottiene in particolare che anche questa è definita positiva. Ciò, assieme al fatto che $\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0$ implica che, fissata l'entropia, la condizione di equilibrio corrisponde ad un minimo dell'energia interna. Mostriamo che $\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0$:

Dimostrazione. Osserviamo innanzitutto che $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T > 0$. Procediamo derivando nuovamente quanto appena ottenuto:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial U} \frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V T \quad (51)$$

Procedendo in modo analogo su $\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}$ si ottiene:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V &= \frac{1}{T} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} &= \left(\frac{\partial(1/T)}{\partial U}\right)_V = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V < 0 \\ &\implies \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V > 0 \\ &\implies \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0 \end{aligned} \tag{52}$$

□

È importante notare che molti dei passaggi fatti sopra sarebbero sbagliati se si fossero considerate delle variabili indipendenti diverse da S e V per l'energia interna. Ci si potrebbe chiedere ad esempio se lo stesso risultato fosse vero se si tenesse fissa la pressione anziché il volume. Nel caso dell'energia interna non è vero che mantenendo fissa la pressione l'energia interna ha un minimo. Usando però i potenziali termodinamici scritti sopra ci possiamo accorgere che, in questo caso specifico, l'entalpia rispetto alla pressione si *comporta* in modo analogo a come l'energia interna si *comporta* rispetto al volume. In termini dell'entalpia si possono riscrivere, con le opportune correzioni, gli stessi passaggi eseguiti sopra, per poi giungere alle stesse conclusioni.

Condizioni analoghe ovviamente si possono verificare anche sugli altri potenziali termodinamici. I risultati sono riassunti in seguito:

$$\begin{aligned} (\Delta S)_{U,V,n} &< 0 \\ (\Delta U)_{S,V,n} &> 0 \\ (\Delta H)_{S,p,n} &> 0 \\ (\Delta A)_{T,V,n} &> 0 \\ (\Delta G)_{T,p,n} &> 0 \end{aligned} \tag{53}$$

Dove a pedice sono stati riportate le variabili del sistema che vanno mantenute fisse. Alla fine della sezione successiva si giungerà ad un risultato analogo attraverso un approccio più *fisico*.

7.5 Principio di massimo lavoro

Un'altra proprietà dei sistemi termodinamici, riconducibile ai principi variazionali trattati sopra è il principio del massimo lavoro. Consideriamo un sistema, non necessariamente all'equilibrio termodinamico. Come abbiamo più volte detto, se consideriamo due qualsiasi trasformazioni fra lo stato iniziale del sistema ed uno stesso stato finale, allora i lavori compiuti dal/sul sistema differiscono fra le due trasformazioni. Una domanda rilevante diventa pertanto, fissate le condizioni estreme, qual è il lavoro massimo estraibile dal sistema? Nella seguente analisi saranno considerati due casi distinti:

- Un sistema è portato da uno stato A ad uno finale B per mezzo di una macchina termica
- un corpo, non termoisolato, è immerso in uno sazio ambiente; è presente anche un oggetto, termicamente isolato, con cui può scambiare lavoro

Valutiamo anzitutto il primo dei due casi. Essendo noti gli stati iniziali e finali, allora è ben definita la variazione di energia interna ΔU . Possiamo dunque scrivere:

$$\begin{aligned}\Delta U &= -Q_{\text{ced}} - L \\ \Delta S_{\text{tot}} &= \Delta S_s + \Delta S_m \geq 0\end{aligned}\tag{54}$$

Dove si è indicato con $\Delta S_s, \Delta S_m$ rispettivamente le variazioni di entropia del sistema e della macchina. Siamo interessati al massimo lavoro estraibile dal sistema. Per definizione di entropia ΔS_m è funzione crescente di Q_{ced} , calore ceduto dal sistema alla macchina termica. Allora, essendo presente solo una macchina termica, ed essendo ΔS_s fissata dalle condizioni iniziali e finali del sistema, si ha che ΔS_{tot} è funzione monotona di Q_{ced} , e vale anche il viceversa. Notiamo dunque che il massimo lavoro si ottiene per il minimo valore di calore estratto e dunque per la minima variazione di entropia. Pertanto il massimo lavoro si ottiene su un ciclo reversibile e su tutti i cicli reversibili il lavoro estratto è uguale.

Un interessante utilizzo di ciò che è stato appena fatto si può ritrovare nel caso in cui si considerino due sistemi isolati termicamente, non a contatto.³¹ Non essendo a contatto, per poter permettere interazioni fra i due corpi sarà necessaria la presenza di un "terzo", una macchina termica attraverso cui i due sistemi possono interagire. Siamo dunque nel caso sopra descritto, una macchina termica che porta un sistema (in questo caso il sistema totale) da uno stato iniziale ad uno stato finale (stato di equilibrio termico). Allora, per quanto detto prima, il massimo lavoro estratto dal sistema è dato da un processo reversibile. In generale non è detto che le temperature rimangano costanti durante il ciclo. Consideriamo pertanto un ciclo in cui la macchina termica scambia una quantità di calore infinitesimo con i due corpi, così da poter considerare la variazione di temperatura dei due trascurabile. Il ciclo più semplice da considerare è uno in cui:

1. dal primo corpo estraggo energia isotermicamente
2. la macchina ora è come un "serbatoio di energia a temperatura T_1 , la raffreddo adiabaticamente per portarla a temperatura T_2
3. scambio il calore con il secondo corpo, sempre isotermicamente

In altri termini la macchina segue un ciclo di Carnot. Calcoliamo ora il lavoro massimo compiuto dalla macchina; dal primo corpo estrae energia $\delta E_1 = -T_1 \delta S_1$, mentre il secondo ne guadagna $\delta E_2 = T_2 \delta S_2$. Poiché il processo è reversibile si ha che la variazione totale di entropia è nulla, ossia $\delta S_1 = -\delta S_2$.

$$\begin{aligned} |\delta L|_{max} &= \delta E_1 - \delta E_2 = -(T_1 - T_2) \delta S_1 \\ \implies |\delta L|_{max} &= \frac{(T_1 - T_2)}{T_1} |\delta E_1| \end{aligned} \quad (55)$$

Dalle valutazioni appena concluse è evidente che questi ultimi passaggi sono indipendenti dal ciclo reversibile considerato, di conseguenza il lavoro massimo estratto è indipendente dalla trasformazione considerata (purché

³¹I due corpi non possono stare a contatto poiché altrimenti non scambierebbero energia per mezzo di lavoro ma per conduzione termica

una che rientri nelle condizioni richieste), ma solo dagli estremi. Otteniamo pertanto che la formula ottenuta per il rendimento delle macchine di Carnot vale anche per altri cicli reversibili (purchè siano rispettate le condizioni considerate)³²

Assumiamo ora che il sistema non sia termicamente isolato, ma che sia immerso in un ambiente esterno. Assumiamo inoltre che sia presente un secondo corpo, termicamente isolato, con cui il corpo di partenza può scambiare lavoro. In questa condizione dunque non è più vero che l'interezza dell'energia persa dal corpo viene ceduta al secondo sistema sotto forma di lavoro, ma una parte dell'energia del corpo di partenza viene ceduta all'ambiente. Anche in questo caso è ben posta la domanda del lavoro massimo che può essere estratto dal corpo di partenza.

Osserviamo innanzitutto che possiamo considerare il sistema *totale* come un sistema isolato. Sappiamo quindi che il lavoro massimo si ottiene su una trasformazione reversibile. Osserviamo inoltre che, se la trasformazione è reversibile, possiamo anche chiederci la domanda "*inversa*" ossia considerare il secondo sistema come una sorgente di lavoro che trasferisce energia al corpo non isolato. In questa condizione il lavoro massimo diventerà quindi un lavoro minimo da eseguire. Per la reversibilità del ciclo si dovrà avere che devono coincidere (a meno di un segno).

Consideriamo il ciclo *inverso* per cui il corpo termo-isolato compie del lavoro sul corpo nell'ambiente. Fissate le condizioni estreme cerchiamo il lavoro minimo per compiere la trasformazione. Adesso, oltre al lavoro compiuto dalla sorgente, anche l'ambiente contribuisce a variare l'energia interna del corpo in quanto compierà del lavoro su di esso e gli trasferirà del calore. Assumiamo che l'ambiente sia sufficientemente grande da poter considerare la sua temperatura e pressione costanti T_0, p_0 . Possiamo dunque scrivere le seguenti relazioni (il pedice 0 è utilizzato per descrivere grandezze relative

³²È importante ricordarsi che la formula è ricavata nell'ipotesi che le due sorgenti restino alla stessa temperatura durante il ciclo. Questa condizione non è sempre verificata sulle trasformazioni finite, basta considerare due sorgenti a capacità termica finita.

all'ambiente, L è il lavoro compiuto dalla sorgente termo-isolata):

$$\begin{aligned}
 \Delta V + \Delta V_0 &= 0 \\
 \Delta S + \Delta S_0 &\geq 0 \\
 \Delta U &= L + p_0 \Delta V_0 - T_0 \Delta S_0 \\
 \implies L &\geq \Delta U + p_0 \Delta V - T_0 \Delta S \\
 \implies L_{\min} &= \Delta(U + p_0 V - T_0 S)
 \end{aligned} \tag{56}$$

La quantità sulla parte destra dell'ultima disuguaglianza è indipendente dalla trasformazione considerata in quanto dipende esclusivamente da funzioni di stato del corpo nell'ambiente, pertanto, fissate le condizioni finali esso è univocamente determinato. Si ha inoltre che la seconda disuguaglianza è un'uguaglianza se si considerano trasformazioni reversibili. Da ciò si deduce che il valore minimo del lavoro si ottiene quando vale l'uguaglianza, ossia su una trasformazione reversibile. Si ha inoltre che esso non dipende dalla trasformazione reversibile considerata. Questo risultato si estende immediatamente al caso inverso, ossia in cui si estrae lavoro dal corpo nell'ambiente, notando che vale $|L_{\max}| = -L_{\min}$.

Sono particolarmente interessanti due casi particolari della relazione trovata prima. Assumiamo che il corpo sia in equilibrio termico con l'ambiente, allora la sua temperatura sarà T_0 .

- Se il volume resta costante allora si ottiene: $L_{\min} = \Delta(U - T_0 S) = \Delta A$
- Se assumiamo invece che sia in equilibrio meccanico con l'ambiente allora si ottiene che $p_0 = p$ e dunque $L_{\min} = \Delta(U + p_0 V - T_0 S) = \Delta G$

È interessante anche valutare il caso in cui (lasciando libero di variare lo stato finale del corpo) non si compie lavoro sul corpo immerso nell'ambiente. Questo caso dunque è equivalente a considerare un corpo lasciato libero di evolversi nell'ambiente esterno. In particolare varrà:

$$\Delta(U + p_0 V - T_0 S) \leq 0 \tag{57}$$

Ossia la funzione $U + p_0 V - T_0 S$ sarà una funzione decrescente, e dunque lo stato di equilibrio si raggiunge quando questa funzione raggiunge un minimo. Possiamo inoltre valutare anche i casi particolari valutati in precedenza. Consideriamo il corpo essere in equilibrio termico con l'ambiente.

- $\Delta(U - T_0S) = (\Delta A)_{T,V,n}$ e ha un minimo nel punto di equilibrio se il volume resta costante
- $\Delta(U + p_0V - T_0S) = (\Delta G)_{T,V,n}$ e ha un minimo nel punto di equilibrio se si ha equilibrio meccanico fra corpo ed ambiente

8 Terzo principio della termodinamica

Il terzo principio della termodinamica afferma che non è possibile raggiungere $T = 0$ con un numero finito di trasformazioni a partire da sorgenti a temperatura diversa da zero.

Dimostrazione. Prendiamo anzitutto in esame una macchina (frigorifera) agente fra due sorgenti a temperatura T_0 e T . Tale macchina scambierà con le sorgenti un certo calore Q_0 e Q , e se la macchina è una macchina ideale che segue il ciclo di Carnot si ha $Q_0/Q = T_0/T$. Abbiamo dimostrato che una macchina reale ha rendimento sempre strettamente inferiore ad una macchina ideale di Carnot. Di conseguenza valgono le seguenti disuguaglianze:

$$0 < \eta_{reale} < 1 - \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} \leq 1 \quad (58)$$

$$0 < \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} \leq 1$$

La macchina frigorifera permette dunque, ad ogni ciclo, di ridurre la temperatura del sistema da cui si estrae calore di un fattore pari a Q_0/Q . Essendo questo rapporto sempre finito e strettamente maggiore di zero allora la temperatura del sistema non potrà raggiungere zero con un numero finito di cicli. \square

Il terzo principio ha inoltre anche un'altra formulazione equivalente, nota anche come teorema di Nerst il quale afferma: "nel limite per $T \rightarrow 0$ l'entropia tende a zero". Per quanto detto fino ad ora è ininfluenza il valore a cui

l'entropia tende, in quanto l'entropia l'abbiamo definita a meno di una costante additiva³³, è rilevante invece il fatto che l'entropia abbia limite finito.

Notiamo tuttavia che apparentemente la formulazione trovata in precedenza per l'entropia non presenta tale caratteristica. Questa dipendendo dal logaritmo della temperatura non resta finita quando la temperatura tende a zero. Questo caso tuttavia non presenta alcun errore in quanto l'ipotesi che il calore specifico (a volume costante) sia costante è vera, come già detto, solo in un certo range di temperature. In particolar modo è falso che lo sia quando la temperatura tende allo zero assoluto ed il terzo principio ci dà semplicemente un'ulteriore verifica di ciò.

9 Un'altra formulazione della Termodinamica

Come abbiamo già accennato in precedenza 5.4 si posso riformulare i tre principi della termodinamica nel seguente modo:

1. $dU = \delta Q - \delta L$
2. $\oint_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} \geq 0$ dove l'uguaglianza vale se γ è reversibile
3. $S \rightarrow 0$ per $T \rightarrow 0$

L'unico principio che abbiamo cambiato è stato il secondo principio, riformulato in termini della disuguaglianza di Clausius. Abbiamo già mostrato che questa è equivalente all'enunciato di Kelvin quando abbiamo ottenuto le relazioni 32.

10 Teoria cinetica dei gas

Un altro approccio possibile alla descrizione dei sistemi termodinamici è quello statistico. L'idea di base è quella di cercare delle distribuzioni di

³³nella formulazione statistica è importante anche il valore del limite

probabilità per quantità microscopiche come velocità ed energia delle singole particelle, per poi legarle a quantità macroscopiche misurabili come pressione o temperatura.

L'approccio generale consiste nel considerare un certo set di N particelle che si possono muovere entro un certo volume. Assumiamo anche di conoscere l'energia interna media del sistema³⁴, come le particelle interagiscono a livello microscopico fra di loro e con campi esterni. Per descrivere ciascuna particella è necessario avere a disposizione sei grandezze: tre coordinate spaziali e tre coordinate che ne descrivano la velocità. Dunque, in generale, per descrivere il sistema nella sua interezza avremo bisogno di un totale di $6N$ coordinate. Se idealmente fossimo a conoscenza delle condizioni iniziali esatte, allora potremmo, essendo le interazioni note, prevedere le singole traiettorie e calcolare esattamente posizioni e velocità delle particelle nel tempo.

Purtroppo questo non è il caso: gli strumenti non hanno precisione infinita e per questo non potremo mai escludere dalle nostre misurazioni una certa barra di errore.³⁵ Dunque, per noi, osservatore esterno, una particella non potrà essere in una posizione ben definita, sarà sempre in un certo "quadrato" centrato da qualche parte nello spazio. Pertanto, sebbene sia vero che a-priori le sei grandezze che descrivano ciascuna particella possono assumere qualsiasi valore (pur sempre entro un range finito), possiamo considerare queste stesse grandezze come essere delle variabili discrete.

In questa configurazione possiamo quindi chiederci, ad esempio, fissata l'energia totale del sistema, quale sia la distribuzione di probabilità in cui si disporranno le particelle del sistema. Ossia vorremmo associare a ciascuna "casella" una probabilità, indice di quanto quella casella sia "frequentata" dalle particelle. Per fare ciò si può immaginare di compiere varie misurazioni registrando le frequenze con cui si registra ciascuna particella essere in una data casella. Tuttavia, non potendo, dall'esterno, distinguere le varie particelle l'una dall'altra, non si può essere certi che su N misurazioni una particella sia

³⁴quantità che può essere vista come il risultato di ripetute misurazioni delle energie delle particelle

³⁵Va anche tenuto in considerazione che in generale le equazioni con cui descriviamo le interazioni fra corpi sono dei *modelli* con cui descriviamo quanto osservato, non è possibile escludere quindi che anch'essi abbiano un certo livello di approssimazione, ossia non descrivano esattamente le interazioni considerate

stata contata più volte. Allora queste misurazioni andranno prese più volte per poter escludere queste fluttuazioni. Tuttavia, per via della natura statistica delle misurazioni, non è detto che due distribuzioni ottenute attraverso questo procedimento siano compatibili fra loro. È pertanto necessario trovare un modo di associare a ciascuna distribuzione una probabilità. Qui entra in gioco l'entropia, adesso come misura del nostro "grado di ignoranza" a riguardo del sistema. In particolar modo essa viene definita in modo da essere indice del numero di configurazioni delle particelle che conducono alla stessa distribuzione di probabilità. Le distribuzioni che ammettono un maggior numero di configurazioni delle particelle saranno più "probabili" di altre, nel senso che saranno quelle maggiormente misurate durante gli esperimenti. Ovviamente non è immediato che questa "nuova" entropia sia la stessa che abbiamo definito in precedenza, tuttavia si può ricavare che soddisfa anch'essa una relazione del tipo $dS = \delta Q/T$ ³⁶. Tale dimostrazione tuttavia va oltre gli scopi di questa trattazione. Si ottiene:

$$S = - \sum_i k_b p_i \log(p_i) \quad (59)$$

Dove p_i è la probabilità associata agli stati che si stanno considerando.³⁷

Per poter seguire questa strada è necessario sviluppare un nuovo formalismo (meccanica Hamiltoniana), pertanto ci limiteremo a seguire un approccio più euristico all'argomento. Assumeremo che esista una certa distribuzione di probabilità che descriva il nostro sistema, ma in opportune condizioni useremo argomentazioni su simmetrie e isotropia dello spazio per dedurre proprietà di queste distribuzioni in modo da valutare termini che si presentano nei conti.

10.1 Modello

Ci proponiamo di studiare un gas, confinato in un certo volume limitato. Il modo più semplice di descrivere tale sistema è quello di considerare un insieme

³⁶ovviamente ciò può essere fatto solo dopo aver "ritrovato" in certe grandezze statistiche un analogo di grandezze termodinamiche come δQ e di δL

³⁷Questa formula, detta entropia di Von Neumann, non è l'unica formulazione possibile dell'entropia. L'entropia di Boltzmann è proporzionale alla somma dei logaritmi delle probabilità e può essere ottenuta in modo più semplice da valutazioni sulla monotonia dell'entropia.

di N particelle, uguali, sferiche³⁸, le cui uniche interazioni sono costituite da urti elastici le une con le altre particelle nel gas³⁹. L'obiettivo è di descrivere le posizioni e le velocità delle particelle attraverso delle distribuzioni. Ad esempio si può considerare una distribuzione ρ funzione della posizione. Si ha che la probabilità che una particella si trovi in una posizione nello spazio per cui le sue coordinate sono comprese fra x e $x + dx$, y e $y + dy$, z e $z + dz$ è data da:

$$\rho(x, y, z) dx dy dz \quad (60)$$

Si può considerare una cosa analoga per le velocità, e considerare una distribuzione $F(v_x, v_y, v_z)$. Si ha pertanto che la probabilità che una particella abbia velocità con coordinate comprese fra v_x e $v_x + dv_x$, v_y e $v_y + dv_y$, v_z e $v_z + dv_z$ è data da:

$$F(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (61)$$

Nelle ipotesi considerate sopra osserveremo le seguenti:

1. lo spazio è isotropo
2. non esistono direzioni privilegiate in cui la particella si muove
3. non esistono posizioni privilegiate, dunque la probabilità di trovare una particella in un punto è uniforme

Allora, possiamo concludere che le distribuzioni di probabilità che descrivono la posizione e le velocità, possiamo scriverle come:

$$\begin{aligned} \rho(x, y, z) &= \rho_0 = 1/V_{\text{tot}} \\ F(v_x, v_y, v_z) &= f_1(v_x) f_1(v_y) f_1(v_z) \end{aligned} \quad (62)$$

Dove la prima è la distribuzione sulle posizioni, la seconda invece quella sulle velocità che si è scritta come prodotto di altre tre distribuzioni f_1 ciascuna delle quali rappresenta la distribuzione di probabilità sulla singola componente della velocità. Per isotropia dello spazio, queste tre distribuzioni dovranno

³⁸Iniziate ad imparare che ogni cosa è sferica, anche una mucca

³⁹Non sono presenti neanche campi esterni ad agire sulle particelle

essere uguali ed indipendenti (per questo la probabilità totale è il prodotto delle probabilità), per lo stesso motivo si dovrà avere che tali funzioni siano pari.

10.2 Pressione

Una prima quantità su cui ci possiamo interrogare è la pressione del gas, o per meglio dire la pressione che il gas esercita sulle pareti esterne. Fissato un certo intervallo dt possiamo stimare il numero di particelle che urtano con il muro. Particelle a velocità comprese fra v e $v + dv$ potranno urtare contro la parete solo se sono ad una distanza $l = dtv$.

Per semplificare i conti, poiché le componenti delle velocità lungo direzioni tangenti alla superficie della scatola non portano ad uno scambio di impulsi, possiamo ridurci a considerare solo le componenti che agiscono in direzione tangenziale. Pertanto se la faccia considerata giace sul piano yz è sufficiente considerare le componenti delle velocità lungo \hat{x} . Se abbiamo n molecole per unità di volume, quanto detto sopra ci porta a:

$$N = n(v_x dt A) \cdot (f_1(v_x) dv_x) \quad (63)$$

Dato che la particella, a seguito dell'urto, rimbalza indietro con velocità uguale in modulo (assumiamo la parete essere molto più massiva delle particelle), essa scambia con la parete un impulso pari a $2mv_x$, da cui segue:

$$\begin{aligned} \Delta Q_{tot} &= N \cdot (2mv_x) = 2mnf_1(v_x)v_x^2 dv_x A dt \\ F &= \frac{\Delta Q_{tot}}{dt} \\ p(v_x) &= F/A = 2mnf_1(v_x)v_x^2 dv_x \end{aligned} \quad (64)$$

Dove si è voluto rimarcare che la pressione così ottenuta è la pressione esercitata sulla parete, dovuta alle particelle che hanno velocità compresa fra v_x e $v_x + dv_x$. Per ottenere la pressione totale basta quindi integrare rispetto a tutti i valori positivi⁴⁰ di v_x ossia fra $(0, \infty)$.

⁴⁰non ha senso considerare i valori negativi, particelle con tali velocità infatti non urterebbero contro la parete

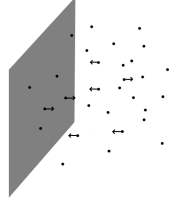


Figura 3: Disegno intuitivo delle particelle che urtano contro la parete del contenitore

$$\begin{aligned}
 p_{tot} &= \int_0^{\infty} 2mn f_1(v_x) v_x^2 dv_x \\
 &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} 2mn f_1(v_x) v_x^2 dv_x \\
 &= mn \langle v_x^2 \rangle
 \end{aligned}
 \tag{65}$$

Dove si è usata la simmetria della distribuzione per estendere l'integrale ad estremi $(-\infty, \infty)$ ed in seguito abbiamo riconosciuto la media della grandezza v_x^2 . Per via dell'isotropia dello spazio abbiamo che deve valere anche un'altra importante relazione:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle
 \tag{66}$$

Che ci permette di concludere, grazie alla linearità dell'integrale che $\langle v_x^2 \rangle = 1/3 \langle v^2 \rangle$ dove v ora indica il modulo totale della velocità della particella in esame. Otteniamo quindi:

$$p = \frac{2}{3} n \langle \frac{1}{2} m v^2 \rangle
 \tag{67}$$

In cui possiamo riconoscere la media delle energie cinetiche delle particelle che compongono il gas.

10.3 Più specie di gas

Assumiamo ora di avere due specie di gas nel nostro sistema, modellizzate da particelle con masse differenti (tutte le altre ipotesi restano invariate). Consideriamo l'urto fra due particelle di specie diverse. Dette rispettivamente $\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_b$ le velocità delle due particelle la velocità del centro di massa, osserviamo che le due velocità rilevanti ai fini dell'urto sono \vec{v}_b e $\vec{v}_r = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$ (velocità di avvicinamento delle particelle).

La velocità relativa come anche la velocità del baricentro hanno una distribuzione angolare uniforme, allora le loro medie sull'angolo solido sono nulle. Allora, se consideriamo una media di $\vec{v}_b \cdot \vec{v}_r$ questa media deve essere nulla. Sappiamo, dalle trasformazioni che legano \vec{v}_b, \vec{v}_r a \vec{v}_1, \vec{v}_2 , si ha che fissando i primi due i secondi vengono univocamente determinati. In particolar modo vale:

$$\begin{aligned}\vec{v}_1 &= \vec{v}_b + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \vec{v}_r \\ \vec{v}_2 &= \vec{v}_b - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \vec{v}_r\end{aligned}\tag{68}$$

Da cui si ottiene che l'integrale su tutti i possibili valori di \vec{v}_b e \vec{v}_r può essere riscritto in termini di integrali nelle variabili \vec{v}_1 e \vec{v}_2 , integrando su tutti i possibili valori di queste due variabili. Ci si può in particolar modo ricondurre a medie su \vec{v}_1 e \vec{v}_2 . Se riscriviamo la velocità del baricentro rispetto alle velocità delle due particelle abbiamo:

$$\begin{aligned}\vec{v}_b \cdot (\vec{v}_1 - \vec{v}_2) &= \left(\frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{m_1 + m_2} \right) \cdot (\vec{v}_1 - \vec{v}_2) \\ &= \frac{m_1(v_1^2 - \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2) + m_2(\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 - v_2^2)}{m_1 + m_2} \\ &= \frac{m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 + (m_2 - m_1) \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2}{m_1 + m_2}\end{aligned}\tag{69}$$

Usando la normalizzazione delle distribuzioni, quanto detto prima il termine $\vec{v}_b \cdot (\vec{v}_1 - \vec{v}_2)$ e osservando che la media di $\vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2$ è nulla. Otteniamo dunque:

$$\langle m_1 v_1^2 \rangle = \langle m_2 v_2^2 \rangle\tag{70}$$

Ossia le energie cinetiche dei due gas coincidono.

10.4 Collegamento con la temperatura

Nel sistema che abbiamo descritto finora la temperatura non è una grandezza definita. A partire da quanto appena detto sulle condizioni di equilibrio di miscele di più specie di particelle possiamo definire la temperatura. Come abbiamo appena verificato infatti l'energia cinetica, nella condizione di equilibrio, è indipendente dalla specie di gas considerato. Possiamo quindi identificare (a meno di costanti moltiplicative) l'energia media con la temperatura, ponendo $k_b T = 2/3 \langle 1/2 m v^2 \rangle$, che coincide con l'idea intuitiva della temperatura come indice di agitazione termica delle particelle del gas.⁴¹ L'energia totale media del sistema si scriverà quindi come $U = N \langle 1/2 m v^2 \rangle$ (dove N è il numero di particelle) e dunque otteniamo:

$$U = \frac{3}{2} N k_b T \quad (71)$$

Inoltre riconoscendo la pressione nel secondo termine si può scrivere:

$$N k_b T = N p / n = p V \quad (72)$$

Dove N è il numero totale di particelle mentre n le particelle per unità di volume. Abbiamo così ottenuto l'equazione di stato dei gas perfetti.

Una relazione utile che deriva banalmente da quanto scritto sopra ci permette, nota la temperatura, di calcolare la velocità quadratica media:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3 k_b T}{m} \quad (73)$$

10.5 Gas Perfetti

Nel caso dei Gas Perfetti l'approccio statistico descritto in precedenza non solo permette di ricavare nuovamente in un sistema più formale gli

⁴¹Attenzione questa non è una definizione formale della temperatura, stiamo semplicemente "ritrovando" la temperatura nel modello considerato

stessi risultati ottenuti adesso, permette anche di dedurre nuove proprietà del sistema. Ad esempio si possono estendere i risultati che abbiamo ottenuto in precedenza in modo intuitivo nel caso particolare di assenza di potenziale (isotropia dello spazio) a casi più generali in cui le particelle interagiscono con un campo esterno descritto da un potenziale U .

In queste ipotesi non sarà più vero che le particelle si distribuiscono in modo uniforme nello spazio (come avevamo dedotto nelle sezioni precedenti), si avrà invece una certa distribuzione funzione della velocità e del punto dello spazio che descrive il sistema considerato. Attenzione, non è detto, a-priori che una tale distribuzione si possa scomporre in due distribuzioni indipendenti sullo spazio delle velocità e sullo spazio delle posizioni. Ad esempio è possibile che in un sistema la probabilità che una particella abbia una certa velocità dipenda dalla sua posizione.

Sotto ipotesi abbastanza larghe si riesce a ricavare che la distribuzione delle particelle ha un andamento esponenziale, tale distribuzione è detta distribuzione di Boltzmann.

$$p \propto e^{-\frac{E}{k_b T}} \quad (74)$$

Dove con E si è indicata l'energia della particella, funzione delle velocità e della posizione. Per quanto concerne il coefficiente di proporzionalità, questo può essere dedotto attraverso la condizione di normalizzazione. Si richiede infatti che l'integrale della probabilità esteso all'intero spazio (sia delle posizioni che delle velocità) sia pari ad 1.

In particolar modo quando si considera il caso in cui l'energia si scrive come somma di un termine cinetico dipendente dalla velocità e di un potenziale dipendente solo dalla posizione si ottiene che l'esponenziale fattorizza i due termini dando quindi due distribuzioni indipendenti sulle posizioni e sulle velocità

$$\begin{aligned} E &= K(v_x, v_y, v_z) + U(x, y, z) \\ p(x, y, z) &\propto e^{-\frac{U}{k_b T}} \\ F(v_x, v_y, v_z) &\propto e^{-\frac{K}{k_b T}} \end{aligned} \quad (75)$$

A partire dalla distribuzione di Boltzmann è possibile anche derivare

formule per l'energia interna e le altre grandezze termodinamiche del sistema. Tuttavia questo risultato va oltre gli obiettivi di questa trattazione.

Esercizio Usando la distribuzione di Boltzmann si può stimare la densità dell'atmosfera al variare dell'altezza nell'atmosfera. Da questo risultato si ricavi l'andamento della pressione al variare dell'altezza. Si provi a svolgere l'esercizio inverso: si consideri un gas in soggetto al potenziale gravitazionale, si stimi l'andamento della pressione e si trovi la distribuzione del gas al variare dell'altezza.

Conseguenza di questi risultati si ha la così detta *legge di equipartizione dell'energia*, ossia in condizioni standard per la temperatura e volume⁴² in un sistema non immerso in un campo esterno con una sola specie di particella, ciascun grado di libertà contribuisce in egual modo all'energia totale del sistema. In particolare vale che per ogni grado di libertà bisogna aggiungere all'energia interna un termine del tipo $1/2k_bT$. Dunque per un sistema ad l gradi di libertà si ha:

$$\begin{aligned}c_v &= \frac{l}{2} \\c_p &= \frac{l+2}{2} \\U &= \frac{l}{2}k_bT\end{aligned}\tag{76}$$

Un primo accenno a questo risultato lo avevamo già dedotto nel caso affrontato in precedenza attraverso le simmetrie del problema. Questo risultato però è più profondo, in quanto coinvolge anche i gradi di libertà rotazionali oltre che quelli traslazionali. Nel caso di una particella monoatomica, i gradi di libertà sono solo tre (velocità di traslazione) in quanto non è possibile determinare un asse di rotazione specifico. Per una particella biatomica invece due assi di rotazione sono ben definiti e dunque i gradi di libertà diventano cinque.

⁴²in condizioni analoghe a quelle in cui vale che il calore specifico è costante

	l	c_v	c_p	U
monoatomico	3	3/2	5/2	$3/2Nk_bT$
biatomico	5	5/2	7/2	$5/2Nk_bT$

Tabella 1: tavola dei valori di c_v , c_p e corrispondentemente di U per tipi di gas differenti

10.6 Gas reali

La teoria sviluppata per i gas perfetti in parte può anche essere estesa ai gas reali purché siano sufficientemente rarefatti. Si può in parte migliorare l'accuratezza del modello riesaminando i termini dell'equazione di stato. Nel caso di un gas perfetto si assume che le dimensioni del volume occupato dalle particelle siano trascurabili rispetto a quelle del sistema e che gli urti fra le particelle siano completamente elastici. L'ipotesi sul volume può essere riscritta come segue:

$$V_m = V - b, \quad b \ll V \quad (77)$$

Dove V indica il volume totale del sistema, mentre b il volume occupato dalle particelle. Se siamo nell'ipotesi in cui il gas non è influenzato da un campo esterno, allora possiamo esprimere la probabilità di trovare una particella in un punto dello spazio come $p = 1/V_m$. Dunque la probabilità di trovarne due in un elemento di volume è circa $1/V_m^2$, assumendo che le due probabilità siano indipendenti. Da ciò si può dunque stimare il numero di urti, stima che ci interessa in quanto, se gli urti non sono elastici, allora una parte dell'energia delle particelle viene dissipata. Ciò ha come conseguenza che la velocità delle particelle si riduce e dunque diminuisce anche il numero di urti con la parete, riducendo anche la pressione esercitata sulle pareti. Di conseguenza se assumiamo che il sistema si comporti da gas perfetto (P_{gp}) stiamo sovrastimando la pressione esercitata dal gas sulle pareti (P_r) del sistema in quanto non consideriamo la parziale dissipazione di energia. Dunque scriviamo:

$$P_{gp} = P_r + a/V_m^2 \quad (78)$$

Le costanti a, b usate per descrivere il gas saranno specifiche al sistema considerato, sono dette *costanti di Van der Waals*. Riscrivendo l'equazione di stato dei gas perfetti in termini di V_m e P_r si ottiene una nuova equazione di

stato.

$$\left(P_r + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = nRT \quad (79)$$

Quanto dedotto in precedenza si può riesaminare nel caso di questa nuova equazione di stato. Di particolare interesse sono le trasformazioni isoterme. Adesso infatti non hanno più la forma di iperboli. In particolar modo al variare della temperatura presentano un comportamento particolare, descritto in figura 4. Come si evince dalla figura esiste una temperatura, detta temperatura critica, che delimita due zone in cui il sistema assume due comportamenti differenti. Per temperature maggiori della temperatura critica (temperature supercritiche) il sistema si comporta in modo analogo, a meno dei termini correttivi, alle isoterme nei gas reali. Per temperature inferiori alla temperatura critica (sub-critiche) invece compaiono due estremi, un massimo ed un minimo. Un comportamento abbastanza particolare, che indicherebbe che per certe temperature per alcuni valori del volume, la pressione cresce al crescere del volume. Questo è un effetto delle approssimazioni da cui si è derivata la legge. A rigore un tale risultato non è completamente assurdo. Dal punto di vista fisico la condizione $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$ è valido per gasi che si trovano in una condizione stabile. Pertanto il fatto che ci sia una regione in cui $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \geq 0$ indica che il gas attraversa degli stati instabili. Un tale comportamento effettivamente si osserva in natura: quando si comprime isotermicamente un gas, se questo è mantenuto a temperature sufficientemente basse subisce una transizione di fase passando allo stato liquido. Un tale comportamento, può essere studiato utilizzando il potenziale chimico. Imporre che tutto il sistema sia all'equilibrio, meccanico termodinamico e chimico equivale a richiedere:

- le due fasi sono ad uguale pressione
- le due fasi siano ad uguale temperatura
- le due fasi sono in equilibrio chimico, che come abbiamo visto nella sezione 5.4, impone $\mu_1 = \mu_2$

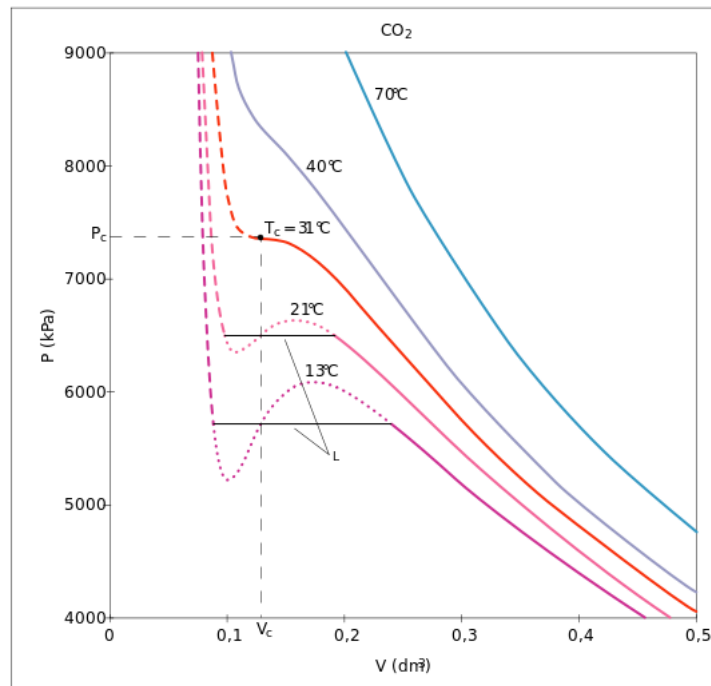


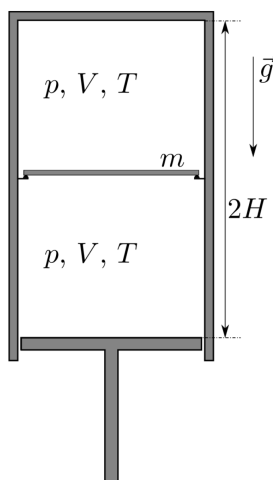
Figura 4: raffigurazione delle isobare descritte dall'equazione di stato ottenuta

Imponendo queste condizioni si può trovare una relazione fra pressione e temperatura che permette di concludere che, fissata la temperatura, in una tale transizione di fase, la pressione rimanga costante.

Come si vede in figura, solitamente tale comportamento è corretto sostituendo la regione dove sono presenti le *gobbe* con un tratto orizzontale. Tale tratto è scelto in modo tale che l'area sottesa resti invariata. Tale scelta, nota come *regola di Maxwell*, è necessaria per poter assicurare che l'energia interna e l'entropia siano ancora funzioni di stato.

11 Esercizi

Esercizio 1 (EuPhO 2021). Un contenitore cilindrico isolato di altezza $2H$ e volume $2V$ è chiuso inferiormente da un pistone isolante. Il cilindro è diviso in due camere inizialmente identiche da un diaframma isolante di massa m . Il diaframma appoggia su un bordo circolare e una guarnizione tra questi garantisce una chiusura ermetica. Entrambe le camere sono riempite di elio gassoso a pressione p e temperatura T .



Una forza è applicata al pistone, che si muove lentamente verso l'alto.

- Trovare il volume V_0 della camera inferiore quando il gas comincia a passare da una camera all'altra.
- Trovare la temperatura T_1 della camera superiore quando il pistone arriva a toccare il diaframma.
- Trovare la temperatura T_2 nella camera inferiore immediatamente prima che il pistone tocchi il diaframma.

Esercizio 2. Si consideri un contenitore adiabatico di volume V diviso in due scomparti da un setto scorrevole anch'esso impermeabile al calore. Inizialmente nei due scomparti si trovano n moli di gas perfetto monoatomico alle temperature $T_2 > T_1$.

- Determinare i volumi iniziali occupati dai due gas.

- b. Se si lascia passare calore spontaneamente attraverso il setto, quanto vale la temperatura finale raggiunta dal sistema all'equilibrio? Di quanto è variata l'entropia?
- c. Tornando alla situazione iniziale del setto adiabatico, trovare il massimo lavoro estraibile dal sistema.

Esercizio 3. Si considerino tre corpi di capacità termica C indipendente dalla temperatura. Il sistema non può scambiare lavoro o calore con l'esterno. Note le temperature iniziali T_1^i , T_2^i e T_3^i , si vuole trovare la temperatura massima T^+ a cui si può portare uno dei tre corpi.

- a. Ipotizziamo di fissare la variazione di entropia ΔS tra lo stato finale e quello iniziale. Dimostrare che, dato questo vincolo, per massimizzare T^+ è necessario che questa rispetti la seguente relazione:

$$T^+(T^+ - T_1^i - T_2^i - T_3^i)^2 = 4T_1^iT_2^iT_3^ie^{\frac{\Delta S}{C}}.$$

- b. Quali delle (potenzialmente tre) soluzioni dell'equazione sono fisicamente possibili? Quale valore di ΔS massimizza T^+ ?

Esercizio 4 (legge di Stefan-Boltzmann). Si consideri una scatola di volume V contenente solo radiazione elettromagnetica, la cui densità di energia u possiamo assumere essere uniforme e indipendente dal volume stesso:

$$u \equiv \frac{U}{V} = u(T).$$

- a. Sapendo che vale $p = u/3$, dove p è la pressione esercitata dai fotoni sul contenitore, sfruttare il differenziale dell'entropia $S(U, V)$ per dimostrare che:

$$U = \kappa VT^4,$$

per una costante κ che non siamo in grado di determinare.

- b. Sfruttare questo risultato per dimostrare la legge di Stefan-Boltzmann per la potenza P irradiata da un corpo a temperatura T con superficie S :

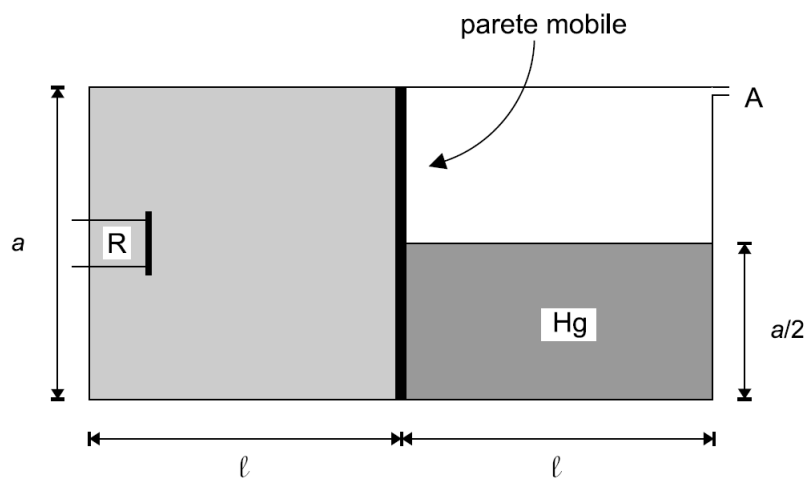
$$P = \sigma ST^4,$$

dove σ è nuovamente indeterminata.

Esercizio 5 (Senigallia 2010). Una mole di gas perfetto biatomico segue un ciclo termodinamico formato da un riscaldamento isocoro seguito da un'espansione adiabatica e una compressione isobara. La prima e la terza trasformazione sono reversibili, la seconda non è quasi-statica. Chiamando A , B e C gli stati intermedi del ciclo, si fissi $T_A = 290K$ e $V_C = 2V_A$.

- Quali valori di T_B , con $T_B > T_A$, sono fisicamente possibili?
- Per quali valori di T_B il ciclo fa lavoro sull'ambiente? Per quali subisce lavoro?
- Calcolare il rendimento $\eta = L/Q_{\text{ass}}$ nel caso di lavoro fatto e l'efficienza frigorifera $\zeta = Q_{\text{ass}}/|L|$ nel caso di lavoro subito. Studiare i valori limite delle due grandezze agli estremi del dominio di valori possibili per T_B .

Esercizio 6 (Senigallia 2000). Una parete mobile di massa e spessore trascurabili può scorrere, senza attrito e rimanendo sempre verticale, all'interno di un recipiente a forma di parallelepipedo di dimensioni $a \times a \times l$, dove gli spigoli l sono posti in orizzontale.



La parte sinistra del contenitore è riempita con n moli di gas perfetto monoatomico, mentre quella destra, che è in comunicazione con l'esterno attraverso la fessura A , contiene mercurio (densità ρ_{Hg}), il cui volume è uguale a un quarto del volume totale del contenitore.

- Determinare, all'equilibrio, la pressione del gas p in funzione del suo volume V .

Partendo dalla situazione iniziale di equilibrio in cui il setto si trova a metà del recipiente, il gas viene scaldato lentamente da una resistenza R facendolo quindi espandere.

- b. Determinare la temperatura del gas nel momento in cui tutto il mercurio viene espulso dal contenitore.
- c. Calcolare il lavoro compiuto dal gas e il calore ad esso fornito.

Si usino i seguenti dati numerici: $a = 4.00$ cm, $l = 10.00$ cm, $p_{\text{atm}} = 101.3$ kPa, $n = 300$ mol e $\rho_{\text{Hg}} = 13.6 \cdot 10^3$ kg m⁻³.

Può essere utile ricordare che: $\int_a^b \frac{dx}{(1-x)^2} = \frac{1}{1-b} - \frac{1}{1-a}$.

Esercizio 7. Un cilindro chiuso da un pistone contiene 2 moli di gas perfetto biatomico. A partire da uno stato di equilibrio a temperatura $T_A = 330$ K e volume $V_A = 20$ L, il gas subisce una trasformazione reversibile $A \rightarrow B$ tale che il prodotto tra il volume V e la temperatura T rimane costante. Alla fine di questa prima trasformazione si raggiunge un volume finale $V_B = \frac{3}{2}V_A$ ed una temperatura $T_B < T_A$. Il gas subisce quindi una trasformazione isoterma reversibile $B \rightarrow C$ tale che il volume ritorna al valore iniziale, $V_C = V_A$. Infine, il gas subisce una trasformazione $C \rightarrow A$ nella quale si blocca il pistone ed il sistema viene messo in contatto con un termostato a temperatura T_A .

- a. Disegnare la trasformazione nel piano di Clapeyron.
- b. Calcolare la pressione p_B nello stato B .
- c. Determinare le quantità di lavoro e di calore scambiate dal sistema lungo tutte le trasformazioni e il rendimento del ciclo.
- d. Individuare l'andamento del calore specifico molare c_{AB} del gas lungo la trasformazione $A \rightarrow B$.

Esercizio 8 (ciclo Diesel). Un ciclo Diesel è costituito da una trasformazione adiabatica, seguita da un'isocora, di nuovo un'adiabatica ed infine un'isobara. Noti i rapporti:

$$r = \frac{V_A}{V_B},$$

$$\alpha = \frac{V_C}{V_B},$$

mostrare che il rendimento è dato da:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma r^{\gamma-1}} \frac{\alpha^\gamma - 1}{\alpha - 1}.$$

Esercizio 9 (ciclo Otto). Il ciclo Otto è costituito da due trasformazioni adiabatiche e due trasformazioni isocore. Noto $\alpha = V_D/V_C$ mostrare che il rendimento è dato da:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\alpha^{\gamma-1}}.$$

Esercizio 10. Si consideri un ciclo costituito da un'espansione adiabatica ($A \rightarrow B$) e una compressione isobara ($B \rightarrow C$) reversibili seguite da un'isocora irreversibile ($C \rightarrow A$). Note le temperature T_A e T_B , trovare il lavoro compiuto dal sistema in un ciclo.

Esercizio 11. Si consideri un ciclo irreversibile costituito da un'isocora ($A \rightarrow B$) e da un'espansione isoterma ($B \rightarrow C$) reversibili, seguite da una compressione isobara irreversibile ($C \rightarrow A$). Note la temperatura T_B e il calore Q_{BC} trovare:

- a. la variazione di entropia sull'isoterma;
- b. la temperatura T_A ;
- c. il lavoro compiuto dal sistema;
- d. la variazione totale di entropia.

Esercizio 12 (trasformazioni politropiche). Si ha un sistema costituito da un pistone e da n moli di gas. Il recipiente è adiabatico, ma il gas può scambiare calore con il cilindro scorrevole che ha massa m e calore specifico c .

- a. Considerando una variazione reversibile infinitesima di volume dV , trovare la variazione di pressione dp .
- b. Ricavare la capacità termica molare del gas per la trasformazione considerata.

Esercizio 13. Si consideri il sistema formato da un cilindro di sezione S posto in orizzontale, chiuso a un estremo da un setto isolante di massa m e spessore trascurabile che può scorrere senza attrito lungo il cilindro. All'interno del cilindro sono poste n moli di gas perfetto, mentre la superficie esterna del

setto è sottoposta alla pressione atmosferica. Chiamando x la distanza del setto dal fondo del cilindro, trovarne la posizione di equilibrio x_0 nei seguenti casi:

- a. le pareti laterali del cilindro sono adiabatiche, mentre la base no. Questa viene messa in contatto con un bagno termico a temperatura T_0 ;
- b. anche la base del cilindro è isolante e l'energia del gas all'equilibrio è la stessa del sistema all'equilibrio della domanda precedente.

Gli equilibri trovati vengono ora perturbati dando un piccolo colpo al setto, in modo che questo abbia velocità iniziale v_0 .

- c. Si calcoli, nei due casi, la legge oraria $x(t)$ del setto nell'ipotesi di piccole oscillazioni e di trasformazioni reversibili.
- d. Quale condizione deve rispettare v_0 affinché le oscillazioni si possano considerare piccole?

Chiamiamo *tempo di rilassamento* τ_{rel} il tempo caratteristico con cui il sistema fuori equilibrio termodinamico raggiunge l'equilibrio.

- e. Qual è il tempo caratteristico τ_{osc} delle oscillazioni? Quale condizione deve rispettare perché le trasformazioni possano considerarsi reversibili? Quale relazione tra i parametri del sistema se ne deduce?

Il setto viene ora collegato, tramite un sistema meccanico, ad un set di spatole all'interno di un serbatoio di acqua, così che il suo movimento le metta in rotazione all'interno del liquido, scaldandolo per attrito.

- f. Nell'ipotesi che la forza sul setto dovuta all'attrito sia proporzionale alla sua velocità ($F_{\text{att}} = -\alpha\dot{x}$, con α positivo), si trovi nuovamente la legge oraria per piccole oscillazioni nei due casi.
- g. Si calcoli il calore trasferito al serbatoio in funzione del tempo.
- h. Si determini l'andamento temporale dell'energia del sistema gas-setto. L'energia complessiva di gas, setto e serbatoio si conserva? Se no, perché?

Si consideri infine il caso in cui le pareti non siano perfettamente adiabatiche, ma lasciano passare, nell'unità di tempo una quantità di calore proporzionale alla differenza di temperatura fra esterno ed interno.

$$dQ = \alpha(T_{\text{int}} - T_0)dt \quad (80)$$

- i. si descriva il moto del pistone, confrontandolo con le casistiche studiate sopra
- j. si calcoli la legge oraria

Può essere utile la relazione $(1 + z)^a \approx 1 + az$ per $z \ll 1$.

Esercizio 14 (IPhO 1999). Un contenitore cilindrico, con asse verticale, contiene n moli di un gas che possiamo considerare con buona approssimazione perfetto. Il cilindro è chiuso superiormente da un setto mobile in vetro di massa m e raggio r . Si trascuri l'attrito, le perdite di gas e le perdite di calore attraverso le pareti e il setto. Il cilindro è in un ambiente a temperatura T_0 e pressione p_0 , che possiamo considerare costanti e indipendenti dalle trasformazioni del gas. Inizialmente anche il gas si trova a temperatura T_0 .

Puntiamo ora un laser monocromo (lunghezza d'onda λ) sul vetro del cilindro. Assumiamo che vetro e aria non assorbano la radiazione, ma che il gas nel cilindro la assorba totalmente. Le sue molecole raggiungono quindi stati eccitati, per poi tornare allo stato fondamentale emettendo raggi infrarossi che sono nuovamente assorbiti dalle molecole del gas o riflessi dalle pareti del cilindro, incluso il vetro. L'energia assorbita è quindi trasformata in tempi molto brevi in agitazione termica. Si osserva che il setto si alza di Δh prima che il laser venga spento dopo un tempo Δt dalla sua accensione.

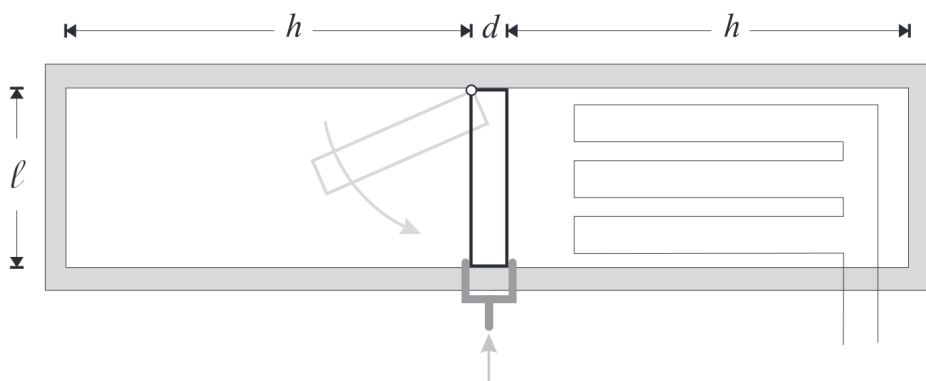
- a. Si calcolino temperatura e pressione del gas prima e dopo l'irradiazione.
- b. Si calcolino il lavoro compiuto dal gas e l'energia da esso assorbita durante l'irradiazione.
- c. Si determini il numero di fotoni emessi dal laser per unità di tempo.
- d. Si determini l'efficienza η della conversione di energia ottica in variazione dell'energia potenziale del setto di vetro.

Il cilindro viene ora ruotato lentamente e posto in orizzontale.

- e. La pressione e la temperatura del gas variano? Se sì, dire quali valori vengono raggiunti.

Esercizio 15 (Senigallia 2016). L'interno di un contenitore con pareti isolanti a sezione quadrata è lungo $2h + d$. Un setto mobile di forma quadrata di lato l e spessore d può essere ruotato per dividere a tenuta stagna in due parti uguali

il contenitore. Nel contenitore vengono immesse $2n$ moli di elio a temperatura T_0 e successivamente il setto viene lentamente abbassato e fissato con il blocco mostrato in figura; in questa è riportata schematicamente anche una resistenza elettrica r , la cui reale geometria è tale da poter scaldare uniformemente il gas contenuto nella camera di destra; il volume occupato dalla resistenza può essere ignorato. La capacità termica dell'elemento riscaldante e del setto siano trascurabili.



Il circuito elettrico viene collegato ad un generatore di f.e.m. \mathcal{E} per un breve tempo Δt . Si faccia l'ipotesi che in questo tempo il setto costituisca un buon isolante termico tra le due camere; in altri termini, il coefficiente k di conduzione termica del setto è piccolo ma non trascurabile su tempi lunghi.

- Ricavare l'espressione della potenza W_r erogata dal riscaldatore e calcolare la temperatura T_1 del gas alla fine del riscaldamento.
- Ricavare l'espressione del valore massimo della potenza W_d dispersa attraverso il setto durante il riscaldamento.
- Dal confronto delle due potenze, individuare la condizione che deve soddisfare il coefficiente di conduzione k del materiale con cui è fatto il setto perché l'ipotesi che esso costituisca un buon isolante termico sia valida.
- In termini delle grandezze date, esprimere la forza che il blocco deve esercitare sul setto al momento in cui si spegne l'elemento riscaldante.

Dato che il setto non è un perfetto isolante, le due parti di gas si porteranno in un tempo lungo all'equilibrio termico (questo è detto processo di termalizzazione).

- e. Calcolare la temperatura di equilibrio termico T_{eq} del sistema.

Si indichi con δQ il calore scambiato in un tempo dt tra le due parti di gas, con T_f la temperatura del gas freddo, con T_c quella del gas caldo.

- f. Poiché il processo di termalizzazione è irreversibile, l'entropia del sistema aumenta. Di quanto?

Per rendere reversibile il processo di termalizzazione, con delle opportune modifiche e dopo aver sostituito il setto con uno perfettamente isolante, si mettono in contatto le due camere attraverso una macchina reversibile di Carnot e si ripete l'esperienza facendo eseguire alla macchina cicli infinitesimi tra le temperature istantanee T_f e T_c dei due gas, fino a raggiungere l'equilibrio termico.

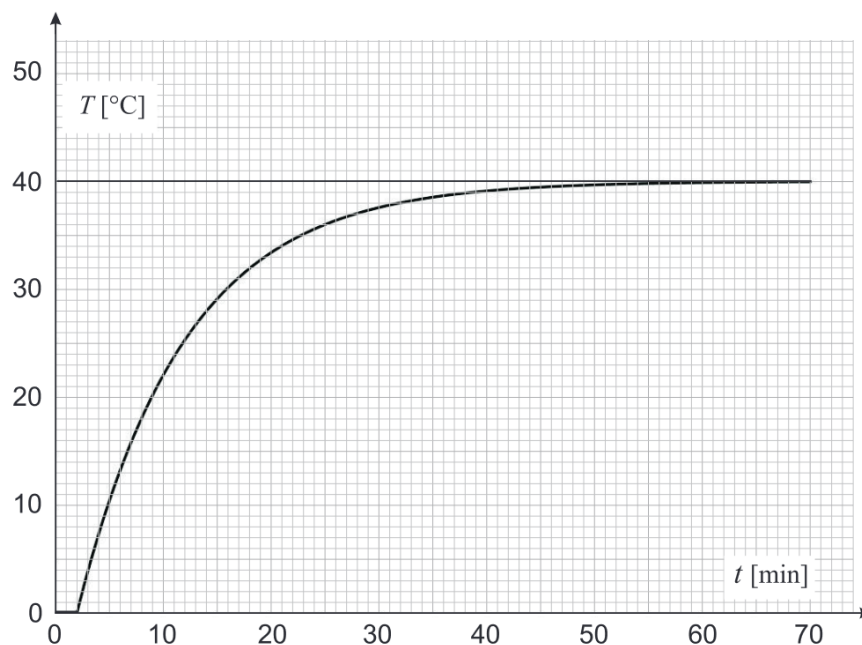
- g. Spiegare perché la temperatura finale del gas sarà adesso minore di quella trovata sopra, al punto 5.
- h. Determinare la temperatura di equilibrio termico T_{rev} , che si raggiunge facendo uso della macchina reversibile.

Esercizio 16 (febbraio 2019). Un riscaldatore elettrico eroga una potenza $P_0 = 150$ W. All'istante $t = 0$ esso viene inserito in un recipiente contenente una miscela di acqua liquida e ghiaccio, a 0°C e alla pressione standard; sia m_0 la massa iniziale di ghiaccio ed M la massa totale della miscela. La miscela viene mescolata in modo tale che la sua temperatura T sia sempre uniforme in tutta la sua massa.

Inizialmente si supponga che il sistema costituito dalla miscela con immerso il riscaldatore non scambi calore con l'ambiente esterno, considerando trascurabili sia la capacità termica del recipiente che la quantità d'acqua evaporata prima dell'ebollizione.

- a. Determinare l'istante t_0 in cui il ghiaccio si è fuso completamente e la successiva variazione di temperatura della miscela dT nel tempo dt . Tracciare un grafico qualitativo dell'andamento della temperatura T della miscela nel tempo t , a partire dall'istante $t = 0$ fino all'ebollizione, indicando su di esso le grandezze trovate sopra: t_0 , dT e dt .

Se invece il sistema scambia calore con l'ambiente esterno, l'andamento della temperatura T della miscela, in funzione del tempo t , è quello rappresentato nel seguente grafico.



Si faccia l'ipotesi che il calore disperso all'esterno per unità di tempo sia proporzionale alla differenza di temperatura tra la miscela e l'ambiente esterno,

$$\frac{\delta Q}{dt} = \alpha(T - T_a),$$

dove T è ancora la temperatura della miscela, T_a è la temperatura dell'ambiente e α è un parametro indipendente dalla temperatura. Si assuma che la temperatura dell'ambiente sia costante e valga $T_a = 0^\circ\text{C}$, in modo che risulti più semplicemente

$$\frac{\delta Q}{dt} = \alpha T,$$

con T sempre espresso in $^\circ\text{C}$. Considerando ancora trascurabili sia la capacità termica del recipiente che la quantità d'acqua che evapora prima dell'ebollizione, si risponda alle seguenti domande, ricavando i dati necessari dal grafico $T(t)$.

- b. Determinare la massa iniziale m_0 del ghiaccio nella miscela.
- c. Determinare la massa totale M della miscela.
- d. Determinare il parametro α .

- e. Determinare la potenza massima P_{\max} del riscaldatore, in modo tale che l'acqua non arrivi all'ebollizione.
- f. Mantenendo gli stessi valori per le masse e per il coefficiente α , determinare il tempo t^* in cui inizierebbe l'ebollizione dell'acqua se la potenza emessa dal riscaldatore elettrico valesse $P^* = 425 \text{ W}$.

Esercizio 17 (IPhO 1992). In questo problema si vuole calcolare la temperatura di un satellite sferico con un diametro di 1 m. Si assuma che il satellite rimanga a temperatura uniforme e che tutta la sua superficie sia rivestita dalla stessa sostanza. Il satellite si trova vicino alla terra, ma fuori dalla sua ombra.

La temperatura superficiale del sole (la sua temperatura di corpo nero) è $T_{\text{sun}} = 6000 \text{ K}$, il suo raggio è $R_{\text{sun}} = 6.96 \times 10^8 \text{ m}$ e la distanza tra sole e terra è $R = 1.5 \times 10^{11} \text{ m}$. La potenza irradiata per unità di superficie da un corpo nero è data dalla legge di Stefan-Boltzmann $P = \sigma T^4$, dove σ è la costante universale $5.67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$. In prima approssimazione, si assuma che sole e satellite assorbano tutta la radiazione elettromagnetica incidente su di essi.

- a. Si calcoli la temperatura del satellite all'equilibrio.

Lo spettro della radiazione di corpo nero $u(T, f)$ di un corpo a temperatura T rispetta la legge di Planck:

$$u(T, f)df = \frac{8\pi k^4 T^4}{c^3 h^3} \frac{\eta^3 d\eta}{e^\eta - 1},$$

dove $\eta = hf/kT$ e $u(T, f)df$ è la densità di energia della radiazione elettromagnetica in un intervallo di frequenze $[f, f + df]$. Nell'equazione $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}$ è la costante di Planck, $k = 1.4 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ è la costante di Boltzmann e $c = 3.0 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ è la velocità della luce.

Lo spettro di corpo nero, integrato su tutte le frequenze f e su tutte le direzioni di emissione, dà la potenza totale irradiata per unità di area $P = \sigma T^4$ come espressa nella legge di Stefan-Boltzmann, da cui

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3}.$$

In molte applicazioni è necessario mantenere il satellite più freddo possibile. Per fare questo, gli ingegneri usano una pittura riflettente che riflette la luce

oltre una frequenza limite, ma non impedisce alla radiazione a frequenze più basse di essere emessa. Assumere che la frequenza limite corrisponda a $hf/k = 1200$ K.

- b. Qual è la nuova temperatura di equilibrio del satellite? Non è richiesta una soluzione esatta, si approssimi quando necessario e si evitino integrazioni noiose. L'integrale su tutto il dominio è

$$\int_0^{\infty} \frac{\eta^3 d\eta}{e^\eta - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

e il massimo di $\eta^3/(e^\eta - 1)$ si trova in $\eta \approx 2.82$. Per valori di η piccoli si può espandere l'esponenziale come $e^\eta \approx 1 + \eta$.

- c. Se abbiamo ora un satellite reale, con pannelli solari che generano elettricità, il calore dissipato dai componenti elettronici nel satellite è un'ulteriore sorgente di calore. Assumendo che la potenza di questa sorgente sia 1 kW, qual è la temperatura di equilibrio del satellite, sempre con la pittura riflettente?
- d. Un'azienda pubblicizza una pittura speciale nel seguente modo: "questa pittura riflette più del 90% della radiazione incidente, ma irradiano a tutte le frequenze come un corpo nero, raffreddando così molto il satellite.". Questa pittura può esistere? Perché?
- e. Che proprietà deve avere la pittura per aumentare la temperatura di equilibrio oltre a quella calcolata nel primo punto?

Esercizio 18 (EuPhO 2017). Si consideri un disco sottile di massa M ed area superficiale S . Questo è inizialmente sospeso (non è presente un campo gravitazionale) in un gas a temperatura T_0 . La sua temperatura iniziale è $T_1 = 1000T_0$. Una delle facce del disco coperta con uno strato perfettamente isolante, l'altra invece è in ottimo contatto termico con il gas. Una particella di massa m del gas, quando entra in contatto con questa faccia del cilindro raggiunge immediatamente la temperatura T_1 .

- a. stimare l'accelerazione iniziale del disco a_0
- b. stimare la velocità massima raggiunta dal disco v_{\max}

Approssimazioni suggerite:

- Si consideri la capacità termica del disco essere dell'ordine di Nk_b dove N è il numero di atomi nel disco.
- Si assuma inoltre che le masse molari del gas e del materiale di cui è costituito il disco siano dello stesso ordine di grandezza.
- si assuma che il cammino libero medio delle particelle del gas sia molto maggiore delle dimensioni del disco
- si trascurino gli effetti di bordo

Esercizio 19 . Si ha un gas ionizzato, sia $n(\vec{r}), p(\vec{r})$ le distribuzioni rispettivamente degli ioni negativi e di quelli positivi. Noto che le cariche positive libere hanno una carica Ze mentre quelle negative una carica di $-e$.

- a. si descriva la distribuzione di cariche
- b. viene inserita una carica Q positiva in un punto dello spazio, si descriva la distribuzione di cariche risultante, nell'approssimazione in cui l'energia di interazione elettrostatica sia molto minore di quella dell'agitazione termica.