

# Termodinamica Base

Giovanni Francesco Zirilli, Edoardo Loiero

8 febbraio 2024

## Sommario

Argomento centrale della lezione sono i concetti base della termodinamica classica, con alcune applicazioni. Si parte da nozioni intuitive quali pressione e temperatura, per poi dare una formulazione astratta e generale basata sulle leggi fondamentali della termodinamica. Inoltre, verranno introdotti strumenti quali la trasformata di Legendre e l'uso delle derivate parziali, e verrà data una breve introduzione alla teoria cinetica dei gas, come assaggio di ciò che è poi evoluto nella moderna meccanica statistica.

## Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Preludio Matematico</b>	<b>3</b>
2.1	Differenziali esatti e non esatti . . . . .	4
2.2	Trasformata di Legendre . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Stati termodinamici e trasformazioni</b>	<b>7</b>
3.1	Variabili termodinamiche ed equazioni di stato . . . . .	7
3.2	Equilibrio termodinamico e trasformazioni quasi-statiche . . . . .	8
<b>4</b>	<b>Energia interna</b>	<b>9</b>
4.1	Primo principio della termodinamica . . . . .	10
4.2	Forma differenziale del primo principio . . . . .	12
<b>5</b>	<b>Gas Perfetti</b>	<b>15</b>
5.1	Energia interna . . . . .	15
5.2	Calore specifico . . . . .	16
5.3	Trasformazioni note per i gas perfetti . . . . .	17
5.4	Ciclo di Carnot . . . . .	22
<b>6</b>	<b>Macchine termiche</b>	<b>24</b>
6.1	Secondo principio della termodinamica . . . . .	25
<b>7</b>	<b>Entropia</b>	<b>26</b>
7.1	Disuguaglianza di Clausius . . . . .	26
7.2	Verso l'entropia . . . . .	28
7.3	Proprietà dell'entropia . . . . .	29
7.4	Alcune prime conseguenze . . . . .	30

7.5	Principio di massimo lavoro . . . . .	31
7.6	Massimo rendimento . . . . .	34
<b>8</b>	<b>Variabili naturali</b>	<b>35</b>
<b>9</b>	<b>Potenziali termodinamici</b>	<b>37</b>
9.1	Entalpia . . . . .	37
9.2	Energia libera di Helmholtz . . . . .	37
9.3	Energia di Gibbs . . . . .	37
9.4	Principio di massima entropia e minima energia . . . . .	38
9.5	Di nuovo sul massimo lavoro . . . . .	40
<b>10</b>	<b>Terzo principio della termodinamica</b>	<b>41</b>
<b>11</b>	<b>Gas reali e transizioni di fase</b>	<b>41</b>
11.1	L'equazione di Clausius-Clapeyron . . . . .	41
11.2	La legge di van der Waals . . . . .	42
<b>12</b>	<b>Stefan Boltzmann</b>	<b>45</b>
12.1	Pressione ed energia . . . . .	47
12.2	Legge di Stefan Boltzmann . . . . .	49
12.3	Temperatura delle stelle . . . . .	49
<b>13</b>	<b>Esercizi</b>	<b>50</b>
13.1	Ordine consigliato . . . . .	59

## 1 Introduzione

Per mezzo della meccanica classica siamo in grado di descrivere il moto di quanto ci circonda, tuttavia la complessità del problema cresce sempre più all'aumentare del numero di corpi coinvolti. Non solo è difficile prevedere teoricamente il comportamento specifico di ciascun corpo, ma risulta anche complicato<sup>1</sup> avere un confronto con la realtà sperimentale in quanto spesso anche piccoli errori (che ad esempio possono emergere nella preparazione dell'esperimento) nelle condizioni iniziali portano ad evoluzioni profondamente differenti.

Un approccio possibile, sebbene appaia paradossale, è quello di *ridurre* il numero di variabili con cui si descrive il sistema, ossia: anzicchè porsi come obiettivo quello di descrivere *completamente* il sistema, sapendo la posizione, angolo, e velocità di ciascun corpo che lo compone, si può optare per descrivere delle proprietà *medie* del sistema come la velocità media o la pressione esercitata su una parete esterna. Non tratteremo di come questa *media* venga eseguita (è un argomento di cui si occupa principalmente la fisica statistica), invece troveremo relazioni che legano le grandezze che da tale media emergono. Avendo ben in mente l'immagine intuitiva della materia come delle sferette infinitesime che interagiscono l'una con l'altra, risulta naturale identificare tali grandezze come grandezze che descrivono il sistema *macroscopicamente* e non *microscopicamente*. Ciò rispecchia il fatto che non sempre sono le quantità *microscopiche* quelle di nostro interesse. Ad esempio, quando compriamo al supermercato un litro di acqua demineralizzata, non ci preoccupiamo minimamente del numero esatto di atomi che ci portiamo a casa, ma solo delle sue dimensioni macroscopiche (il volume). O ancora, in un laboratorio di chimica, la velocità di ogni singolo atomo in un campione di azoto è irrilevante ai fini dello studio della sua reattività in presenza di altre sostanze. Da qui emerge la termodinamica. Il nostro approccio alla materia sarà più vicino allo sviluppo *storico* nel senso che descriveremo il sistema in termini di variabili *misurabili* che sappiamo descrivere il sistema tramite esperienze sperimentali. Ad esempio la temperatura sarà, prima, una grandezza misurabile e in quanto tale legittimata a descrivere il sistema, solo in seconda battuta la riconosciamo come un indice dell'agitazione termica delle particelle che compongono il sistema.

Inoltre ci limiteremo a considerare condizioni di equilibrio o delle trasformazioni *quasistatiche*. Tutto ciò è possibile grazie al fatto che gli esperimenti abbiano in generale scale temporali molti ordini di grandezza superiori rispetto a quelle atomiche, che si aggirano attorno ai  $10^{-15}$  secondi. Dunque qualsiasi variazione macroscopica, per quanto veloce, apparirà sempre infinitamente lenta (appunto, quasistatica) se guardata "dal punto di vista" delle particelle che compongono il sistema.<sup>2</sup>

## 2 Preludio Matematico

In questa sezione verranno introdotti strumenti matematici che serviranno nel corso della lezione. L'approccio non sarà matematicamente rigoroso ma

---

<sup>1</sup>Spesso anche impossibile in quanto i sistemi considerati sono formati da un numero di particelle confrontabile con il numero di Avgrado ( $10^{23}$ )

<sup>2</sup>In effetti questo, come anche la differenza fra le scale di lunghezza macroscopiche e microscopiche, legittima la *media* di cui si parlava prima

verranno presentate una serie di nozioni avvalendosi dell'intuito fisico.

## 2.1 Differenziali esatti e non esatti

Ci troveremo spesso a considerare trasformazioni di varia natura che coinvolgono grandezze termodinamiche come pressione, volume e temperatura. Nello studio di tali processi è spesso più utile considerare la *versione infinitesima* del problema. Quando si considerano delle variazioni infinitesime certe scritte possono essere semplificate per via di approssimazioni, riducendo così la complessità del problema. Ad esempio se si considera una macchina termica che scambia calore con una sorgente con capacità termica finita, la temperatura di quest'ultima varia nel tempo in modo non banale. Tuttavia, se si considerano dei *passi infinitesimi* in cui la macchina scambia una quantità di calore infinitesima con la sorgente, allora la temperatura della sorgente può essere considerata costante durante questo processo.

Spesso dovremo lavorare con funzioni di più variabili reali. Data una funzione  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , vogliamo studiare il suo comportamento locale, e cioè se mi trovo in un punto  $p = (\xi_1, \dots, \xi_n)$ , come cambia il valore di  $f$  se mi muovo nelle sue vicinanze. Se lo spostamento è *piccolo* allora si può eseguire uno sviluppo in serie di Taylor, tenendo in conto solo i termini lineari. Dall'analisi matematica si ha dunque la seguente formula:

$$df = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i}(p) dx_i \quad (1)$$

dove  $df$  rappresenta la variazione infinitesima della funzione  $f$  attorno a dei valori di riferimento per le variabili  $x_i$  le cui variazioni sono date da  $dx_i$ . Per calcolare la variazione di  $f$  tra due punti  $A$  e  $B$  che si trovano a distanza finita, occorre integrare lungo un percorso che congiunga i due punti. Si ottiene:

$$f(B) - f(A) = \int_A^B df = \int_A^B \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i \quad (2)$$

Inoltre si ha che in questo caso, per quanto generale, l'integrale non dipende dal cammino considerato ma solo dagli estremi.

Tuttavia, quando lavoriamo direttamente con i differenziali, non è detto che le scritte differenziali siano ottenibili come differenziali di funzioni, di conseguenza, quando li si integra non è detto che il risultato ottenuto sia indipendente dal cammino su cui si integra. Da qui sorge l'esigenza di distinguere il caso dei differenziali *esatti* e quelli non esatti: solo i primi godono della suddetta proprietà. Osserviamo che se abbiamo un differenziale esatto, integrando è possibile ottenere (a meno di una costante additiva) la funzione di partenza. Pertanto possiamo affermare la seguente:

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, in caso contrario è inesatto.

Esempi di questi due tipi di differenziale che incontreremo più avanti sono rispettivamente l'energia interna e il lavoro.

## 2.2 Trasformata di Legendre

Consideriamo una grandezza  $O(x_1, \dots, x_n)$  di cui è nota la forma differenziale  $dO = \sum_i f_i dx_i$  dove si ha:

$$f_i = \frac{\partial O}{\partial x_i} \quad (3)$$

In questo caso, poiché la forma differenziale che abbiamo scritto è un differenziale esatto si ha che le derivate seconde commutano<sup>3</sup>. Prendendo le derivate miste si ottengono delle relazioni fra le  $f_i$ , in particolare:

$$\frac{\partial f_i}{\partial x_j} = \frac{\partial f_j}{\partial x_i} \quad (4)$$

In alcuni casi può essere necessario trovare delle relazioni *inverse* per trovare i valori delle, o di alcune delle,  $x_i$  sotto certi vincoli esterni. Uno dei problemi principali quando si ha un problema di questo tipo è proprio prendere le derivate, come si metterà in luce alla fine di questa sezione, quando sono presenti dei vincoli i risultati delle derivate possono essere diversi se non si presta attenzione a certi dettagli. Per evitare problemi di questa natura ci si può chiedere se esista un'alta quantità  $O'$  per cui esistono delle nuove variabili  $y_i$ , per cui possiamo scrivere delle relazioni "*inverse*" della forma:

$$\begin{aligned} x_i &= \frac{\partial O'}{\partial y_i} \\ \Leftrightarrow dO' &= \sum_{i=0}^{n_0} x_i dy_i + \sum_{i=n_0}^N f_i dx_i \end{aligned} \quad (5)$$

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

$$\begin{aligned} O'(y_0, \dots, y_{n_0}, x_{n_0+1}, \dots, x_N) &= \sum_{i=0}^{n_0} x_i y_i - O \\ y_i &= \frac{\partial O}{\partial x_i} = f_i \end{aligned} \quad (6)$$

È importante notare che le variabili considerate indipendenti in  $O'$  sono diverse da quelle considerate indipendenti in  $O$ .

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

$$d(f \cdot g) = f \cdot dg + g \cdot df \quad (7)$$

---

<sup>3</sup>ossia  $\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial x}$

Applichiamola sul termine del tipo  $f_1 dx_1$

$$\begin{aligned}
 dO &= f_1 dx_1 + \sum_{i>1} f_i dx_i \\
 &= d(f_1 x_1) - x_1 df_1 + \sum_{i>1} f_i dx_i \\
 dO - d(f_1 x_1) &= -x_1 df_1 + \sum_{i>1} f_i dx_i \\
 d(O - f_1 x_1) &= -x_1 df_1 + \sum_{i>1} f_i dx_i
 \end{aligned} \tag{8}$$

Ponendo  $O' = f_1 x_1 - O$ ,  $y_1 = f_1$  si ottiene quindi la condizione sul differenziale di  $O'$  e di conseguenza le relazioni sulle derivate scritte sopra. Sopra abbiamo *invertito* solo nella coppia di variabili  $x_1, y_1$  senza alterare la forma differenziale nelle altre variabili  $x_i$ . Pertanto quando si vorrà eseguire una tale trasformazione su un certo sottoinsieme delle variabili  $x_i$  sarà sufficiente trasformare una per volta le variabili considerate (non è necessario eseguire le trasformazioni con uno specifico ordinamento).

□

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. Per non incorrere in errori, scriveremo la forma differenziale.

La trasformata di Legendre sarà uno strumento utile per studiare gli equilibri in diverse condizioni, ad esempio a pressione, volume o temperatura costante. Come vedremo più avanti il motivo principale è la necessità di prestare attenzione a quali variabili vengono considerate fisse. Quando si esegue una derivata parziale infatti vanno mantenute fisse tutte le variabili (ossia vanno considerate come costanti) eccetto quella in cui si deriva, ciò viene detto derivare rispetto alle dipendenze *esplicite* della funzione nella variabile in cui si deriva. Tuttavia si può incorrere in errori nel momento in cui sono presenti delle relazioni che legano le variabili considerate<sup>4</sup>. Ora infatti, oltre a dipendenze *esplicite* nella variabile in cui si deriva si possono avere anche dipendenze *implicite*. È qui che bisogna prestare attenzione dunque a quali variabili vengono mantenute fisse. Qui di seguito un esempio.

Consideriamo la seguente funzione di due variabili con un vincolo extra.

$$\begin{aligned}
 f(x, y) &= x + y \\
 xy &= z
 \end{aligned} \tag{9}$$

È evidente in questo caso che quando si deriva in  $x$  si presenta un'ambiguità:  $y$  va considerata una costante per cui la derivata in  $x$  si annulla, oppure va considerata come  $\frac{z}{x}$  per cui la sua derivata è  $-\frac{y}{x}$ ? Non è presente una risposta univoca alla domanda, il tutto dipende da cosa stiamo considerando fissato: se stiamo derivando a  $y = \text{costante}$  allora la prima risposta è quella corretta, se

<sup>4</sup>Nel caso della termodinamica avremo ad esempio le equazioni di stato che mettono in relazione le varie variabili del sistema

invece stiamo derivando a  $z = \text{costante}$  allora è la seconda. Per questo diventa importante specificare, oltre alle variabili in cui si deriva, anche quali vengono mantenute fisse. Quanto sopra ad esempio viene riscritto come:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y &= 1 \\ \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_z &= 1 - \frac{z}{x^2} = 1 - \frac{y}{x} \end{aligned} \tag{10}$$

### 3 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.

#### 3.1 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 sul piano 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 le variabili termodinamiche che useremo dipendono da molti fattori, che cambiano in base alla situazione. In generale i sistemi che studieremo saranno descritti dalle variabili *volume*, *pressione* e *temperatura*<sup>5</sup>, 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: sarebbe inutile se la nostra  $f$  fosse identicamente nulla per ogni valore delle nostre variabili termodinamiche.

Possiamo quindi definire uno *stato termodinamico* come l'insieme degli stati fisici microscopici che producono stessi valori delle variabili termodinamiche. Questa definizione ci permette di ignorare il fatto che non siamo in grado di dare una descrizione microscopica del nostro sistema fisico, cosa inutile per i nostri scopi. Le possibili disposizioni delle varie particelle del gas che danno una determinata temperatura o pressione sono per noi irrilevanti, in quanto non rientrano in quello che siamo in grado di osservare.

### 3.2 Equilibrio termodinamico e trasformazioni quasi-statiche

In termodinamica siamo interessati allo studio degli *stati di equilibrio stabile* del sistema, ovvero gli stati che, dopo una piccola perturbazione, tendono a tornare in loro stessi. Questo perché sono gli stati che tendono a durare per un tempo sufficientemente lungo da poter condurre esperimenti, e in genere gli stati non di equilibrio tendono a evolvere verso essi.

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 **globale** del sistema sarà ben definita.

In questo caso la temperatura non è ben definita globalmente, dunque un approccio potrebbe essere quello di definire una temperatura *locale* che può essere considerata come la temperatura che si misurerebbe se in quel punto si collocasse un termometro. Lo stesso si potrebbe fare con la pressione ottenendo quindi due campi scalari che descrivono il sistema. Tale approccio aggiunge

---

<sup>5</sup>Volume 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 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.

significative complicazioni tecniche, andando contro l'obiettivo di semplificazione che ci siamo posti inizialmente. Più avanti sistemi composti da più sottosistemi non in equilibrio saranno centrali (ad esempio quando si parlerà di macchine termiche 6), tuttavia si considereranno dei sottosistemi che, quando considerati singolarmente, si trovano in una condizione di equilibrio e pertanto le grandezze termodinamiche risultano ben definite per ciascun sottosistema. Ad esempio nell'esempio precedente è possibile, senza aggiungere troppa complessità al sistema, attribuire al ghiaccio e all'acqua delle variabili termodinamiche diverse (temperatura del ghiaccio, temperatura dell'acqua, volume del ghiaccio etc.) legate fra di loro da ulteriori equazioni di stato (solitamente leggi di conservazione, ad esempio di energia o del numero di particelle).<sup>6</sup>

Sembra di essersi imbattuti in 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.<sup>7</sup>

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.

## 4 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:

$$\Delta U = U_B - U_A = -L, \quad (11)$$

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

<sup>6</sup>Ovviamente anche qui sono presenti una miriade di accorgimenti a cui bisognerebbe prestare attenzione per essere propriamente formali, questi tuttavia vanno ben oltre gli obiettivi di queste dispense e dunque non verranno trattati.

<sup>7</sup>Il caso di acqua e ghiaccio precedente è stato considerato come una trasformazione quasistatica, una sottigliezza sarebbe verificare che tale processo sia effettivamente quasistatico

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.

## 4.1 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:

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2, \quad (12)$$

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 sistema<sup>8</sup>.

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 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

---

<sup>8</sup>Si 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.

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  $50^\circ\text{C}$ . 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  $50^\circ\text{C}$ . 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 effettuato<sup>9</sup>:

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

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:

$$\Delta U = Q - L. \tag{13}$$

---

<sup>9</sup>Ricordiamo la convenzione sul segno del lavoro.

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.

## 4.2 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<sup>10</sup>, possiamo scrivere, per una trasformazione infinitesima:

$$dU = \delta Q - \delta L. \quad (14)$$

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

$$f(p, V, T) = 0, \quad (15)$$

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  $dV$ <sup>11</sup>, allora siamo in grado di calcolare il calore scambiato lungo una qualsiasi trasformazione quasi-statica<sup>12</sup>:

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

A questo punto è solo una questione di saper fare i conti: sappiamo quali stati attraversa la trasformazione  $\gamma$  e sappiamo quanto vale  $\delta L$  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.

È necessario prestare attenzione, la scrittura differenziale, se da un lato è uno strumento matematico che, come detto, risulta di grande utilità nello studio

<sup>10</sup>Per questo abbiamo usato  $\delta$  al posto di  $d$

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

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

di quanto accade, rispecchia delle proprietà fisiche del sistema. Dal punto di vista fisico infatti, come detto nella sezione 2.1, rappresenta una variazione infinitesima di una certa quantità. Qual'è però il significato della variazione di una quantità che non è ben definita? Come abbiamo già sottolineato nella sezione 3.2 questa non è una sottigliezza. Ad esempio ha senso parlare della variazione di temperatura di una miscela di acqua e ghiaccio? Ovviamente no in quanto non è ben definita la temperatura. Lo stesso problema si ha quando si considerano le variazioni infinitesime. Se le grandezze che variano non sono ben definite lungo la trasformazione **non** ha senso discuterne la variazione. Pertanto per poter utilizzare i differenziali (come anche i risultati che da questi derivano) nella descrizione di una trasformazione è necessario che questa sia una trasformazione quasistatica.

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  $dV$ .

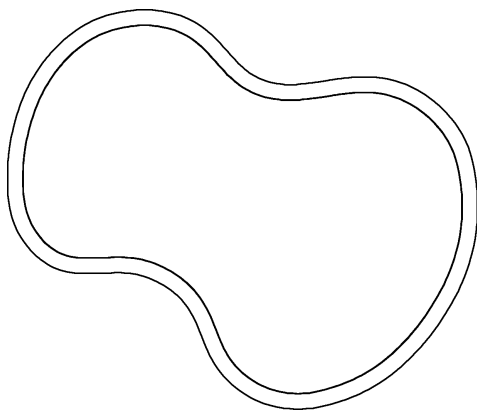


Figura 1: palloncino espanso di un volume infinitesimo.

Immaginando di suddividere 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  $F_i = p dS_i$ , 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:

$$\begin{aligned} \delta L_i &= F_i dx_i = p dS_i dx_i = p dV_i, \\ \delta L &= \sum_{i=1}^N \delta L_i = p \sum_{i=1}^N dV_i = p dV, \end{aligned}$$

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 armature<sup>13</sup>.

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 (adiabatico) se in forma differenziale si può scrivere nella forma

$$\delta L = f ds, \tag{16}$$

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 chimico<sup>14</sup> per  $k$  specie chimiche, che sono due forme di lavoro che rivedremo spesso:

$$dU = \delta Q - p dV + \sum_{i=1}^k \mu dN_i. \tag{17}$$

<sup>13</sup>Non 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.

<sup>14</sup>Convenzionalmente 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.

## 5 Gas Perfetti

Riprendiamo in questa sezione fatti noti sui gas perfetti.

### 5.1 Energia interna

Consideriamo come variabili indipendenti il volume e la 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.

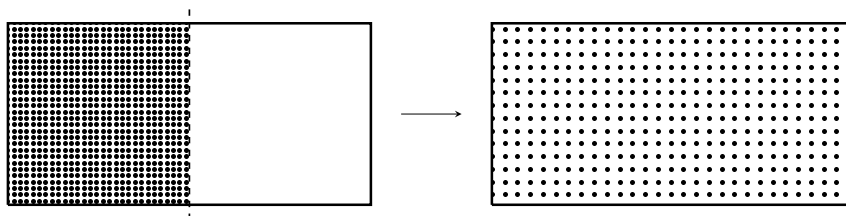


Figura 2: esperimento di Joule. Il setto viene aperto e il gas si espande liberamente nel vuoto in modo adiabatico.

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 a<sup>15</sup>

$$U_i = U_0 + L_i.$$

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

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

<sup>15</sup>Il segno è cambiato in quanto il lavoro è fatto *sul* sistema.

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  $T = 0$ <sup>16</sup>, ovvero di porre  $U(T_0) = \alpha T_0$ . A questo punto abbiamo

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

dove troviamo sperimentalmente che  $\alpha$  è direttamente proporzionale al numero di moli di gas:

$$U(T) = nC_v T, \quad (18)$$

con il coefficiente  $C_v$ , chiamato *calore specifico molare a volume costante*<sup>17</sup>, che dipende dalla struttura molecolare del gas. Per i gas monoatomici  $C_v = \frac{3}{2}R$ , mentre per i gas biatomici  $C_v = \frac{5}{2}R$ .

## 5.2 Calore specifico

Dal primo principio della termodinamica, considerando come variabili indipendenti, la temperatura e il volume 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:

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

<sup>16</sup>La temperatura espressa in Kelvin

<sup>17</sup>Il motivo per cui si è scelto questo nome risulterà chiaro nella prossima sezione.

da cui:

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

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 ottenere<sup>18</sup>, e il coefficiente angolare di questa relazione è maggiore a pressione costante, quindi se vogliamo scaldare un gas a pressione costante dovremo fornire più 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  $T = 0$ .

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.

### 5.3 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*.

---

<sup>18</sup>Una funzione con derivata costante è della forma  $f(x) = mx + q$ .

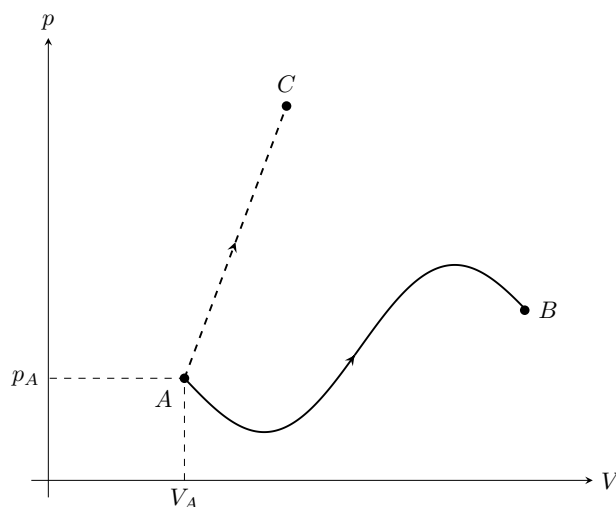


Figura 5: piano di Clapeyron e trasformazioni quasi-statiche ( $AB$ ) e non ( $AC$ ).

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.

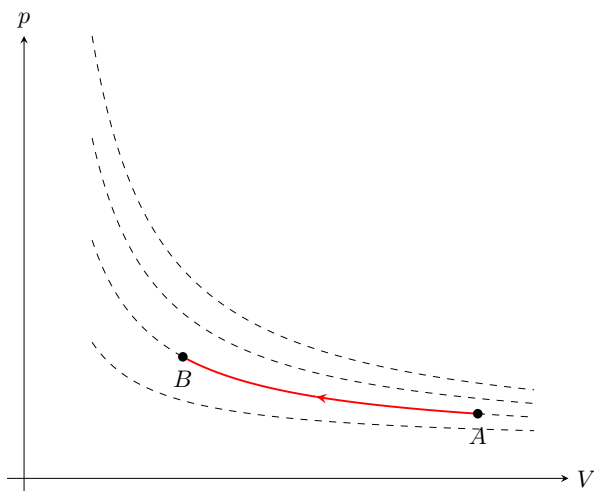


Figura 6: compressione isoterma nel piano  $p - V$  e vari livelli di temperatura.

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.

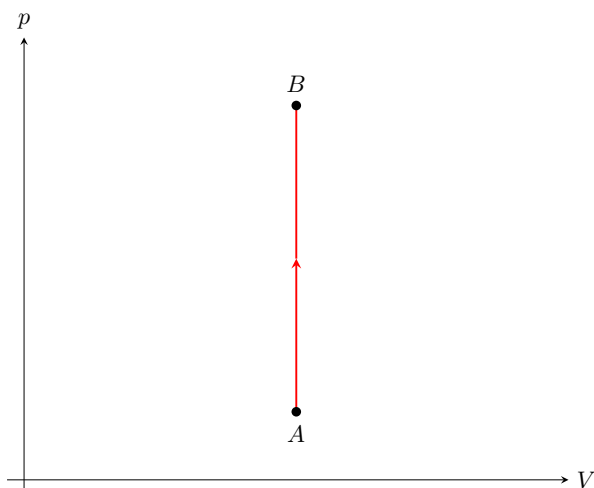


Figura 7: trasformazione isocora nel piano di Clapeyron.

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.

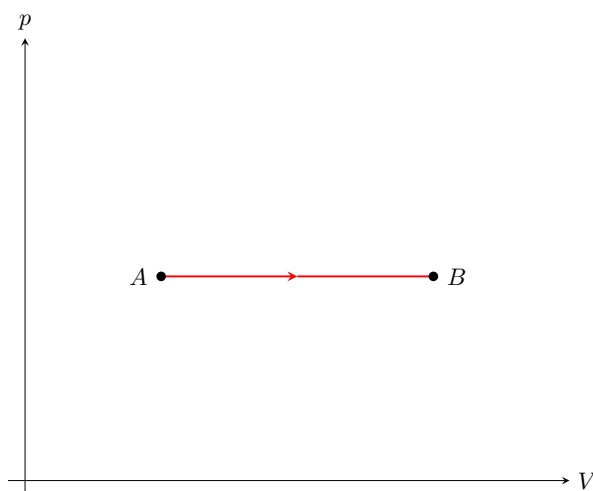


Figura 8: espansione isobara nel piano di Clapeyron.

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 perfetti<sup>19</sup>:

$$pdV + Vdp = nRdT \Rightarrow dT = \frac{pdV + Vdp}{nR}.$$

Sostituendo nella formula ricavata prima troviamo

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

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 trovato<sup>20</sup>

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

$$TV^{\gamma-1} = \text{cost.}$$

$$Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{cost.}$$

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 diminuisce<sup>21</sup>, le adiabatiche sono più ripide delle isoterme.

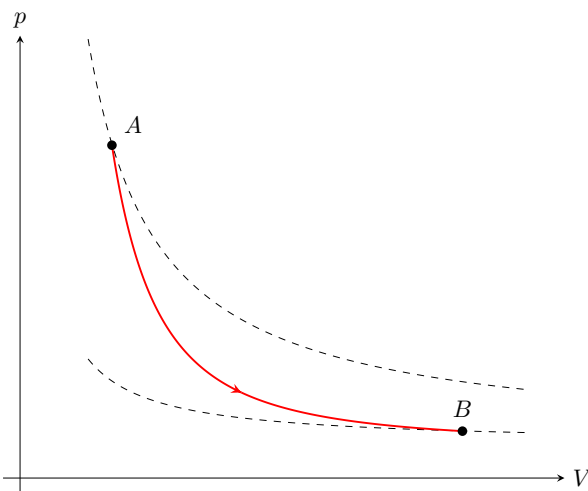


Figura 9: espansione adiabatica nel piano di Clapeyron, confrontata con le isoterme.

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:

<sup>19</sup>Una 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.

<sup>20</sup>Usando la legge dei gas perfetti per ottenere le altre forme.

<sup>21</sup>Si vede dal primo principio:  $nC_v dT = -pdV$  sapendo che  $p$ ,  $n$  e  $C_v$  sono positivi.

Trasformazione	Costante	$\Delta U$	$Q$	$L$
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	$p, \frac{T}{V}$	$nC_v \Delta T$	$nC_p \Delta T$	$p \Delta V$
Adiabatica	$pV^\gamma, TV^{\gamma-1}, Tp^{(1-\gamma)/\gamma}$	$nC_v \Delta T$	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.

## 5.4 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.

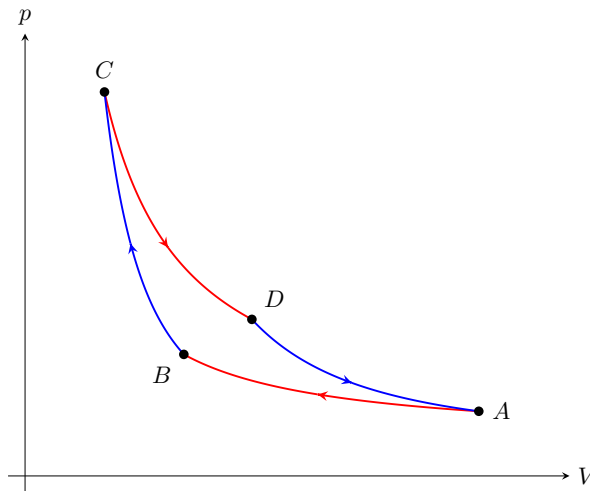


Figura 10: ciclo di Carnot nel piano di Clapeyron.

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  $A$ :

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

- Stato  $B$ :

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

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

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

Risolvendo il sistema<sup>22</sup> 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<sup>23</sup>, 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. Blocchiamo 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:

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

<sup>22</sup>Questo calcolo è lasciato come esercizio per il lettore.

<sup>23</sup>Questo è vero per qualsiasi ciclo in quanto stato finale ed iniziale coincidono (si sta usando che l'energia interna è una funzione di stato).

- Togliamo il cilindro dal bagno, reinsertiamolo nel contenitore adiabatico e lasciamolo espandere lentamente fino al raggiungimento della temperatura iniziale  $T_1$ .

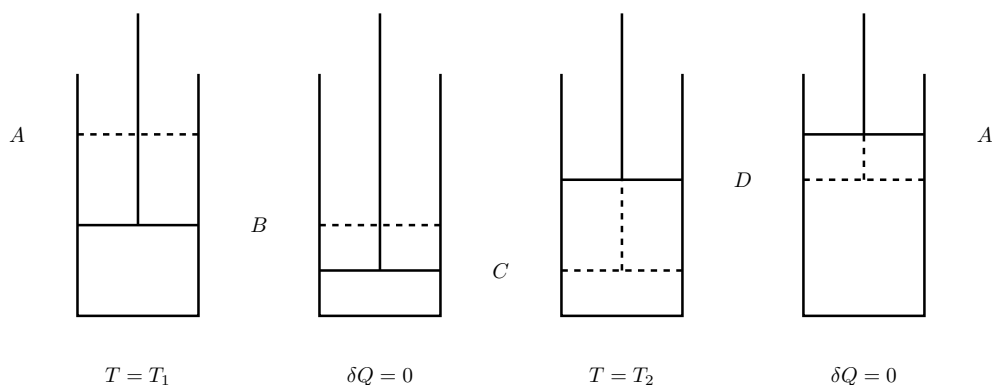


Figura 11: ciclo di Carnot nella pratica.

## 6 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 prima *macchina termica*. In generale una *macchina termica* può essere considerata come un sistema *aggiuntivo* che compie un **ciclo** termodinamico fra i sottosistemi del sistema inizialmente considerato<sup>24</sup>.

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.

<sup>24</sup>È necessario che la macchina termica compia un ciclo termodinamico cosicché questa agisca solo come mezzo per *trasferire* l'energia fra un sottosistema e l'altro senza assorbitne una parte

## 6.1 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 utilizzare una macchina termica per trasformare lavoro in calore e calore in lavoro liberamente? Well yes, **and** no, it depends.

Il lavoro può 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 bisogna 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 lo 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 qualsiasi<sup>25</sup>, 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.

---

<sup>25</sup>Possiamo 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.

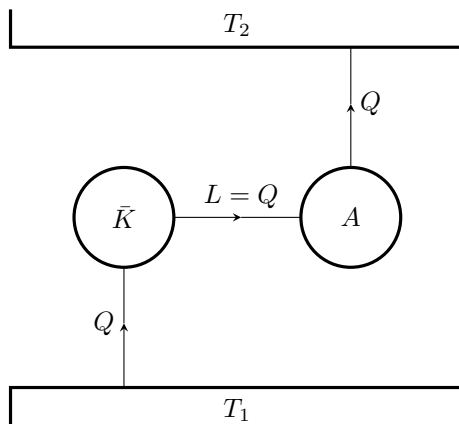


Figura 12: macchina di anti-kelvin usata per costruire una macchina di anti-clausius.

**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 ceda una quantità di calore  $Q$  alla sorgente  $T_1$  estraendo  $Q'$  da  $T_2$  e producendo un lavoro pari a  $L$ . 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.

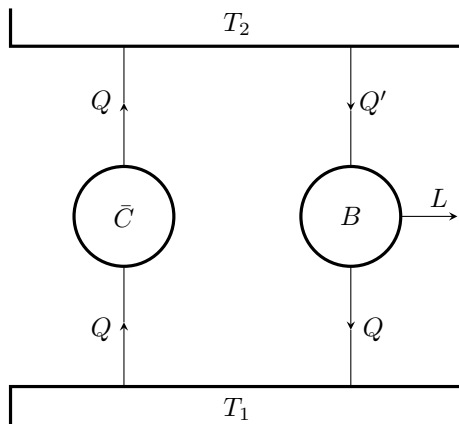


Figura 13: macchina di anti-clausius usata per costruire una macchina di anti-kelvin.

## 7 Entropia

### 7.1 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 a è possibile dimostrare la seguente disuguaglianza:

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

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:

$$\tilde{Q}_i = nR(T_i) \ln \frac{V_i}{V_0} \quad (20)$$

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

$$\tilde{Q}_i = Q_i \quad (21)$$

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

$$Q_{ced,i} = \frac{T_0}{T_i} Q_i \quad (22)$$

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:

$$Q_{tot} = \sum_i Q_{ced,i} = T_0 \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \quad (23)$$

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 Kelvin), dunque concludiamo che  $Q_{tot} \leq 0$ , ossia:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (24)$$

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

$$Q_{tot} = \sum_i Q_{ced,i} = T_0 \sum_i \frac{-Q_i}{T_i} \quad (25)$$

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:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \geq 0 \quad (26)$$

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

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad (27)$$

□

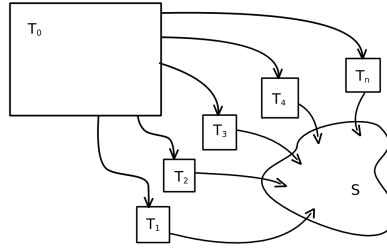


Figura 1: Schema del sistema considerato nella dimostrazione

## 7.2 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:

$$\begin{aligned} \sum_i \frac{Q_i}{T_i} + \sum_j \frac{Q_j}{T_j} &\leq 0 \\ \sum_i \frac{Q_i}{T_i} + \int_{\gamma_1} \frac{\delta Q}{T} &\leq 0 \\ \Rightarrow \sum_i \frac{Q_i}{T_i} &\leq - \int_{\gamma_1} \frac{\delta Q}{T} \end{aligned} \quad (28)$$

Nella prima disuguaglianza scritta gli indici  $i$  si riferiscono alla seconda trasformazione  $B \rightarrow A$  mentre gli indici  $j$  si riferiscono alla trasformazione su  $\gamma_1$ . La seconda sommatoria va intesa nel limite per  $n \rightarrow \infty$ , dove  $n$  è il numero di termini nella somma, in quanto possiamo considerare la trasformazione  $\gamma_1$  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  $\gamma_1$  sia reversibile, è ben definita  $-\gamma_1 (B \rightarrow A)$  (trasformazione inversa) e si può scrivere:

$$\begin{aligned} - \int_{\gamma_1} \frac{\delta Q}{T} &= \int_{-\gamma_1} \frac{\delta Q}{T} \\ \Rightarrow \sum_i \frac{Q_i}{T_i} &\leq \int_{(A \rightarrow B)_{rev}} \frac{\delta Q}{T} \end{aligned} \quad (29)$$

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.<sup>26</sup>

Nel caso in cui anche la seconda trasformazione è reversibile, ossia si considera un ciclo reversibile, si ha che la *somma* di Clausius si annulla. In questo caso,

<sup>26</sup>È importante notare che quando 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. Nel caso di una trasformazione reversibile le due temperature sono interscambiabili in quanto l'unico modo di scambiare calore in modo reversibile è attraverso una trasformazione isoterma.

quanto fatto sopra sulla seconda trasformazione può essere eseguito anche sulla prima, si ottiene dunque una formulazione integrale del principio di Clausius:

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

$$\int_{\gamma_1} \frac{\delta Q}{T} = \int_{\gamma_2} \frac{\delta Q}{T} \quad (30)$$

La seconda scrittura evidenzia le due trasformazioni che compongono il ciclo (entrambe considerate positive nel verso  $A \rightarrow B$ ), questa scrittura è particolarmente suggestiva in quanto afferma che l'integrale considerato è indipendente dal cammino considerato, ossia è una funzione di stato. La funzione di stato che abbiamo appena scoperto viene chiamata *Entropia*.

**Definizione 7.1** (Variazione di Entropia).  $\Delta S(A \rightarrow B) = \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{rev}}$

Possiamo definire l'entropia, a meno di una costante arbitraria, proprio come:

**Definizione 7.2** (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:

$$S(B) - S(A) = \int_{(A \rightarrow B)_{\text{rev}}} \frac{\delta Q}{T} \quad (31)$$

### 7.3 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 non interagenti l'entropia totale è la somma delle entropie dei sottosistemi. Consideriamo 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 trasformazioni<sup>27</sup> 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.

Valutiamo ora l'equazione 31, possiamo applicare a questa la disuguaglianza ottenuta in 29 per dedurre:

$$S(B) - S(A) \geq \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \quad (32)$$

Se ora consideriamo un sistema isolato su cui non viene compiuto lavoro dall'esterno allora, poichè il sistema non interagisce con l'esterno, non è possibile trasferirgli calore dunque  $Q_i = 0$  e la somma si annulla indipendentemente dalla trasformazione seguita dal sistema. Il termine sinistro invece non è detto che si annulli. Infatti  $\Delta S$  è somma di integrali del tipo 31 e poichè i sottosistemi non sono isolati gli uni dagli altri, non è detto che per ciascuno valga  $\delta Q = 0$ <sup>28</sup>.

<sup>27</sup>non indipendenti

<sup>28</sup>Questo ad esempio lo si può ottenere quando il sistema compie lavoro senza scambiare calore con l'esterno

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

$$S(B) \geq S(A) \quad (33)$$

Dunque in un sistema isolato una trasformazione **spontanea** 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).<sup>29</sup>

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. 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.

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q - pdV \\ dU &= TdS - pdV \end{aligned} \quad (34)$$

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 variazione del numero di moli del gas valgono i seguenti:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV \\ &= \frac{nC_v dT}{T} + \frac{Nk_b}{V}dV \\ \Rightarrow S &= nC_v \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + Nk_b \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \end{aligned} \quad (35)$$

## 7.4 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)

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dE_1}{T_1} + \frac{dE_2}{T_2} \\ dE_1 + dE_2 &= 0 \\ dS &= dE_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0 \end{aligned} \quad (36)$$

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

$$\begin{aligned} dE_1 > 0 &\iff T_1 < T_2 \\ dE_1 < 0 &\iff T_1 > T_2 \end{aligned} \quad (37)$$

<sup>29</sup>Questo argomento verrà ripreso nella sezione 9.4

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

- **Equilibrio meccanico** Consideriamo ora due sistemi (isolati dall'ambiente cosicchè l'energia totale si conservi) all'equilibrio termico che possono scambiare solo lavoro.

$$\begin{aligned}
 dS &= \frac{dU_1 + dU_2}{T} = \frac{p_1}{T} dV_1 + \frac{p_2}{T} dV_2 \\
 dV_1 + dV_2 &= 0 \\
 dU_1 + dU_2 &= 0 \\
 dS &= dV_1 \left( \frac{+p_1 - p_2}{T_1} \right) \geq 0
 \end{aligned} \tag{38}$$

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

$$\begin{aligned}
 dV_1 < 0 &\iff p_1 < p_2 \\
 dV_1 > 0 &\iff p_1 > p_2
 \end{aligned} \tag{39}$$

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 17 si ha:

$$\begin{aligned}
 dS &= \frac{\mu_1}{T} dN_1 + \frac{\mu_2}{T} dN_2 \\
 dN_1 + dN_2 &= 0 \\
 dS &= dN_1 \left( \frac{+\mu_1 - \mu_2}{T_1} \right) \geq 0
 \end{aligned} \tag{40}$$

Valutando separatamente i possibili segni si ottiene:

$$\begin{aligned}
 dN_1 < 0 &\iff \mu_1 < \mu_2 \\
 dN_1 > 0 &\iff \mu_1 > \mu_2
 \end{aligned} \tag{41}$$

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 in modo naturale dalla monotonia dell'entropia.

## 7.5 Principio di 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? Attenzione! Questa domanda non è sempre ben posta, infatti se si

considera un sistema non isolato in cui è possibile immettere energia dall'esterno, ad esempio sotto forma di calore, non vi è un limite massimo al lavoro. Si ha un limite massimo quando si considerano sistemi termoisolati per cui non è possibile aggiungere energia al sistema se non sotto forma di lavoro. Per trattare il caso più generale ci si può porre una domanda analoga: qual'è il ciclo dalla massima efficienza?

Nella seguente analisi saranno considerati due casi distinti:

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

In primo luogo studiamo l'andamento del lavoro estraibile da un sistema termoisolato (ossia a cui non si può fornire calore). Consideriamo un sistema formato da più sottosistemi non necessariamente in equilibrio fra di loro. Utilizziamo una macchina termica per estrarre lavoro da tale sistema. Poiché il sistema è termicamente isolato si ha che  $\Delta Q_{\text{tot}} = 0$ , pertanto si ha  $L = -\Delta U = E_0 - E(S_1, \dots, S_n)$ <sup>30</sup>. Pertanto qui si può assumere che il volume del corpo non cambi (assumendo che lavoro espansivo sia l'unica forma di lavoro considerato) e dunque si ha che l'energia interna è funzione solo dell'entropia dei sottosistemi e non del volume. Derivando dunque il lavoro nell'entropia si ha:

$$\frac{d|L|}{dS_{\text{tot}}} = - \sum_i \left( \frac{\partial E_i}{\partial S_i} \right)_V = - \sum_i T_i < 0 \quad (42)$$

Dove  $E_i$  e  $T_i$  sono energia e temperatura dell' $i$ -esimo sottosistema<sup>31</sup>. Dunque il lavoro è funzione decrescente dell'entropia, sia del singolo sottosistema, che dell'entropia totale. Il minimo dell'entropia (totale) si ha quando questa è pari al suo valore iniziale (l'entropia di un sistema non può diminuire) e di conseguenza la variazione dell'entropia totale deve essere nulla. Dunque il sistema deve subire una trasformazione isentropica, ciò può essere fatto facendo seguire alla macchina termica un ciclo reversibile.

Attenzione non è sempre detto che il sistema considerato sia termoisolato, in tali casi non si può massimizzare il lavoro in quanto, attraverso l'aggiunta di calore dall'esterno alle sorgenti, si può sempre estrarre più lavoro dal sistema. In questi casi dunque si parla di massimo rendimento.

Non vanno bene qualsiasi due stati, stato finale deve avere energia inferiore di quello di partenza altrimenti non posso estrarre lavoro. Consideriamo due sistemi isolati termicamente, non a contatto.<sup>32</sup> 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. Come detto prima il massimo lavoro lo si estrare su un ciclo reversibile dunque

<sup>30</sup>Il sistema non compie lavoro, i sottosistemi qui sono usati come sorgenti per la macchina termica.  $E_0$  rappresenta l'energia iniziale, mentre le  $S_i$  sono le entropie dei sottosistemi nello stato finale

<sup>31</sup>La prima derivata è nell'entropia totale del sistema, questa può variare per una variazione di ciascuna delle singole entropie dei sottosistemi, il secondo termine rappresenta proprio questa variazione.

<sup>32</sup>I due corpi non possono stare a contatto poiché altrimenti non scambierebbero energia per mezzo di lavoro ma per conduzione termica

consideriamo una macchina termica che scambia in modo reversibile calore fra le due sorgenti iniziali. 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  $\delta S_1 = -\delta S_2$ .

$$\begin{aligned} |\delta L| &= \delta E_1 - \delta E_2 = -(T_1 - T_2) \delta S_1 \\ \implies |\delta L|_{max} &= \frac{(T_1 - T_2)}{T_1} |\delta E_1| \end{aligned} \quad (43)$$

Abbiamo dunque ottenuto che il rendimento massimo può essere espresso come  $\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c}$ . Osserviamo che non avendo esplicitato la dipendenza di  $dS$  da parametri quali il volume o la pressione, i passaggi fatti sopra sono indipendenti dal tipo di ciclo considerato ma solo dal fatto che stiamo considerando un ciclo reversibile. Quanto fatto ci ha permesso di trovare il massimo lavoro su un ciclo infinitesimo, integrando sull'intero ciclo si ottiene il lavoro massimo estraibile dal sistema. Svolgere l'integrale sull'intero ciclo non è banale a priori in quanto dipende dalla capacità termica delle due sorgenti considerate, ossia da come le temperature delle due sorgenti variano lungo il ciclo stesso.

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'interesse 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.

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

$$\begin{aligned}
 \Delta V + \Delta V_0 &= 0 \\
 \Delta S + \Delta S_0 &\geq 0 \\
 \Delta U &= L + p_0 \Delta V_0 - T_0 \Delta S_0 \\
 \implies L &\geq \Delta U + p_0 \Delta V - T_0 \Delta S \\
 \implies L_{\min} &= \Delta(U + p_0 V - T_0 S)
 \end{aligned}
 \tag{44}$$

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  $|L_{\max}| = -L_{\min}$ .

## 7.6 Massimo rendimento

Come accennato in precedenza nel caso in cui non si ha che il sistema è termicamente isolato allora è più corretto parlare di massimo rendimento che di massimo lavoro. Consideriamo 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  $-Q_1$  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

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

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, in modo analogo a quanto visto in precedenza, il rendimento massimo sarà uguale a quello di una macchina di Carnot reversibile, ovvero:

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

## 8 Variabili naturali

Dalla scrittura del differenziale dell'energia possiamo dedurre che<sup>33</sup> :

<sup>33</sup>Relazioni di questo tipo, in ambiti come la fisica statistica, possono anche essere considerate come definizioni di certe grandezze termodinamiche

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= T \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S &= -p \end{aligned} \tag{45}$$

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:

$$dU = nC_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \tag{46}$$

Nei due casi stiamo considerando sempre la stessa grandezza fisica, dunque le due scritte, 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  $V$  <sup>34</sup>. 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.

Una questione che quindi si pone è se fra le varie combinazioni possibili non ce ne sia una più conveniente, ossia una 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 variabili termodinamiche, cosa che non accade nelle altre scritte. Ad esempio usando  $T$  e  $V$  come variabili indipendenti,  $dU$  dipende da  $C_v$ , grandezza in generale non nota, in quanto dipende dallo specifico sistema considerato.

**Definizione 8.1** (Variabili Naturali). Data una certa grandezza  $O$ , diciamo che certe variabili termodinamiche sono variabili naturali di tale grandezza se le derivate parziali di  $O$  nelle sue variabili naturali sono espresse in termini di variabili termodinamiche note.

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

<sup>34</sup>La derivata rispetto al volume non dà contributo in quanto, come dimostrato dall'esperienza di Joule, è nulla

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:

$$\begin{aligned}
 dU &= TdS - pdV \\
 \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \\
 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} &= \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V
 \end{aligned}
 \tag{47}$$

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 esatta<sup>35</sup> 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.

## 9 Potenziali termodinamici

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

### 9.1 Entalpia

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

$$\begin{aligned}
 H &= U + pV \\
 dH &= T dS + V dp + \mu dN
 \end{aligned}
 \tag{48}$$

### 9.2 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:

$$\begin{aligned}
 A &= U - TS \\
 dA &= -S dT - p dV + \mu dN
 \end{aligned}
 \tag{49}$$

### 9.3 Energia di Gibbs

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

$$\begin{aligned}
 G &= A + pV = U - TS + pV \\
 dG &= V dp - S dT + \mu dN
 \end{aligned}
 \tag{50}$$

---

<sup>35</sup>altro termine per differenziale esatto

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:

$$\begin{aligned}\frac{\partial G}{\partial N} &= g(p, T) \\ \frac{\partial G}{\partial N} &= \mu \\ g(p, T) &= \mu\end{aligned}\tag{51}$$

E dunque possiamo scrivere  $G = \mu N$ . Facendo il differenziale di quest'espressione e semplificando, arriviamo all'espressione

$$N d\mu = V dp - S dT.\tag{52}$$

Definendo  $s = \frac{S}{N}$  e  $v = \frac{V}{N}$  otteniamo l'**equazione di Gibbs-Duhem**:

$$d\mu = v dp - s dT.\tag{53}$$

## 9.4 Principio di massima entropia e minima energia

Consideriamo un sistema, isolato dall'esterno, 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 accessibili<sup>36</sup>. Mostriamo che uno stato di equilibrio (stabile) coincide con un massimo dell'entropia. Assumiamo che il sistema si trovi nella stato di equilibrio e la sua entropia non sia massima, ossia esiste uno stato accessibile con entropia maggiore, nella sua evoluzione libera il sistema ricadrà spontaneamente in questa condizione, tuttavia non potrà tornare nello stato 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 ragionamenti analoghi, si ottiene che sia rispetto al volume, che rispetto all'energia interna, l'entropia è una funzione concava, ossia soddisfa la seguente disuguaglianza:

$$\begin{aligned}S(U + \Delta U, V + \Delta V) + S(U - \Delta U, V - \Delta V) &\leq 2S(U, V) \\ \implies \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} &< 0\end{aligned}\tag{54}$$

<sup>36</sup>Questa proprietà è chiamata ipotesi ergodica

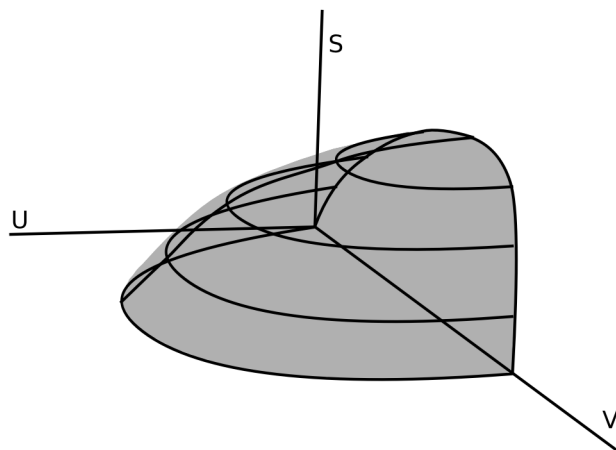


Figura 2: Grafico in cui si mostra schematicamente la concavità di  $S(U, V)$ , conseguenza dell'equazione 54

La seconda equazione si ottiene sviluppando in Taylor al secondo ordine la prima disuguaglianza ed imponendo che la matrice Hessiana sia definita negativa (ossia che l'entropia abbia un massimo nello stato di equilibrio). 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 questa è definita positiva (ossia l'energia interna ha un minimo). 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:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial U} \frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V T \quad (55)$$

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

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V &= \frac{1}{T} \\ \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} &= \left(\frac{\partial(1/T)}{\partial U}\right)_V = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V < 0 \\ \implies \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V &> 0 \\ \implies \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} &> 0 \end{aligned} \quad (56)$$

□

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:

$$\begin{aligned}
 (\Delta S)_{U,V,n} &< 0 \\
 (\Delta U)_{S,V,n} &> 0 \\
 (\Delta H)_{S,p,n} &> 0 \\
 (\Delta A)_{T,V,n} &> 0 \\
 (\Delta G)_{T,p,n} &> 0
 \end{aligned}
 \tag{57}$$

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*.

## 9.5 Di nuovo sul massimo lavoro

Se riprendiamo le equazioni trovate nello studiare il principio di massimo lavoro nel caso di un corpo termoisolato ed uno immerso in un ambiente esterno 44 le possiamo riscrivere in termini dei potenziali termodinamici.

Ad esempio se consideriamo il corpo (non termoisolato) in equilibrio termico con l'ambiente, allora la sua temperatura sarà  $T_0$ .

- Se il volume resta costante allora si ottiene:  $L_{\min} = \Delta(U - T_0S) = \Delta A$
- Se assumiamo invece che sia in equilibrio meccanico con l'ambiente allora si ottiene che  $p_0 = p$  e dunque  $L_{\min} = \Delta(U + p_0V - T_0S) = \Delta G$

È interessante anche valutare il caso in cui (lasciando libero di variare lo stato finale del sistema) 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:

$$\Delta(U + p_0V - T_0S) \leq 0
 \tag{58}$$

Ossia la funzione  $U + p_0V - T_0S$  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

## 10 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:

$$\begin{aligned} 0 < \eta_{reale} < 1 - \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} &\leq 1 \\ 0 \leq \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} < 1 & \end{aligned} \tag{59}$$

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 additiva<sup>37</sup>, 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.

## 11 Gas reali e transizioni di fase

### 11.1 L'equazione di Clausius-Clapeyron

In figura 3 sono mostrate le varie fasi dell'acqua, con le linee che corrispondono alle regioni di coesistenza di due fasi. L'equazione di Clausius-Clapeyron permette di ottenere la derivata della pressione in funzione della temperatura nelle zone di coesistenza. Ciò che sta alla base di questa legge è il fatto che, per avere equilibrio, i potenziali chimici di entrambe le fasi devono essere gli stessi, e dunque

$$\mu_g = \mu_l, \tag{60}$$

Con  $g$  ed  $l$  corrispondenti rispettivamente alle fasi gassosa e liquida.

<sup>37</sup>nella formulazione statistica è importante anche il valore del limite

Consideriamo dunque due stati, A e B, in cui coesistono due fasi diverse (supponiamo che siano quella liquida e quella gassosa, come in figura) a differenti temperature. Avremo allora

$$\begin{aligned}\mu_g^{(A)} &= \mu_l^{(A)} \\ \mu_g^{(B)} &= \mu_l^{(B)}.\end{aligned}\tag{61}$$

Sottraendo termine a termine si ha

$$\mu_g^{(B)} - \mu_g^{(A)} = \mu_l^{(B)} - \mu_l^{(A)}.\tag{62}$$

Se A e B sono vicini tra loro possiamo scrivere la variazione di  $\mu$  in forma differenziale usando la legge di Gibbs-Duhem:

$$\begin{aligned}d\mu_g &= d\mu_l \\ -s_g dT + v_g dP &= -s_l dT + v_l dP\end{aligned}\tag{63}$$

Riordinando otteniamo che

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_l - s_g}{v_l - v_g} \triangleq \frac{\Delta s}{\Delta v}.\tag{64}$$

$\Delta s$  e  $\Delta v$  sono le differenze di entropia e volume molari delle due diverse fasi.

Inoltre, sappiamo che, per trasformare una mole di sostanza da liquido a gas dobbiamo cedere una quantità di calore pari ad  $l$ , detto calore latente di vaporizzazione. Dato che  $dS = \frac{1}{T} \delta Q$ , e che siamo a temperatura costante, si ha

$$l = T\Delta s = \Delta h\tag{65}$$

Dove abbiamo definito  $H = Nh$ , da cui deriva che  $h = Ts + \mu$  (rapido esercizio) dato che  $\mu$  è uguale per entrambe le fasi. In conclusione possiamo scrivere

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T\Delta v}\tag{66}$$

che è proprio l'equazione di Clausius-Clapeyron.

## 11.2 La legge di van der Waals

L'equazione dei gas perfetti non permette di descrivere in modo soddisfacente le proprietà dei liquidi, e van der Waals propose un miglioramento:

$$P = \frac{NRT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}\tag{67}$$

Le correzioni possono essere interpretate fisicamente: la modifica  $V \rightarrow V - Nb$  ha come interpretazione il fatto che gli atomi occupano un volume finito, e dunque il volume totale disponibile al gas è ridotto di una quantità proporzionale ad  $N$ . Il nuovo termine invece, tiene conto del fatto che esistono interazioni tra le particelle. Supponendo queste forze attrattive, una particella che si trova in mezzo al contenitore subisce forze provenire da tutte le direzioni in maniera pressoché isotropa, e dunque la forza totale è nulla. Viceversa, una particella vicino ai bordi sente una forza attrattiva nella direzione opposta alla parete, riducendo

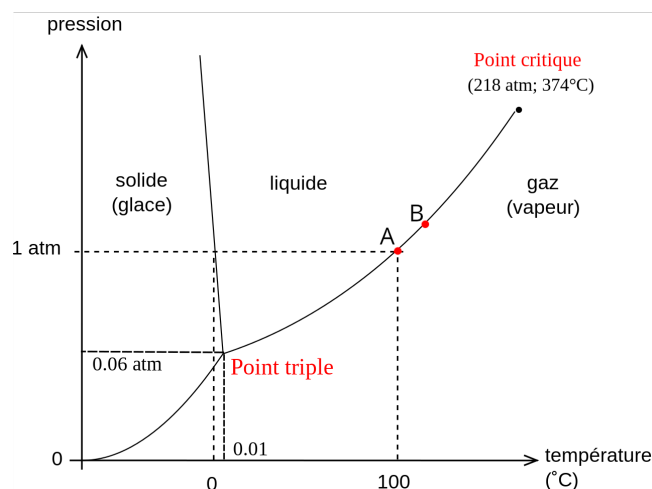


Figura 3: Diagramma di fase dell'acqua

di fatto la pressione che esercita. Questa riduzione deve essere proporzionale al numero di interazioni particella-particella, e dunque a  $\frac{N^2}{V^2} = \frac{1}{v^2}$ .

Questa nuova equazione non è molto soddisfacente dal punto di vista quantitativo, e al giorno d'oggi ci sono leggi più complesse e con più termini aggiuntivi in grado di descrivere i fluidi. Tuttavia, la sua importanza sta nella sua semplicità e nella sua capacità di catturare molto bene dal punto di vista qualitativo il comportamento di un fluido vicino al suo punto critico. Notevole, è anche il fatto che essa permetta di descrivere, previa alcune prescrizioni, le transizioni di fase liquido-gas.

Per vedere come ciò sia possibile, osserviamo la forma delle isoterme di un gas di van der Waals, come quelle in figura 4. Si nota come adesso non si abbiano più delle iperboli, ma delle forme che cambiano in base alla temperatura. In particolare, esiste una temperatura, detta temperatura critica, che delimita due zone in cui il sistema assume due comportamenti differenti. Per temperature maggiori di essa (dette 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. Ciò vorrebbe dire, in alcuni casi, si ha pressione che cresce al crescere del volume, a temperatura fissa.

Il problema è che condizione necessaria per la stabilità di un sistema termodinamico è che si abbia

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0. \quad (68)$$

Dunque avremmo che il nostro gas passerebbe per degli stati termodinamicamente instabili, cosa assurda. Il motivo di quello che sta succedendo è che siamo in presenza di una transizione di fase, in cui parte del gas è condensata e forma una fase liquida. Dobbiamo trovare un modo per descrivere questa regione di coesistenza.

Proviamo a guardare il comportamento del potenziale chimico man mano

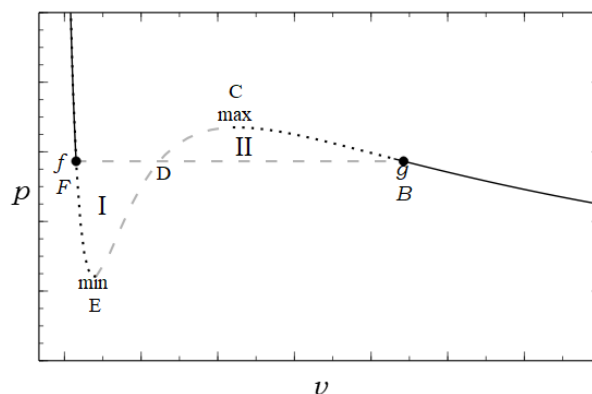


Figura 4: raffigurazione delle isobare descritte dall'equazione di stato ottenuta

che ci spostiamo lungo l'isoterma. Dalla legge di Gibbs-Duhem sappiamo che

$$d\mu = -s dT + v dp \quad (69)$$

dato che  $dT = 0$  possiamo integrare e ottenere

$$\mu(p, T) = \varphi(T) + \int_{p_0}^p v(p) dp \quad (70)$$

Con  $\varphi(T)$  una costante di integrazione che dipende da  $T$  che non conosciamo, e  $p_0$  arbitrario. Bisogna però fare attenzione al fatto che, dato un valore di  $p$ , possono corrispondere più valori di  $v$ . Dalla figura 4 si nota come, partendo da  $p < p_{min}$ , la pressione corrispondente al punto min sul grafico, corrisponda soltanto un valore di  $v$ .

Aumentando man mano la pressione, superato  $p_{min}$ , vi sono tre possibili volumi molari. Il valore nel mezzo corrisponde ad uno stato instabile dato che viola la condizione sulla derivata, ed è quindi da escludere. Occorre adesso guardare l'energia libera di Gibbs  $G = n\mu$  dato che, tra i due stati rimanenti, quello con il valore di  $G$  minore sarà scelto dal sistema.

La figura 6 mostra il valore di  $\mu$  per diverse parti dell'isoterma con i rispettivi punti. Ad esempio, il tratto pieno che in figura 4 va da destra a sinistra fino a B, corrisponde in figura 6 al tratto pieno in basso a sinistra. Si nota come, fino al punto B, il tratto pieno sia sotto quello a puntini e quello a trattini, e sarà dunque proprio lui quello a essere scelto dal sistema. Passato il punto B, l'energia libera non è più minima, e ciò vuol dire che  $v$  farà un salto da B ad F, passando quindi da quello che possiamo identificare come stato gassoso, a quello solido. Nel piano  $pv$ , congiungiamo questi due punti con un segmento che rappresenta una regione in cui fase liquida e gassosa coesistono, e la pressione rimane costante nonostante il volume aumenti.

Durante tutta la transizione, fase gassosa e liquida devono avere lo stesso potenziale chimico affinché ci sia equilibrio:

$$\mu_l = \mu_g \quad (71)$$

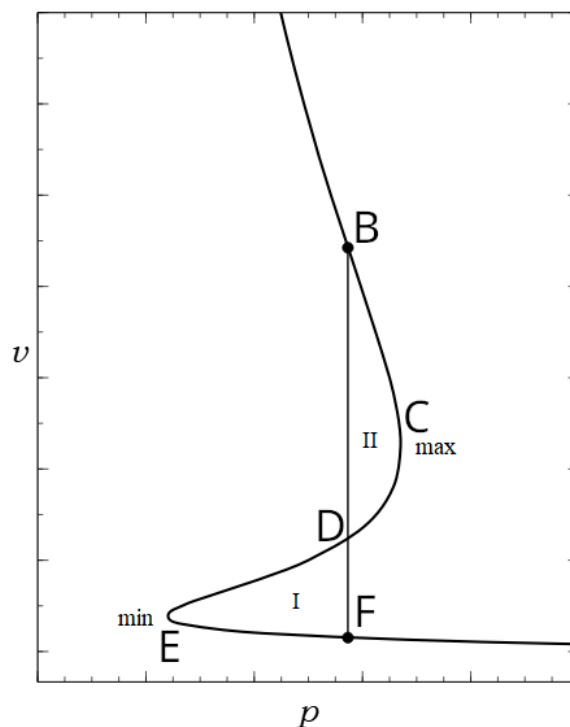


Figura 5: volume in funzione della temperatura di un gas reale

Ovvero

$$\int_B^F v(p) dp = 0, \quad (72)$$

che possiamo riscrivere come

$$\int_B^C v(p) dp + \int_C^D v(p) dp + \int_D^E v(p) dp + \int_E^F v(p) dp = 0. \quad (73)$$

Scambiando i termini di integrazione si ottiene

$$\int_B^C v(p) dp - \int_D^C v(p) dp = \int_E^D v(p) dp - \int_E^F v(p) dp \quad (74)$$

Che ha come interpretazione geometrica la richiesta che le aree I e II siano le stesse. Questa è la condizione che cercavamo per poter determinare l'inizio della transizione di fase.

## 12 Stefan Boltzmann

In questa sezione vogliamo derivare e discutere in parte la legge di Stefan Boltzmann. L'obiettivo è discutere la radiazione prodotta da corpi ad una certa temperatura come dei tizzoni ardenti o addirittura le stelle. Ovviamente in base

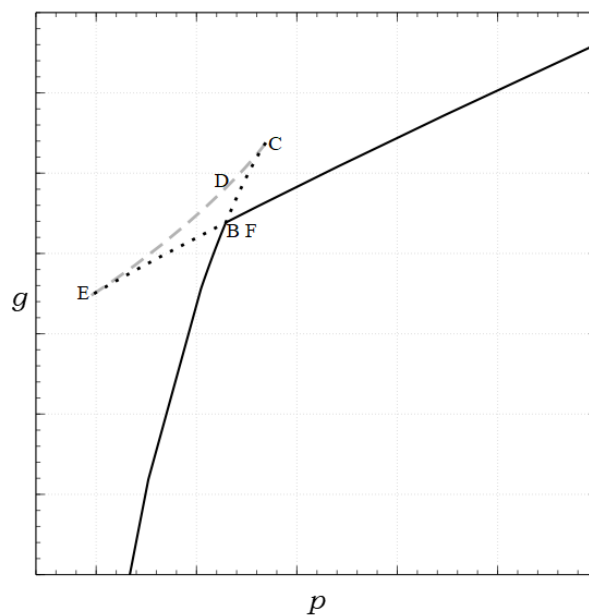


Figura 6: potenziale chimico in funzione della pressione

al processo alla base la radiazione uscente ha proprietà, come ampiezza media o lunghezza d'onda media, differenti. Quello che possiamo fare però è cercare delle proprietà *universali*<sup>38</sup> di radiazione elettromagnetica e provare a ricavare da queste delle proprietà termodinamiche.

Innanzitutto un primo problema che ci si pone è che cosa vuol dire studiare la **termodinamica** della **radiazione**? Ad esempio, che cosa vuol dire che la radiazione ha una certa temperatura? Nella nostra idea intuitiva la temperatura è un indice dell'agitazione termica delle particelle che compongono la materia ma la radiazione elettromagnetica non è composta da particelle, è un'eccitazione del campo elettromagnetico, dunque come possiamo trasportare su di essa la nozione di temperatura? Sebbene non sia formata da particelle la radiazione elettromagnetica interagisce con la materia e con essa può scambiare impulso. Di conseguenza la radiazione può riscaldare un corpo portandolo/mantenendolo ad una certa temperatura. Qui l'idea chiave, se si ha una certa radiazione in equilibrio con una sorgente a temperatura fissata, allora la temperatura della sorgente può essere *trasportata* sulla radiazione stessa.

Se ci sono diversi modi per produrre radiazione, altrettanti sono i modi per interagire con essa. Alcuni materiali assorbono completamente la radiazione incidente, alcuni ne sono completamente trasparenti, più di frequente hanno proprietà differenti in base alla frequenza dell'onda incidente e presentano intervalli di trasparenza e di opacità. In prima approssimazione possiamo considerare di usare un materiale completamente assorbente<sup>39</sup>, detto corpo nero, per interagire

<sup>38</sup>Con proprietà universali intendiamo delle proprietà che emergono da leggi, quanto più generali possibili, che descrivono la radiazione elettromagnetica come ad esempio le leggi di Maxwell

<sup>39</sup>Ossia interagisca nello stesso modo con tutte le frequenze

con la radiazione. Un tale materiale lo possiamo, ad esempio, "approssimare" con un recipiente cavo con un piccolo foro. In questo modo se si invia nel foro una radiazione è difficile che la radiazione esca. Fissato il nostro sistema, iniziamo la trattazione.

## 12.1 Pressione ed energia

La radiazione elettromagnetica, come già detto, è un'eccitazione del campo elettromagnetico. Essa è prevista dalle leggi di Maxwell e come ogni altro campo non solo deve obbedire le leggi di Maxwell ma deve rispettare le leggi di conservazione che da queste emergono. Descrivere tali leggi di conservazione va ben oltre gli scopi di questa lezione, quello che in questo caso è di nostro interesse è che è possibile attribuire al campo una quantità che si *comporta* come un impulso.

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial u}{\partial t} &= -P - \nabla \cdot \vec{S} \\
 \frac{\partial \vec{g}}{\partial t} &= -\vec{f} + \nabla \cdot \overleftrightarrow{T} \\
 \vec{S} &= \frac{c}{4\pi} \vec{E} \wedge \vec{B} \\
 \vec{g} &= \frac{\vec{S}}{c^2} \\
 T_{ij} &= \frac{1}{4\pi} \left( E_i E_j + B_i B_j - \frac{1}{2} (E^2 + B^2) \delta_{ij} \right) \\
 u &= \frac{1}{8\pi} (E^2 + B^2)
 \end{aligned} \tag{75}$$

La quantità di nostro interesse sono:  $\vec{g}$  che è interpretabile come momento, per unità di volume, del campo elettromagnetico e  $u$  che rappresenta la densità di energia del campo (energia per unità di volume). Tale quantità la possiamo usare per studiare la quantità di impulso che viene trasferito al campo ad una superficie che assorbe completamente la radiazione incidente.

Da una semplice analisi di ciò che accade si ottiene che, data un'onda elettromagnetica che propaga in una direzione  $\hat{k}^{40}$ , allora l'impulso trasportato dall'onda è parallelo a tale direzione. L'impulso trasferito medio<sup>41</sup> per unità di superficie e di tempo è dato da:

$$\langle \Delta G \rangle = \frac{c \Delta t A}{8\pi} E^2 = u \Delta t A \tag{76}$$

Per ottenere questo risultato è necessario integrare su un volumetto la densità di impulso così da ottenere l'impulso che l'onda trasferisce al materiale. Da quanto detto sono due i risultati importanti da ricordare:

1. l'impulso è parallelo alla direzione di propagazione dell'onda
2. il modulo dell'impulso trasferito è proporzionale alla densità di energia della radiazione

<sup>40</sup>Il motivo per cui si è chiamata  $\hat{k}$  la direzione di propagazione è che un'onda elettromagnetica si propaga nella direzione del vettore d'onda  $\vec{k}$

<sup>41</sup>Questa media è una media nel tempo, le quantità considerate infatti oscillano in modo sinusoidale nel tempo con frequenza pari alla frequenza dell'onda elettromagnetica

Torniamo dunque al caso in esame; qui non abbiamo un'unica onda monocromatica che si propaga in una sola direzione, abbiamo invece molte onde, con direzioni, ampiezze e frequenze differenti. Il campo totale pertanto nel nostro caso sarà dato dalla somma dei campi<sup>42</sup>. Per linearità il campo può essere scomposto nella somma di tre campi nelle direzioni  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$ ,  $\hat{z}$ . Poichè la densità di energia totale dipende dal modulo del campo totale, avendo decomposto il campo in tre direzioni ortonormali, abbiamo che l'energia dipende dalla somma dei quadrati delle componenti. Bisogna ora affrontare la questione delle molteplici frequenze. Possiamo considerare quello che accade ad una sola delle componenti dato che per le altre due il discorso è analogo. Ogni componente è della forma:

$$E_i = \sum_n E_i^n \sin(\omega_n t + \phi_n) \quad (77)$$

Dove  $\omega_n$  e  $\phi_n$  sono la frequenza e lo sfasamento delle onde elettromagnetiche che contribuiscono al campo lungo la direzione  $i$ <sup>43</sup>. Quando si eleva questa quantità al quadrato si hanno due contributi:

1. termini del tipo  $\sin(\omega_n t + \phi_n)^2$  che quando si media nei tempi danno un contributo pari a  $\frac{1}{2}$
2. termini del tipo  $\sin(\omega_n t + \phi_n) \sin(\omega_m t + \phi_m)$  con  $m \neq n$  che quando si media nei tempi danno un contributo nullo

Pertanto si ottiene:

$$\langle E_i^2 \rangle = \sum_n |E_i^n|^2 \quad (78)$$

Di conseguenza i quadrati del campo elettrico possono essere riscritte come la somma dei quadrati dei campi delle onde monocromatiche, dunque anche l'energia, in questo caso particolare, può essere riscritta come somma delle energie dei singoli campi.<sup>44</sup> Allora la densità di energia totale può essere scomposta come somma delle energie totali lungo le tre direzioni.  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$ ,  $\hat{z}$ .

$$u^{tot} = \sum_n u_x^{(n)} + u_y^{(n)} + u_z^{(n)} = u_x^{tot} + u_y^{tot} + u_z^{tot} \quad (79)$$

Ipotizzando l'isotropia della radiazione si conclude che l'energia media lungo una delle tre direzioni spaziali è un terzo della densità di energia della radiazione. Ci resta solo da legare l'impulso medio trasferito alla pressione. Ciò è immediato una volta che si riconosce la forza incidente in  $\frac{\Delta G}{\Delta t}$  e dunque, dividendo per la superficie del volumetto considerato si ottiene  $p = u_{\hat{k}}$  dove  $u_{\hat{k}}$  descrive la densità di energia media per radiazione nella direzione  $\hat{k}$ . Usando dunque il principio di equipartizione dell'energia si ottiene la prima formula cercata:

$$p = \frac{1}{3} u \quad (80)$$

<sup>42</sup>in elettrodinamica non è l'energia ad essere additiva, ma i campi

<sup>43</sup>Attenzione, quanto scritto va interpretato come il campo valutato in un dato punto dello spazio, ossia la dipendenza del campo dalla posizione è mantenuta implicita nei fattori di fase

<sup>44</sup>A rigore quanto fatto non è corretto in toto, in generale per una data frequenza si possono avere più onde monocromatiche con ampiezze variabili e con versi di propagazione variabili. Il problema dell'ampiezza è quello meno banale, un possibile approccio è considerare un'ampiezza media in ingresso, tale ampiezza può (e deve) dipendere dalla frequenza di modo che si introduce una distribuzione di energia per unità di frequenza. Queste correzioni tuttavia non cambiano i risultati ottenuti in seguito. Una trattazione più rigorosa, che si avvale di strumenti diversi può essere trovata nelle dispense della lezione di Termodinamica Avanzata

## 12.2 Legge di Stefan Boltzmann

Attraverso relazioni puramente termodinamiche possiamo determinare, a meno di un fattore costante, l'andamento dell'energia interna in funzione della temperatura. Un'importante approssimazione necessaria per procedere è ipotizzare l'omogeneità *statistica* della radiazione, ossia le proprietà della radiazione, in media non cambiano. In questo modo si ha che la densità di energia interna è indipendente dalla coordinata spaziale. Dunque, tenendo in conto che l'energia interna del sistema deve essere una quantità estensiva, si deve avere la seguente:

$$U = Vu(T) \quad (81)$$

Dove  $V$  è il volume e  $u(T)$  la densità di energia interna, dipendente solo dalla temperatura. Si consiglia al lettore di procedere indipendentemente nella derivazione della legge di Stefan Boltzmann tenendo in conto delle due leggi che descrivono il *gas di fotoni*. I passaggi per la derivazione sono riportati qui di seguito:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV \\ &= \frac{du}{dT} \frac{V}{T} dT + \frac{u+p}{T} dV \\ &= \frac{du}{dT} \frac{V}{T} dT + \frac{4u}{3T} dV \end{aligned} \quad (82)$$

Prendiamo le derivate miste dell'entropia, poiché è un differenziale esatto queste devono essere uguali.

$$\begin{aligned} \frac{du}{dT} \frac{1}{T} &= \left( \frac{1}{T} \frac{du}{dT} - \frac{u}{T^2} \right) \frac{4}{3} \\ \implies \frac{du}{u} &= 4 \frac{dT}{T} \\ \implies u &= aT^4 \end{aligned} \quad (83)$$

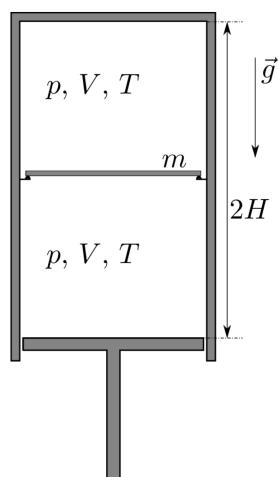
Dove  $a$  è una costante che viene fissata dalle condizioni al bordo, che in questo caso non abbiamo.

## 12.3 Temperatura delle stelle

Questa è una delle possibili applicazioni della legge di Stefan Boltzmann, lo stesso J. Stefan la utilizzò per stimare la temperatura del sole in funzione della potenza giunta sulla terra. Possiamo approssimare la radiazione emessa dal sole come la radiazione emessa da un corpo nero. Dall'elettrodinamica sappiamo che l'energia emessa da una sorgente è data dal flusso del vettore di Poynting (prima delle equazioni di conservazione in 75) che è, come si è già detto, proporzionale alla densità di energia della radiazione. Come prima si ottiene dunque che la potenza emessa, per unità di superficie, è proporzionale alla quarta potenza della temperatura del corpo nero. Tale costante si può ricavare sperimentalmente, o attraverso teoria più avanzata, ed è nota come costante di Stefan Boltzmann.

## 13 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.
- 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?
- 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  $\Delta S$  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  $\Delta S$  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  $\kappa$  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  $S$ :

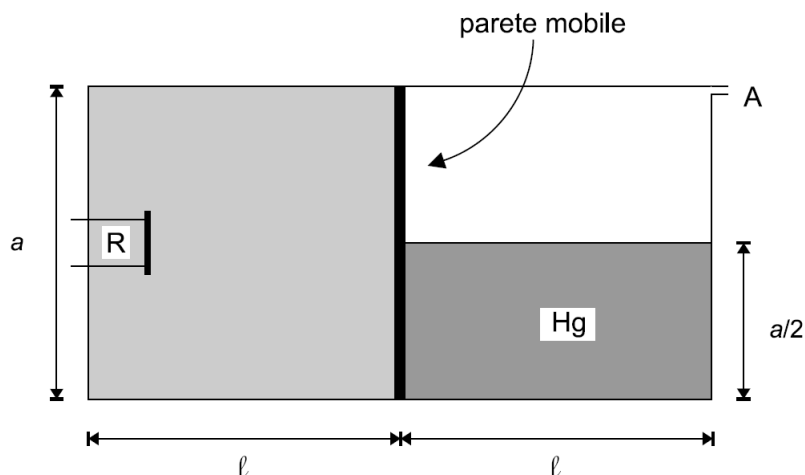
$$P = \sigma ST^4,$$

dove  $\sigma$  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  $\rho_{\text{Hg}}$ ), 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.

- Determinare la temperatura del gas nel momento in cui tutto il mercurio viene espulso dal contenitore.
- 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<sup>-3</sup>.

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  $T_A$ .

- Disegnare la trasformazione nel piano di Clapeyron.
- Calcolare la pressione  $p_B$  nello stato  $B$ .
- 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:

- la variazione di entropia sull'isoterma;
- la temperatura  $T_A$ ;
- il lavoro compiuto dal sistema;
- 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  $c$ .

- Considerando una variazione reversibile infinitesima di volume  $dV$ , trovare la variazione di pressione  $dp$ .
- 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*  $\tau_{\text{rel}}$  il tempo caratteristico con cui il sistema fuori equilibrio termodinamico raggiunge l'equilibrio.

- e. Qual è il tempo caratteristico  $\tau_{\text{osc}}$  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  $\alpha$  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.

$$dQ = \alpha(T_{\text{int}} - T_0)dt \quad (84)$$

- 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  $\lambda$ ) sul vetro del cilindro. Assumiamo che vetro e aria non assorbano la radiazione, ma che il gas nel

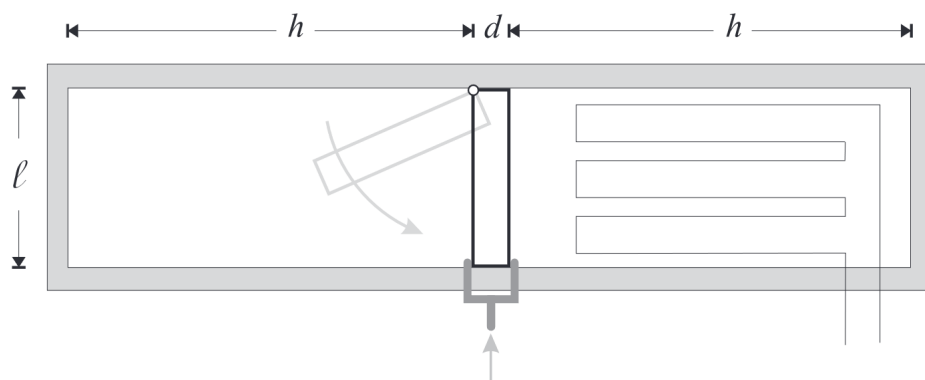
cilindro la assorba totalmente. Le sue molecole raggiungono quindi stati eccitati, per poi tornare allo stato fondamentale emettendo raggi infrarossi che sono nuovamente assorbiti dalle molecole del gas o riflessi dalle pareti del cilindro, incluso il vetro. L'energia assorbita è quindi trasformata in tempi molto brevi in agitazione termica. Si osserva che il setto si alza di  $\Delta h$  prima che il laser venga spento dopo un tempo  $\Delta t$  dalla sua accensione.

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

Il cilindro viene ora ruotato lentamente e posto in orizzontale.

- 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  $\Delta t$ . 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.

- a. Ricavare l'espressione della potenza  $W_r$  erogata dal riscaldatore e calcolare la temperatura  $T_1$  del gas alla fine del riscaldamento.
- b. Ricavare l'espressione del valore massimo della potenza  $W_d$  dispersa attraverso il setto durante il riscaldamento.
- c. 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.
- d. 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  $\delta Q$  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.

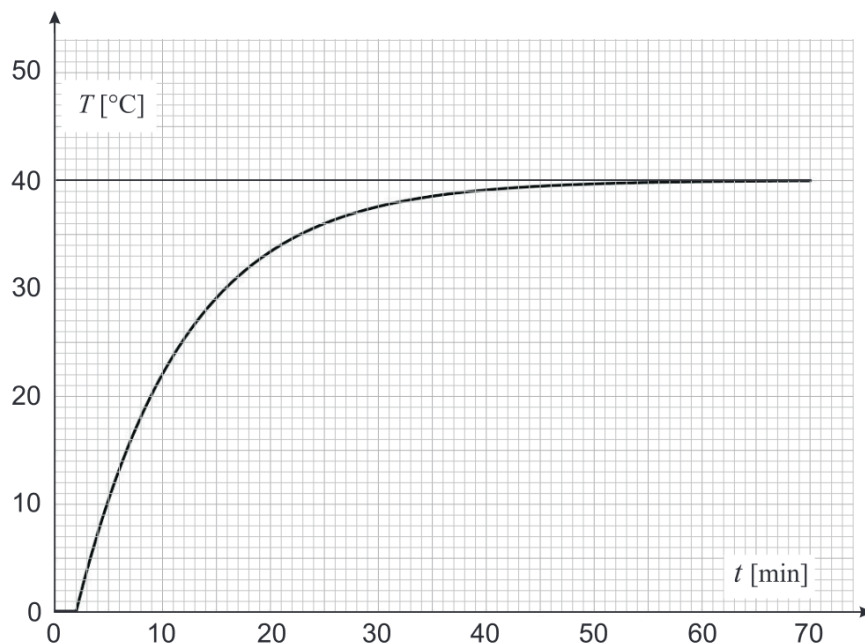
- g. Spiegare perché la temperatura finale del gas sarà adesso minore di quella trovata sopra, al punto 5.
- h. Determinare la temperatura di equilibrio termico  $T_{rev}$ , che si raggiunge facendo uso della macchina reversibile.

**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  $0^\circ\text{C}$  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  $\alpha$  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  $\alpha$ .
- 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  $\alpha$ , 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  $\sigma$  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  $hf/k = 1200 \text{ K}$ .

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  $\eta$  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 pubblica 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.

### 13.1 Ordine consigliato

In seguito è riportata una suddivisione degli esercizi in base alla tipologia. Si consiglia di iniziare dagli esercizi sui cicli per prendere familiarità con gli argomenti fatti a lezione, per poi andare a guardare gli esercizi di gare passate.

1. **cicli**: 7, 8, 9, 10, 11, 13
2. **entropia**: 3, 4, 19
3. **gare**: 1, 5, 6, 14, 15, 16, 17, 18