

Termodinamica base

Giacomo Calogero *

6 Febbraio 2025

Sommario

Partendo dalle grandezze necessarie a descrivere un sistema termodinamico verranno enunciati i principi base della termodinamica ponendo l'attenzione sui concetti di entropia e di energia interna. Introducendo il formalismo matematico delle derivate parziali e della trasformata di Legendre, verrà approfondito il concetto di variabile naturale e di funzione di stato. Lo scopo è di poter applicare quanto appreso nella descrizione del gas ideale e di altri sistemi termodinamici meno elementari.

*giacomo.calogero@sns.it

— INDICE —

1	Introduzione	3
1.1	Cosa studia la termodinamica?	3
1.2	Variabili termodinamiche	3
1.3	Equazioni di stato	3
1.4	Equilibrio e trasformazioni termodinamiche	6
2	Primo principio	7
2.1	Energia interna	7
2.2	Primo principio in forma integrata	7
2.3	Differenziali esatti e non esatti	8
2.4	Primo principio in forma differenziale	8
3	Un sistema noto: il gas perfetto	11
3.1	Equazione di stato ed energia interna	11
3.2	Trasformazioni notevoli	11
3.2.1	Isocora	12
3.2.2	Isobara	12
3.2.3	Isoterma	13
3.2.4	Adiabatica	13
3.3	Un problema d'esempio: EuPhO 2021/1	14
4	Secondo principio	17
4.1	Macchine termiche e ciclo di Carnot	17
4.2	Il secondo principio della termodinamica secondo Clausius e secondo Kelvin	18
4.3	Macchine reversibili e rendimento massimo	19
4.4	Disuguaglianza di Clausius	20
4.5	Entropia	22
4.6	Proprietà dell'entropia.	22
4.7	Alcune applicazioni	23
4.7.1	Equilibrio termico	23
4.7.2	Equilibrio meccanico	24
4.7.3	Equilibrio chimico	24
4.7.4	Piano TS e rendimento di un ciclo di Carnot	24
4.7.5	Entropia del gas perfetto	25
4.8	Un problema d'esempio: trasformazione ciclica irreversibile.	26
5	Potenziali termodinamici	29
5.1	Variabili naturali	29
5.2	Potenziali termodinamici	29
5.2.1	Entalpia	29
5.2.2	Energia libera di Helmholtz	30
5.2.3	Energia libera di Gibbs	30
5.3	Relazioni di Maxwell	31
	Esercizi	32

SEZ. 1 — INTRODUZIONE

1.1 Cosa studia la termodinamica?

In meccanica classica lo stato di un sistema è individuato specificando la posizione e i momenti dei corpi che costituiscono il sistema. Questa è una teoria deterministica, cioè note le forme di interazione tra i vari corpi è possibile, in teoria, descrivere esattamente l'evoluzione temporale del sistema. Vien da sé che la complessità di tali previsioni dipende fortemente dal numero di costituenti in gioco e risulta assolutamente impossibile procedere con un simile approccio nella trattazione di sistemi complessi composti da $N \approx N_A$ ¹ corpi. Non solo è difficile prevedere il comportamento esatto di ciascun corpo, ma diventa anche complicato confrontare i risultati teorici con la realtà sperimentale, poiché anche piccoli errori, come quelli che potrebbero verificarsi durante la preparazione dell'esperimento, possono portare a evoluzioni drasticamente diverse. Invece di cercare di descrivere ogni dettaglio del sistema, come la posizione e la velocità di ciascun corpo, la termodinamica si occupa di descrivere proprietà medie del sistema. Non esploreremo in dettaglio il processo di mediazione (un tema che appartiene principalmente alla fisica statistica), ma ci concentreremo sulle relazioni che legano le grandezze risultanti da queste medie. La termodinamica si rivela uno strumento straordinariamente potente, non solo perché consente un'analisi approssimativa ma precisa di fenomeni complessi, ma anche perché offre una struttura unificata in grado di descrivere qualsiasi sistema fisico, a prescindere dalla natura delle interazioni tra le particelle che lo compongono.

1.2 Variabili termodinamiche

La termodinamica, quindi, permette di descrivere un sistema microscopicamente molto complesso attraverso una manciata di variabili macroscopiche ottenute tramite il processo di media sopra descritto. Queste variabili termodinamiche possono essere classificate in

- **intensive:** non dipendono dalla dimensione del sistema e ne descrivono proprietà locali. Esempi sono la temperatura, la pressione e la densità. Immaginando di raddoppiare il sistema in studio non si avrà ovviamente un sistema con temperatura doppia ma un sistema più grande alla stessa temperatura di partenza.
- **extensive:** sono legate all'estensione di un sistema e lo caratterizzano globalmente. Esempi sono il volume, il numero di moli, l'entropia e l'energia interna. Se si considera un sistema diviso in due parti uguali il volume di ciascuna parte sarà la metà di quello del sistema intero.

Alcune delle variabili citate (quali volume, temperatura e pressione) avranno già per voi un significato sperimentale intuitivo e in questa lezione di questo ci accontenteremo, non andando ad approfondirle ulteriormente dal punto di vista microscopico. Altre grandezze, invece, come l'energia interna e l'entropia, possono risultare meno naturali e immediate da cogliere, ma risultano protagoniste dei capitoli successivi.

1.3 Equazioni di stato

Possiamo definire **stato termodinamico** l'insieme degli stati fisici microscopici che producono stessi valori delle variabili termodinamiche. 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. A priori le variabili associate a un certo stato termodinamico non sono tutte indipendenti tra loro e non tutte le loro combinazioni

¹così indichiamo il numero di Avogadro, circa $6.022 \cdot 10^{23}$.

corrispondono a stati fisicamente accettabili. A uno specifico sistema termodinamico è infatti associata una relazione, nota come **equazione di stato**,

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

dove le X_i sono delle variabili termodinamiche sufficienti a descriverlo. Tipicamente i sistemi termodinamici di nostro interesse sono descritti dalle variabili volume, pressione e temperatura e l'equazione di stato identifica un sottoinsieme di punti ammissibili (V, p, T) nello spazio di queste tre grandezze macroscopiche, che indichiamo come $\mathbb{V} \times \mathbb{P} \times \mathbb{T}$.

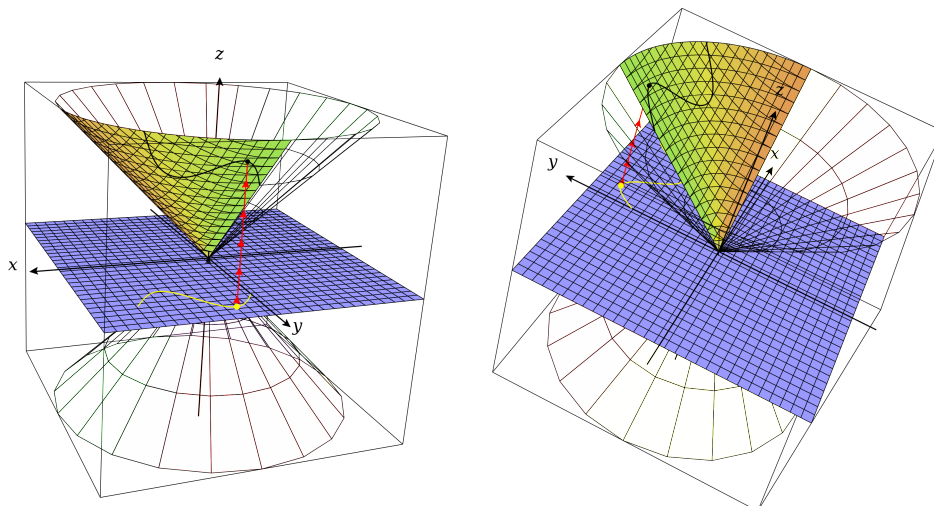


Figura 1: La rappresentazione nello spazio $\mathbb{V} \times \mathbb{P} \times \mathbb{T} = \mathbb{R}^3$ del gas di equazione di stato $aV^2 + bp^2 - NT^2 = 0$ (la porzione di cono) e del piano di Clapeyron (in blu). Viene, inoltre, raffigurata la curva descrivente una certa trasformazione e la sua proiezione sul piano pV .

Cerchiamo di fornire un'intuizione geometrica di ciò tramite un esempio. Consideriamo l'equazione di stato

$$f(V, p, T) = aV^2 + bp^2 - NT^2 = 0.$$

In tal caso i punti ammissibili di questo spazio tridimensionale costituiscono una porzione² del cono³ che soddisfa l'equazione. Le variabili che abbiamo considerato finora sono tre; le terne di valori in linea di principio possibili appartengono pertanto a uno spazio tridimensionale, ma l'equazione di stato individua un sottoinsieme bidimensionale (una superficie) di valori simultaneamente misurabili. Questo suggerisce che la geometria del nostro sistema è intrinsecamente bidimensionale: bastano due variabili per conoscerne lo stato macroscopico. Per questo motivo possiamo visualizzare graficamente il sistema restringendoci a un qualsiasi piano, ad esempio $\mathbb{V} \times \mathbb{P}$ ⁴: assegnati i valori (V, p) , la temperatura T è facilmente ottenibile dall'equazione di stato. Graficamente ciò corrisponde a proiettare un punto della superficie conica sul piano pV (quello blu in Figura 1). Se il nostro sistema effettua una trasformazione⁵, possiamo tracciare sul nostro cono una curva che individui per quali posizione passa o ancora meglio possiamo risparmiarci la fatica di dover individuare la traiettoria tridimensionale e restringerci al piano di Clapeyron.

²solo una porzione perché le grandezze considerate devono essere positive.

³assumiamo che a e b siano tali da fornire questa figura: sono state scelte due lettere diverse per motivi dimensionali.

⁴questo piano, tendenzialmente indicato come pV (sì, in quest'ordine, la notazione standard in merito è un po' fuorviante), prende il nome di *piano di Clapeyron* e come vedremo in seguito risulta molto vantaggioso nell'utilizzo.

⁵in realtà dobbiamo aggiungere l'ipotesi che la trasformazione sia quasistatica, ma di trasformazioni parleremo diffusamente più avanti.

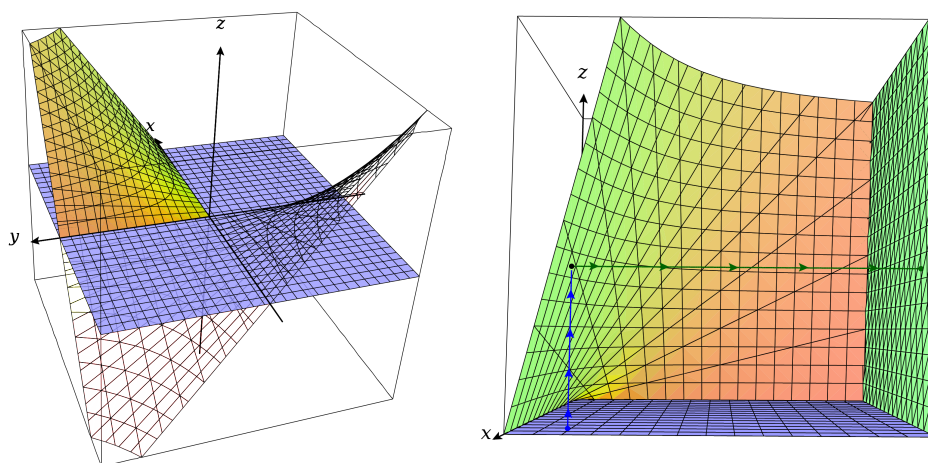


Figura 2: A sinistra il gas perfetto come superficie in $\mathbb{V} \times \mathbb{P} \times \mathbb{T}$. A destra *solleviamo* un punto dal piano di Clapeyron alla rappresentazione del gas perfetto in $\mathbb{V} \times \mathbb{P} \times \mathbb{T}$, poi *proiettiamo* sul piano TV ottenendo così le nuove coordinate.

In figura 2 mostriamo, invece, la superficie corrispondente a un altro sistema termodinamico, quello del gas perfetto⁶, descritto dall'equazione di stato $pV = nRT$. Ribadiamo che la scelta di coordinate (V, p) per parametrizzare la superficie, per quanto comoda, è puramente arbitraria. Lo stato termodinamico in sé è una nozione più generale rispetto alla specifica caratterizzazione che se ne dà in coordinate: lo stato è la condizione fisica del gas, le coordinate sono una nostra comoda parametrizzazione per usare il numero minimo di variabili necessarie e per evitare di considerare terne non ammissibili, cioè che non soddisfano l'equazione di stato. Per passare da una rappresentazione in coordinate all'altra basta *sollevare* il punto dal piano iniziale alla superficie nello spazio tridimensionale e *proiettare* il nuovo punto sul piano delle nuove coordinate, come in figura 2.

Una funzione F che sia univocamente definita su ogni stato del nostro sistema è detta **funzione di stato**. Se indichiamo con \mathfrak{s} lo stato del nostro gas, allora in astratto abbiamo $F = F(\mathfrak{s})$. Possiamo, nell'intuizione geometrica che abbiamo del nostro gas come superficie nello spazio $\mathbb{V} \times \mathbb{P} \times \mathbb{T}$, immaginarla come un numero assegnato a ogni punto \mathfrak{s} della superficie. Ad esempio, la temperatura, la pressione e il volume sono funzioni di stato perché sono univocamente definite su ogni stato del nostro gas: $T = T(\mathfrak{s}), p = p(\mathfrak{s}), V = V(\mathfrak{s})$. Se assegniamo casualmente un valore a ogni stato, allora abbiamo costruito una funzione di stato, e dato che ogni stato è univocamente determinato dalla scelta di due delle tre grandezze fondamentali, ci basterebbe conoscere la coppia (V, p) per individuare lo stato e quindi il valore della funzione:

$$(V, p) \rightarrow \mathfrak{s} \rightarrow F(\mathfrak{s}).$$

Una qualunque combinazione di V, p, T è una funzione di stato. In effetti, se considero $g = g(V, p, T)$, essendo V, p, T funzioni di stato, abbiamo che $F(\mathfrak{s}) = g(V(\mathfrak{s}), p(\mathfrak{s}), T(\mathfrak{s}))$ è una funzione di stato. Vedremo nel seguito della lezione altri esempi di funzioni di stato e capiremo la loro importanza nella descrizione di un sistema termodinamico.

⁶questo sistema, sicuramente già ben noto, sarà ampiamente discusso in un capitolo successivo.

1.4 Equilibrio e trasformazioni termodinamiche

In termodinamica l'attenzione è rivolta allo studio degli **stati di equilibrio** stabile di un sistema, ossia quegli stati che, dopo una leggera perturbazione, tendono a ritornare alla loro condizione iniziale. Le variabili di stato, come le abbiamo definite, rappresentano proprietà macroscopiche che derivano da una media delle proprietà microscopiche del sistema. Questa media ha senso solo se le proprietà microscopiche sono sufficientemente omogenee, per questo motivo le variabili termodinamiche sono generalmente definite solo negli stati di equilibrio. Per esempio, immaginiamo di immergere un cubetto di ghiaccio in una ciotola di acqua a temperatura ambiente. Inizialmente, il sistema non è in equilibrio e la temperatura non può essere definita globalmente fino a quando, dopo un certo tempo, il sistema non raggiungerà l'equilibrio termico. Chiaramente si potrebbe definire una temperatura locale, ma ciò aggiunge numerose complicazioni che vanno oltre lo scopo che ci siamo posti.

Ciò, però, non vuol dire che la termodinamica offre solo una descrizione di sistemi statici. È possibile studiare l'evoluzione di sistemi termodinamici con gli strumenti presentati finora se ci limitiamo a considerare **trasformazioni quasistatiche**. Queste sono trasformazioni che avvengono molto lentamente e in cui il sistema, passando da uno stato all'altro, ha la possibilità di riequilibrarsi istante per istante. In questo caso possiamo di fatto considerare che la trasformazione avviene solo attraverso stati di equilibrio termodinamico. Chiaramente nessun processo è veramente quasistatico, ma in questa approssimazione possiamo ricavare risultati compatibili con la realtà sperimentale di alcuni processi lenti e controllati. Diamo una rappresentazione grafica di quanto detto nel piano di Clapeyron in Figura 3.

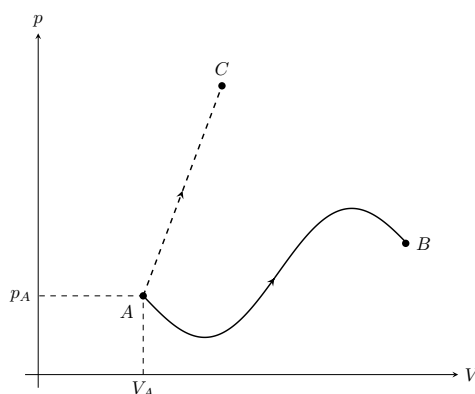


Figura 3: Piano di Clapeyron e trasformazioni quasistatiche (AB) e non (AC).

Data una trasformazione quasistatica (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 quasistatica (AC in figura), non possiamo rappresentarla con una linea continua, in quanto non sono definiti gli stati intermedi.

Un'altra proprietà fondamentale che ci interessa riguardo alle trasformazioni termodinamiche è la loro reversibilità: chiamiamo un processo **reversibile** se è possibile percorrerlo al contrario passando dagli stessi stati termodinamici del sistema e dell'ambiente, e riportando l'universo nello stato iniziale.

Chiaramente una trasformazione quasistatica può non essere reversibile; si pensi ad esempio a processi in cui sono coinvolti attriti tra i componenti del sistema o a una bombola piena di gas che si svuota in una stanza. Il viceversa, tranne pochi esotici casi che vanno oltre la trattazione presente in queste dispense, può essere assunto vero. D'ora in poi, quindi, consideriamo le trasformazioni reversibili come un sottoinsieme di quelle quasistatiche.

SEZ. 2 — PRIMO PRINCIPIO

2.1 Energia interna

Introduciamo ora una nuova funzione di stato. Per **energia interna** U di un sistema termodinamico intendiamo la media della somma dei contributi energetici delle singole particelle che lo compongono. Ad esempio:

- Se le particelle sono libere di muoversi senza alcuna interazione tra loro o con l'esterno, l'energia di ognuna di queste è solo cinetica

$$\mathcal{E}_i = \frac{1}{2}mv_i^2,$$

dunque l'energia interna del sistema di N particelle è

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}m\langle v_i^2 \rangle,$$

dove $\langle \cdot \rangle$ indica l'operazione di media temporale.

- Se il sistema fosse immerso in un campo gravitazionale allora

$$\mathcal{E}_i = \frac{1}{2}mv_i^2 + mgz_i,$$

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}m\langle v_i^2 \rangle + mg\langle z_i \rangle.$$

- Se fossero presenti interazioni tra le particelle che compongono il sistema, quantificabili in termini della distanza $|\vec{r}_{ij}|$ tra le molecole i e j , allora

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}m\langle v_i^2 \rangle + \sum_{i<j} \langle V_{int}(|\vec{r}_{ij}|) \rangle.$$

Sistemi diversi hanno, quindi, espressioni diverse dell'energia interna, che nei casi più semplici da trattare possono essere riscritte in termini espliciti di alcune variabili termodinamiche. Alcuni esempi notevoli sono:⁷

- per un gas perfetto monoatomico $U = \frac{3}{2}nRT$;
- per un elastico $U = k\bar{l}T$;
- per un gas di fotoni $U = bVT^4$.

2.2 Primo principio in forma integrata

Il punto di vista microscopico può essere messo in relazione con altre grandezze macroscopiche grazie al **primo principio della termodinamica**, che non è altro che una riformulazione in termini di grandezze termodinamiche della conservazione dell'energia:

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

Stiamo affermando che l'energia interna di un sistema termodinamico può essere scambiata solo attraverso lavoro L o calore Q . Se della prima quantità sicuramente avete una conoscenza

⁷su alcuni di questi torneremo più approfonditamente nel corso della lezione o negli esercizi proposti.

abbastanza chiara e profonda dallo studio della meccanica, ci limitiamo ad assumere un'idea più intuitiva di calore scambiato, comune a tutti, definendolo fondamentalmente, una volta assunto il primo principio, come l'unica altra forma di scambio dell'energia interna.⁸

Attenzione alla convenzione sui segni!⁹ Q è il calore *assorbito* dal sistema, L è il lavoro *fatto* dal sistema sull'ambiente esterno.

2.3 Differenziali esatti e non esatti

Nell'analisi di trasformazioni termodinamiche quasistatiche conviene spesso guardare il problema nella sua *versione infinitesima*: dividere l'intero processo in piccoli step, considerati all'equilibrio, che differiscono di variazioni infinitesime delle grandezze in gioco. Vogliamo ora introdurre un formalismo matematico molto utile nella trattazione di questi problemi.

Come visto ci troviamo a lavorare con funzioni di più variabili reali $f(x_1, \dots, x_n)$ e siamo interessati a capire il loro comportamento locale in un intorno di punto fissato $p = (\xi_1, \dots, \xi_n)$. Se lo spostamento è *piccolo* allora si può eseguire uno sviluppo in serie di Taylor, tenendo in conto solo i termini lineari

$$df = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i}(p) dx_i. \quad (2.1)$$

La variazione infinitesima df di una qualsiasi funzione costituisce un cosiddetto **differenziale esatto**. Possiamo, infatti, considerare anche la variazione infinitesima di una grandezza qualsiasi G che non è una funzione e che quindi non è esprimibile come in Equazione 2.1. Questa costituisce un **differenziale non esatto**, che spesso viene indicato come δG , per distinguerlo da quelli esatti.

Finora questa distinzione potrebbe sembrare solo un'inutile complicazione notazionale, ma in realtà ha un significato abbastanza più profondo. Diciamo di voler calcolare la variazione totale di una generica grandezza termodinamica nella trasformazione costituita da un cammino γ tra i punti A e B : per far ciò l'operazione che si utilizza è quella di integrazione sulle variazioni infinitesime. Se questa grandezza è una funzione, come ad esempio l'energia interna, chiaramente la sua variazione sarà data dalla differenza del suo valore calcolato tra i due estremi

$$U(B) - U(A) = \int_A^B dU = \int_{\gamma} dU,$$

e risulta, quindi, indipendente dalla scelta specifica di γ .

Quando abbiamo a che fare con grandezze associate a differenziali non esatti, come il lavoro o il calore, la loro variazione totale durante la trasformazione dipende dal cammino eseguito perché non può essere espressa come la differenza dei valori di una funzione.

Facciamo un esempio pratico: se si sta facendo una camminata in montagna la variazione di altitudine è un differenziale esatto mentre le calorie consumate sono un differenziale inesatto. Andando da valle alla cima e poi ritornando in basso la variazione totale di altitudine è nulla, mentre le calorie consumate in totale sono chiaramente diverse da zero.

2.4 Primo principio in forma differenziale

Forti di questo nuovo formalismo matematico, possiamo ora scrivere per una trasformazione infinitesima

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

⁸mi rendo conto che la definizione possa risultare un po' circolare: quotidianamente identifichiamo come calore uno scambio di energia dovuto alla differenza termica tra due corpi, ma usando il primo principio possiamo brutalmente estenderne il significato a *tutto ciò che non è lavoro*.

⁹I chimici, ad esempio, usano spesso un +, invertendo il segno associato al lavoro: lo so, è molto brutto...ma sono chimici.

Ribadiamo che la scrittura differenziale descrive variazioni infinitesime di una certa quantità. Se le grandezze 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 quasistatica.

Poniamo ora la nostra attenzione sulla definizione di lavoro partendo dall'espressione del lavoro meccanico che dovrebbe essere già a tutti ben nota:

$$\delta L = F dx,$$

dove F è la componente della forza lungo la direzione dello spostamento infinitesimo di modulo dx . Pensiamo ora, per esempio, a un palloncino di forma qualsiasi (come la patata in Figura 4) pieno di un gas a pressione p che si espande di un volume infinitesimo dV .

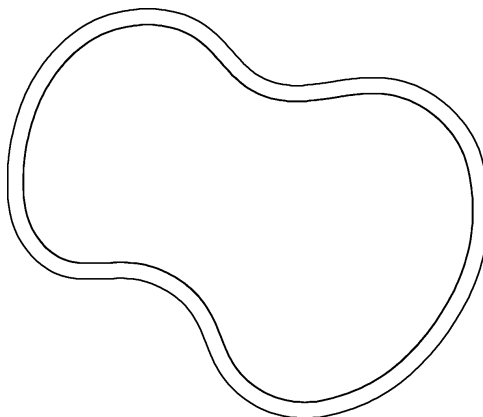


Figura 4: Palloncino espanso di un volume infinitesimo.

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

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

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*. A questo punto ricaviamone 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.¹⁰

Notiamo che i tre esempi visti costituiscono tutti uno scambio di energia che in forma differenziale può essere scritto come

$$\delta L = f ds,$$

¹⁰Non vi preoccupate se non vi ritrovate in questa formula: non è argomento della lezione e comprendere questo esempio non è fondamentale.

dove s è una grandezza *estensiva* e f è una grandezza *intensiva*. Usiamo questa come definizione di **lavoro generalizzato** e chiamiamo f *forza generalizzata* e s *spostamento generalizzato*.

A questo punto possiamo definire molteplici forme di lavoro anche non riconducibili, come quello espansivo, al lavoro meccanico. Introduciamo in particolare il lavoro chimico¹¹

$$\delta L_{ch} = -\mu dN,$$

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

Possiamo, quindi, riscrivere il primo principio in forma differenziale per una trasformazione quasistatica, per esempio considerando lavoro espansivo e chimico per k specie distinte

$$dU = \delta Q - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i. \quad (2.2)$$

Notiamo come, facendo così, abbiamo espresso il lavoro in termini di funzione di stato, quindi il differenziale non esatto δL in funzione di differenziali esatti: vedremo che questo sarà molto utile permettendoci di sfruttare tutti gli strumenti dell'analisi matematica.

¹¹Anche in questo caso le notazioni sono spiacevoli: il segno del lavoro chimico è convenzionalmente opposto a quello del lavoro espansivo.

SEZ. 3 — UN SISTEMA NOTO: IL GAS PERFETTO

3.1 Equazione di stato ed energia interna

Passiamo alla descrizione di uno dei sistemi termodinamici più semplici, di cui fondamentalmente siamo in grado di dire tutto: il **gas perfetto**. Come probabilmente vi sarà già noto, per gas perfetto intendiamo un insieme di particelle, di volume nullo e che non interagiscono in nessun modo fra di loro. Per descrivere questo sistema utilizziamo come variabili termodinamiche volume, pressione e temperatura, legate tra loro dall'equazione di stato¹²

$$PV = nRT,$$

dove n indica il numero di moli del gas e $R \approx 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ prende il nome di costante dei gas. Per quanto detto prima in questo caso l'energia di una singola particella di gas è solo cinetica e si può dimostrare¹³ che l'energia interna totale è data da

$$U = \frac{g}{2}nRT,$$

dove g indica il numero di gradi di libertà della particella. Come si calcola g ? Una molecola monoatomica può muoversi in tre direzioni indipendenti (cioè ammette tre componenti della velocità), quindi i gradi di libertà sono tre. Una molecola biatomica può essere schematizzata come un bilanciere, che, oltre a traslare, può ruotare attorno a due assi indipendenti¹⁴, quindi $g = 3 + 2$; mentre una molecola non lineare può ruotare attorno a tre assi indipendenti, quindi $g = 3 + 3$. A temperature altissime (dell'ordine dei 10^3K) il nostro bilanciere inizia a vibrare: l'agitazione termica dei singoli atomi che lo compongono è tale da modificare la lunghezza di legame. A questo punto le molecole guadagnano due ulteriori gradi di libertà indipendenti dai precedenti.¹⁵ Per riassumere:

- | | |
|--|-----------------------------|
| 1. gas monoatomici | $g = 3, U = \frac{3}{2}nRT$ |
| 2. gas biatomici a temperature ordinarie | $g = 5, U = \frac{5}{2}nRT$ |
| 3. gas biatomici a temperature molto elevate | $g = 7, U = \frac{7}{2}nRT$ |
| 4. gas non lineari a temperature ordinarie | $g = 6, U = 3nRT$ |

Questo risultato è un caso particolare di quello che è chiamato *teorema di equipartizione*.

3.2 Trasformazioni notevoli

Mettendoci nel piano di Clapeyron è immediato dare un'interpretazione grafica del lavoro compiuto durante una trasformazione: l'area sottesa dalla curva che descrive il cammino compiuto dal sistema

$$L = \int_{\gamma} \delta L = \int_{\gamma} p dV.$$

¹²in queste dispense non presentiamo un modo per ricavarne l'espressione, potete trovarla in un qualsiasi testo di meccanica statistica o teoria cinetica dei gas.

¹³anche in questo caso non lo faremo e rimandiamo ad altri testi.

¹⁴quelli ortogonali all'asse della molecola.

¹⁵non vogliamo insistere su questo perché non sono stati forniti tutti gli strumenti per comprenderlo al meglio: fondamentalmente all'espressione dell'energia di una particella si aggiungono due nuovi termini quadratici (come se la vibrazione fosse quella di una molla), uno cinetico dovuto alla variazione di lunghezza di legame, e uno potenziale elastico.

A questo punto abbiamo tutti gli strumenti per poter calcolare esplicitamente la variazione delle principali grandezze termodinamiche durante diverse trasformazioni notevoli.

$$pV = nRT \quad \Delta U = \frac{g}{2}nR\Delta T \quad L = \int p dV \quad Q = L + \Delta U$$

§ 3.2.1. **Isocora.** — È una trasformazione a volume costante, per cui $dV = 0$, quindi

$$L = 0, \quad Q = \Delta U = \frac{g}{2}nR\Delta T.$$

Introduciamo la **capacità termica** a volume costante¹⁶

$$C_V \equiv \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \frac{g}{2}R$$

in modo che

$$Q = nC_V\Delta T.$$

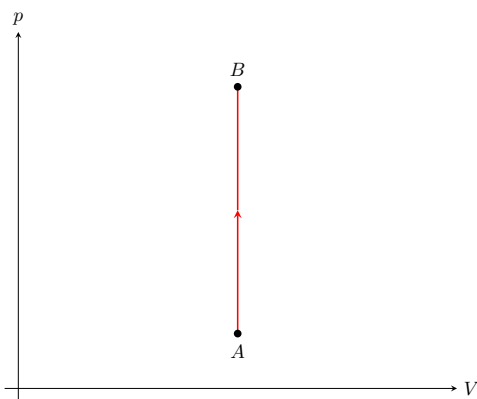


Figura 5: Nel piano pV un'isocora corrisponde a un segmento verticale $V = \text{cost.}$

§ 3.2.2. **Isobara.** — È una trasformazione a pressione costante, per cui

$$L = \int p dV = p\Delta V = p \frac{nR\Delta T}{p} = nR\Delta T, \quad \Delta U = \frac{g}{2}nR\Delta T,$$

$$Q = \left(\frac{g}{2} + 1 \right) nR\Delta T.$$

Anche qui introduciamo una capacità termica a pressione costante

$$C_p \equiv \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{g}{2} + 1 \right) R = C_V + R$$

in modo che

$$Q = nC_p\Delta T.$$

¹⁶il pedice di fianco alla derivata parziale indica che quella quantità è stata mantenuta costante.

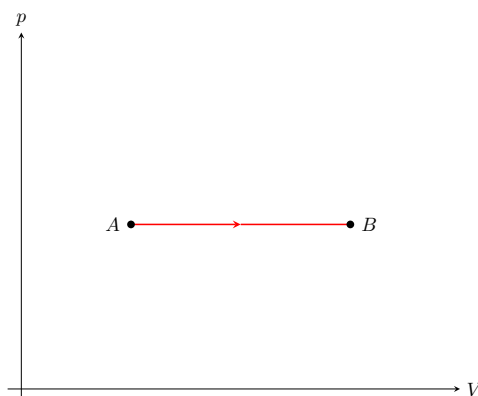


Figura 6: Nel piano pV un'isobara corrisponde a un segmento orizzontale $p = \text{cost}$.

§ 3.2.3. **Isoterma.** — È una trasformazione a temperatura costante, per cui

$$\Delta U = 0, \quad Q = L = \int_{V_A}^{V_B} p dV = \int_{V_A}^{V_B} nRT \frac{dV}{V} = nRT \ln \left(\frac{V_B}{V_A} \right).$$

In questo caso non ha senso definire C_T perché rappresenterebbe il calore necessario a temperatura costante per far avvenire una variazione unitaria di temperatura. Ma come possiamo studiare una grandezza caratterizzata da una variazione di temperatura quando la temperatura deve rimanere costante?

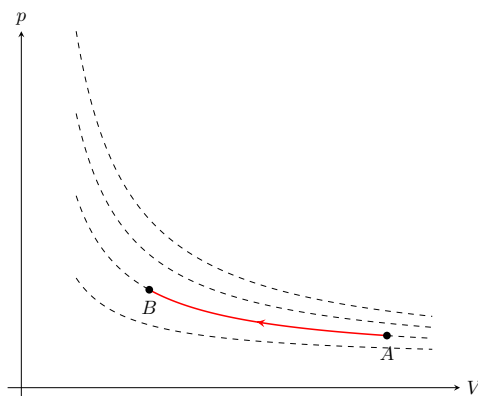


Figura 7: Nel piano pV un'isoterma corrisponde a un ramo di iperbole $p = \frac{nRT}{V} = \frac{\text{cost}}{V}$.

§ 3.2.4. **Adiabatica.** — È una trasformazione in cui non vi è mai scambio di calore, ossia $\delta Q = 0$ e in particolare $Q = 0$ ¹⁷. Si ha, quindi,

$$L = -\Delta U, \quad \Delta U = \frac{g}{2} nR \Delta T.$$

Vogliamo ricavare la forma di queste trasformazioni nel piano di Clapeyron. Consideriamo la forma differenziale del primo principio

$$\delta Q = 0 \implies 0 = dU + \delta L = nC_V dT + p dV$$

e della legge dei gas perfetti¹⁸:

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

¹⁷attenzione, dire che una trasformazione in cui $Q = 0$ è sempre un'adiabatica non è vero: lo scambio di calore deve essere nullo istante per istante.

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

Combinando le due espressioni si trova

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

dove abbiamo introdotto il *coefficiente di dilatazione adiabatica* $\gamma = C_p/C_V = 1 + 2/g$. Integriamo ora entrambi i membri tra (p_A, V_A) e (p_B, V_B) , ottenendo

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

Esponenziando entrambi i membri troviamo la relazione $p_A V_A^\gamma = p_B V_B^\gamma$, ovvero¹⁹

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

Troviamo che la loro forma è simile a quella di un'isoterma, ma più ripida dato che nelle espansioni adiabatiche la temperatura diminuisce²⁰.

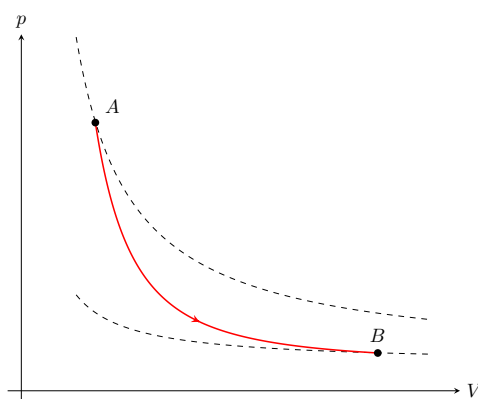


Figura 8: Espansione adiabatica nel piano pV , confrontata con le isoterme.

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

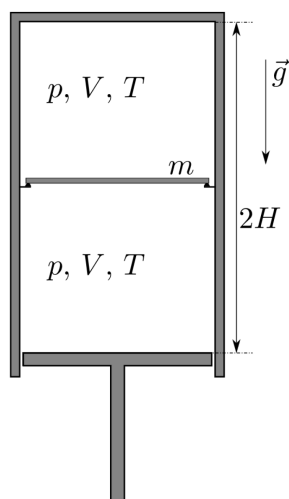
Trasformazione	Costante	ΔU	Q	L
Isoterma	T, pV	0	$nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$	$nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$
Isocora	$V, \frac{T}{p}$	$nC_V \Delta T$	$nC_V \Delta T$	0
Isobara	$p, \frac{T}{V}$	$nC_V \Delta T$	$nC_p \Delta T$	$p \Delta V$
Adiabatica	$pV^\gamma, TV^{\gamma-1}, Tp^{(1-\gamma)/\gamma}$	$nC_V \Delta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

3.3 Un problema d'esempio: EuPhO 2021/1

Testo: 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.

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

²⁰Si vede dal primo principio: $nC_V dT = -pdV$ sapendo che p , n e C_V sono positivi.



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

Soluzione

1. Indichiamo con p_1, V_1, T_1, n_1 la pressione, il volume, la temperatura e il numero di moli di gas nella camera superiore, e con p_2, V_2, T_2, n_2 i corrispondenti nella camera inferiore. Inizialmente il diaframma è a contatto con il bordo circolare, quindi la camera inferiore è isolata termicamente da quella superiore: il gas subisce una compressione adiabatica, quindi

$$p_2^3 V_2^5 = \text{cost.}$$

La pressione nella camera inferiore aumenta fino a quando non è sufficientemente alta da sollevare leggermente il diaframma: questo avviene quando

$$p_2 - p_1 = \Delta p = \frac{mgH}{V} = px, \quad (3.1)$$

dove si è definito

$$x = \frac{mgH}{pV}.$$

Prima che il diaframma venga sollevato la pressione p_1 è costantemente uguale a p , dunque il gas comincia a passare da una camera all'altra quando $p_2 = p_0 = p(1+x)$, ossia

$$V^5 p^3 = V_0^5 p_2^3 = V_0^5 p^3 (1+x)^3 \implies V_0 = V(1+x)^{-\frac{3}{5}}.$$

2. Il sistema delle due camere non scambia calore con l'ambiente, quindi il primo principio può essere scritto come

$$0 = p_1 dV_1 + d\left(\frac{3}{2}n_1 RT_1\right) + p_2 dV_2 + d\left(\frac{3}{2}n_2 RT_2\right) = \frac{5}{2}(p_1 dV_1 + p_2 dV_2) + \frac{3}{2}(V_1 dp_1 + V_2 dp_2),$$

dove si è usato l'equazione di stato dei gas perfetti per espandere $d(nRT)$. Il volume della camera superiore rimane costantemente uguale a V , quindi $dV_1 = 0$. La differenza di pressioni delle due camere è costante, come si evince dall'Equazione 3.1, quindi $dp_1 = dp_2$. A questo punto si ottiene

$$0 = \frac{5}{2}p_2 dV_2 + \frac{3}{2}(V + V_2)dp_2 \implies p_2^3(V + V_2)^5 = \text{cost.}$$

Immediatamente prima che il pistone tocchi il diaframma la pressione p'_2 nella camera inferiore soddisfa

$$p_2'^3 V^5 = p_0^3 (V + V_0)^5 = p^3 (1+x)^3 V^5 \left(1 + (1+x)^{-\frac{3}{5}}\right)^5 = p^3 V^5 \left((1+x)^{\frac{3}{5}} + 1\right)^5,$$

da cui si ottiene

$$p'_2 = p \left((1+x)^{\frac{3}{5}} + 1\right)^{\frac{5}{3}} \implies p'_1 = p'_2 - \Delta p = p \left(\left((1+x)^{\frac{3}{5}} + 1\right)^{\frac{5}{3}} - x\right),$$

dove p'_1 indica la pressione nella camera superiore quando il pistone tocca il diaframma. A questo punto si può trovare la temperatura T_1 usando l'equazione di stato

$$p'_1 V = (2n)RT_1 = 2\frac{T_1}{T}nRT = 2\frac{T_1}{T}pV \implies T_1 = \frac{T}{2} \left(\left((1+x)^{\frac{3}{5}} + 1\right)^{\frac{5}{3}} - x\right),$$

dove abbiamo usato il fatto che inizialmente nelle camere valeva $pV = nRT$.

3. Durante la compressione del pistone consideriamo un piccolo volumetto v di gas della camera inferiore. Questo è sempre all'equilibrio termico e meccanico con il gas circostante, quindi ha pressione p_2 e temperatura T_2 . Assumiamo che il volumetto non scambi particelle di gas con la camera superiore, quindi durante il processo sta subendo una compressione adiabatica per cui

$$p_2^3 v^5 = \text{cost.} \quad T_2^5 p_2^{-2} = \text{cost.}$$

Possiamo così trovare la temperatura della camera inferiore immediatamente prima che il pistone tocchi il diaframma:

$$T_2 = T \left(\frac{p'_2}{p}\right)^{\frac{2}{5}} = T \left((1+x)^{\frac{3}{5}} + 1\right)^{\frac{2}{3}}.$$

SEZ. 4 — SECONDO PRINCIPIO

4.1 Macchine termiche e ciclo di Carnot

La termodinamica è nata come scienza asservita all'ingegneria: fondamentalmente attraverso lo studio dei concetti di calore e lavoro si voleva capire come poter trasformare il primo nel secondo. È ciò che ad esempio accade in una macchina a vapore, dove in una caldaia il calore viene usato per portare dell'acqua a ebollizione, sfruttando poi l'energia cinetica del vapore ottenuto per azionare una turbina e ottenere del lavoro meccanico. 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 si ha modo di continuare il processo. Si può, però, incanalare il vapore acqueo dopo che ha attivato la turbina e convogliarlo in un ambiente separato a temperatura più bassa perché si raffreddi e torni allo stato liquido, così da poter nuovamente essere messo in circolo.

Questo costituisce un primo esempio di **macchina termica**, ossia un dispositivo in grado di trasformare parte del calore in lavoro attraverso un **ciclo termodinamico**²¹ che opera tra una sorgente a temperatura maggiore (la caldaia nel nostro esempio) e una a temperatura minore (la camera di condensazione).

Dato che in un ciclo punto iniziale e finale della trasformazione coincidono si ha che

$$\Delta U = 0, \quad Q = L.$$

Una grandezza che descrive l'ottimalità del ciclo, cioè quantifica la capacità della macchina termica di trasformare il calore assorbito da alcune sorgenti in lavoro, è il **rendimento**, definito come

$$\eta \equiv \frac{L}{Q_{ass}}.$$

Il primo principio garantisce che $\eta \leq 1$ in quanto

$$0 = \Delta U = Q - L = Q_{ass} + Q_{ced} - L \Rightarrow \eta = \frac{Q_{ass} + Q_{ced}}{Q_{ass}} = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{ass}} \leq 1,$$

dove Q_{ass} e Q_{ced} indicano rispettivamente i calori assorbiti e ceduti dalla macchina termica.

Un importante esempio di macchina termica è costituito dal cosiddetto **ciclo di Carnot**, formato da due adiabatiche e due isoterme, alternate tra loro, percorse reversibilmente e operanti tra due sorgenti a temperature $T_2 > T_1$. Nel caso più semplice il sistema che compie questa trasformazione è costituito da un gas perfetto come mostrato in Figura 9.

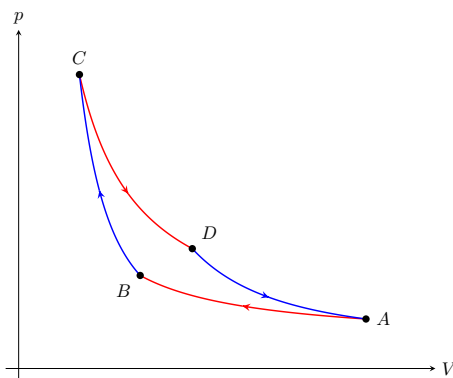


Figura 9: Ciclo di Carnot di un gas perfetto nel piano di Clapeyron.

²¹ossia una trasformazione chiusa nello spazio delle variabili termodinamiche.

Per definizione durante le due adiabatiche non viene scambiato calore, mentre per quanto detto in precedenza durante l'espansione isoterma viene assorbito del calore Q_{ass} dalla sorgente più calda e nella compressione isoterma viene ceduto del calore Q_{ced} a quella più fredda. Utilizzando i risultati del capitolo precedente è facile dimostrare che

$$\left| \frac{Q_{ced}}{Q_{ass}} \right| = \frac{T_1}{T_2},$$

da cui si trova che per un ciclo di Carnot operato da un gas perfetto²² il rendimento vale

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

4.2 Il secondo principio della termodinamica secondo Clausius e secondo Kelvin

Abbiamo visto dal primo principio come calore e lavoro siano le uniche forme di scambio di energia in un sistema termodinamico e al momento sembra che non ci sia alcuna limitazione su come possano avvenire questi scambi, ma la realtà è abbastanza più complessa di così. Il lavoro può effettivamente essere trasformato liberamente in calore: possiamo usare il lavoro meccanico prodotto dai nostri muscoli per strofinare insieme le mani e produrre calore o possiamo sfruttare il lavoro elettrico di un generatore per fare fluire corrente attraverso una resistenza scaldandola per effetto Joule. Sperimentalmente, però, si verifica che il viceversa è falso e nella nostra trattazione della teoria termodinamica siamo costretti a introdurre il **secondo principio** di cui presentiamo due diverse formulazioni.

Enunciato di Kelvin: *è impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di estrarre lavoro da una sorgente di calore.*

Enunciato di Clausius: *è impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia quello di far passare del calore da una sorgente a temperatura inferiore a una a temperatura superiore.*

Dimostriamo ora per assurdo che i due enunciati sono completamente equivalenti.

Clausius \implies Kelvin: Supponiamo per assurdo di poter costruire una macchina termica anti-Kelvin \bar{K} che trasformi il calore Q estratto da una sorgente T_1 in lavoro. Introduciamo una macchina A che converte totalmente il lavoro in calore²³, ceduto a una sorgente 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, negando così l'enunciato di Clausius. \square

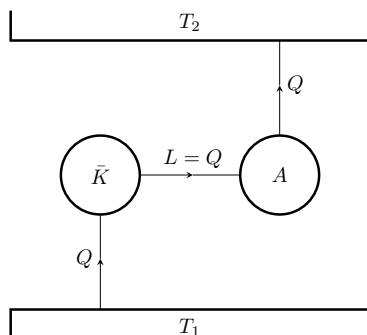


Figura 10: Macchina di anti-Kelvin usata per costruire una macchina di anti-Clausius.

²²vedremo in seguito che in realtà questo risultato è molto più generale di così.

²³abbiamo detto che ciò è sempre possibile, banalmente dissipando il lavoro per attrito

Kelvin \implies Clausius: Anche in questo caso supponiamo per assurdo di saper costruire una macchina termica anti-Clausius \bar{C} che estrae una quantità di calore Q da una sorgente a temperatura T_1 e la cede completamente a una sorgente a temperatura $T_2 > T_1$. Costruiamo una seconda macchina B^{24} che ceda una stessa 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, negando così l'enunciato di Kelvin. \square

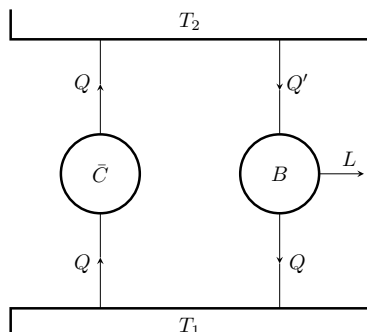


Figura 11: Macchina di anti-Clausius usata per costruire una macchina di anti-Kelvin.

4.3 Macchine reversibili e rendimento massimo

Il secondo principio, quindi, ci dice che non possiamo trasformare liberamente calore in lavoro, quindi è naturale chiedersi come possiamo massimizzare questa conversione. A questo scopo andiamo a riprendere un tipo di trasformazioni che abbiamo definito all'inizio della lezione: le trasformazioni reversibili.

Presentiamo prima un fatto preliminare. Consideriamo una macchina termica che opera tra le temperature $T_1 < T_2$ cedendo Q_1 a una ed estraendo Q_2 dall'altra: se essa produce un lavoro $L > 0$, allora $Q_1, Q_2 > 0$.²⁵

Dimostrazione: Supponiamo per assurdo che $Q_1 \leq 0$, ovvero che la sorgente fredda ceda calore: se così fosse, dopo un ciclo della macchina 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 ritorna allo stato iniziale avendo avuto come uno risultato quello di convertire in lavoro il calore $Q_2 - Q_1$ estratto dalla sorgente T_2 , violando così il secondo principio. Abbiamo dimostrato che $Q_1 > 0$, ma dal primo principio segue immediatamente che $Q_2 = L + Q_1 > 0$. \square

Usando questo risultato possiamo dimostrare un teorema di grande importanza per la termodinamica. Consideriamo due macchine termiche A e A' 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 $\frac{Q_2}{Q'_2}$ sarà un numero reale, però siamo sicuri di poterlo approssimare con errore piccolo a piacere con un razionale, ottenendo

$$\frac{Q_2}{Q'_2} = \frac{N'}{N}.$$

²⁴ad esempio un ciclo di Carnot.

²⁵ossia, effettivamente assorbe calore dalla sorgente calda cedendone parte a quella fredda.

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 totale assorbito dalla sorgente calda $Q_{2,\text{tot}}$ è nullo, quindi dal primo principio

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

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

$$Q_{1,\text{tot}} \geq 0 \implies N'Q'_1 \geq NQ_1,$$

da cui, ricordando che tutte le quantità sono positive,

$$\frac{Q'_1}{Q_1} \geq \frac{N}{N'} = \frac{Q'_2}{Q_2} \implies \frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{Q'_2}{Q'_1}.$$

Se la seconda macchina è reversibile, si può invertire la trasformazione trovando la disuguaglianza opposta, da cui l'uguaglianza. \square

Il teorema che abbiamo appena dimostrato può anche essere enunciato in un modo alternativo: se si hanno diverse macchine termiche, alcune delle quali reversibili, che compiono cicli tra le stesse temperature T_1 e T_2 , tutte le reversibili hanno lo stesso rendimento, mentre quelle non reversibili hanno rendimenti minori o uguali. Si ha, infatti che

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

In precedenza, però, abbiamo già visto l'espressione del rendimento per una particolare macchina termica reversibile, il ciclo di Carnot effettuato da un gas perfetto. Abbiamo, quindi, che per qualsiasi macchina reversibile operante tra le temperature $T_1 < T_2$ vale che

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

4.4 Disuguaglianza di Clausius

Analizziamo un ciclo termodinamico quasistatico γ e consideriamo la quantità²⁶

$$\oint_{\gamma} \frac{\delta Q}{T},$$

dove δQ è la quantità di calore scambiata dal sistema durante un processo infinitesimo e T è la temperatura a cui si trova il sistema durante questo scambio.²⁷ Affermiamo che gli enunciati di Clausius e di Kelvin implicano la seguente disuguaglianza

$$\oint_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

²⁶in letteratura è indicata come integrale di Clausius.

²⁷osserviamo che l'ipotesi di quasistaticità è necessaria per avere una temperatura definita per il sistema in ogni punto della trasformazione.

Dimostrazione. Chiamiamo S il sistema che va in contro alla trasformazione γ . Immaginiamo di discretizzare il processo in modo che gli scambi di calore del sistema con l'ambiente avvengano tramite n processi di scambio di calore Q_1, \dots, Q_n ²⁸ con sorgenti a temperature T_1, \dots, T_n . Il teorema si riduce quindi a dimostrare che

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

Come mostrato in Figura 12, introduciamo una sorgente di calore ausiliaria a temperatura T_0 arbitraria e n macchine termiche di Carnot C_1, \dots, C_n che lavorano tra le temperature T_1, \dots, T_n e T_0 , in modo che la macchina C_i ceda una quantità di calore Q_i alla sorgente a temperatura T_i .²⁹ Per quanto detto in precedenza, durante il processo che coinvolge la macchina di Carnot C_i la sorgente a temperatura T_0 cede una quantità di calore

$$Q_{0,i} = \frac{T_0}{T_i} Q_i.$$

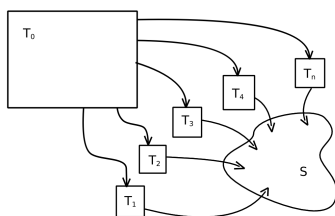


Figura 12: Schema del sistema considerato nella dimostrazione.

Consideriamo adesso di eseguire un ciclo di ciascuna delle macchine termiche e poi il ciclo γ del sistema. Per costruzione ciascuna delle sorgenti a temperatura T_i assorbe una quantità nulla di calore; la sorgente a temperatura T_0 cede invece in totale

$$Q_0 = \sum_i Q_{0,i} = T_0 \sum_i \frac{Q_i}{T_i}.$$

Osserviamo adesso il sistema costituito da S e dalle macchine C_1, \dots, C_n : questo estrae una quantità di calore Q_0 dalla sorgente a temperatura T_0 e lo trasforma in lavoro. L'enunciato di Kelvin esclude la possibilità che questa quantità sia positiva, quindi si conclude che deve essere

$$Q_0 = \sum_i Q_{0,i} = T_0 \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Per l'arbitrarietà della partizione del cammino γ considerato possiamo concludere che vale

$$\oint_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad \square$$

²⁸seguito la convenzione scelta le Q saranno positive se vengono assorbite dal sistema S e negative altrimenti.

²⁹si intende che alcune di esse possono essere delle macchine che producono lavoro e altre possono essere dei frigoriferi che necessitano di lavoro per trasferire calore.

4.5 Entropia

Analizziamo adesso il caso in cui il processo seguito dal sistema è reversibile. Possiamo considerare il processo inverso che indichiamo con $-\gamma$, lungo il quale tutti gli scambi di calore avvengono al contrario mentre le temperature sono le stesse del ciclo γ . Si ottiene, quindi, la disuguaglianza opposta

$$0 \geq \oint_{-\gamma, rev.} \frac{\delta Q}{T} = - \oint_{\gamma, rev.} \frac{\delta Q}{T} \implies \oint_{\gamma, rev.} \frac{\delta Q}{T} \geq 0,$$

da cui l'uguaglianza per ogni ciclo reversibile

$$\oint_{\gamma, rev} \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Considerando un sistema e due suoi stati A e B collegati da due processi γ_1 e γ_2 reversibili che partendo da A arrivano in B . Possiamo osservare che è possibile invertire uno dei due processi e costruire un ciclo reversibile per cui si ha

$$\int_{\gamma_1} \frac{\delta Q}{T} - \int_{\gamma_2} \frac{\delta Q}{T} = \int_{\gamma_1} \frac{\delta Q}{T} + \int_{-\gamma_2} \frac{\delta Q}{T} = \oint_{\gamma_1 - \gamma_2} \frac{\delta Q}{T} = 0. \implies \int_{\gamma_1} \frac{\delta Q}{T} = \int_{\gamma_2} \frac{\delta Q}{T}$$

Dall'arbitrarietà dei due processi considerati concludiamo che l'integrale di Clausius lungo una trasformazione reversibile è indipendente dal processo in sé, ma dipende solo dagli stati iniziale e finale. In seguito indicheremo, quindi,

$$\int_{\gamma, rev.} \frac{\delta Q}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}. \quad (4.1)$$

Consideriamo adesso un qualunque processo quasistatico γ che collega due stati A e B e un altro processo reversibile γ_{rev} sempre da A a B : possiamo invertire quest'ultimo e trovare che

$$\int_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} - \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \int_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} - \int_{\gamma_{rev}} \frac{\delta Q}{T} = \int_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} + \int_{-\gamma_{rev}} \frac{\delta Q}{T} = \int_{\gamma - \gamma_{rev}} \frac{\delta Q}{T} \leq 0.$$

$$\int_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} \leq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

Da quest'ultima disuguaglianza deduciamo, quindi, che l'integrale di clausius eseguito su una trasformazione reversibile è maggiore dell'integrale calcolato su qualsiasi altra trasformazione (non reversibile).

L'equazione 4.1 afferma che l'integrale di Clausius, essendo indipendente dal cammino scelto, costituisce una nuova funzione di stato, che chiameremo **entropia** S . Possiamo così scrivere che³⁰

$$S(B) - S(A) = \int_{(A \rightarrow B) rev} \frac{\delta Q}{T}. \quad (4.2)$$

4.6 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. Ad esempio spesso si utilizza la nomenclatura *sistema* per identificare

³⁰attenzione, per quanto detto l'integrale deve essere compiuto su un cammino reversibile, altrimenti si ha solo la disuguaglianza \geq .

l'insieme di nostro interesse, *ambiente* tutto ciò che lo circonda e *universo* la loro somma. Per una generica trasformazione γ che connette A e B , dall'Equazione 4.2 si trova che

$$S(B) - S(A) \geq \int_{\gamma} \frac{\delta Q}{T},$$

quindi, dato che l'universo globalmente non scambia calore con nulla, si trova che

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sist} + \Delta S_{amb} \geq 0,$$

dove l'uguaglianza vale se avvengono solo trasformazioni reversibili.

Prestiamo bene attenzione che questo **non** significa che un sistema che svolge una trasformazione reversibile non aumenta la sua entropia, ma solamente che l'entropia totale (ambiente+ sistema) non aumenta. Può essere tranquillamente $\Delta S_{sist} \neq 0$ anche se le trasformazioni sono reversibili. In effetti l'entropia del sistema può anche diminuire³¹ senza che questo risulti in una violazione del secondo principio. Se, invece, il sistema è isolato e non scambia calore con l'ambiente, allora effettivamente la sua entropia non può che aumentare.

Usando quanto detto, possiamo scrivere per una trasformazione reversibile

$$\delta Q = TdS,$$

ovvero, come già fatto in precedenza per il lavoro, ricondurci a un differenziale esatto.

Da qui è immediato vedere che una trasformazione adiabatica reversibile mantiene costante l'entropia del sistema. Questo, però, **non** significa assolutamente che una generica adiabatica non reversibile è isoentropica. Consideriamo, ad esempio, un gas perfetto rinchiuso in una bombola che viene iniettato velocemente dentro una stanza in cui è fatto il vuoto. Per *velocemente* intendiamo che la trasformazione avviene senza che il gas scambi calore con l'esterno; inoltre esso non compie lavoro su nulla perché si espande nel vuoto. Dal primo principio abbiamo, quindi, che $\Delta U = 0$. La trasformazione sicuramente è adiabatica, ma si può esplicitamente verificare³² che non è isoentropica. L'ambiente non riceve calore e quindi la sua entropia non cambia, pertanto l'entropia globale dell'universo aumenta e la trasformazione deve essere irreversibile.

A questo punto possiamo riscrivere il primo principio per una trasformazione reversibile come

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i. \quad (4.3)$$

4.7 Alcune applicazioni

A partire dalla monotonia dell'entropia e dall'additività si possono mostrare alcune importanti relazioni. Alcune di queste erano state già analizzate in precedenza o date per intuitive, ma il nuovo strumento fornito dalla teoria permette di trattarle in maniera molto chiara ed efficace.

§ 4.7.1. Equilibrio termico. — Consideriamo due sistemi (isolati dall'ambiente cosicché l'energia totale si conservi) che scambiano energia solo attraverso calore, quindi senza variazione di volume (ad esempio sono posti a contatto termico). Dalle ipotesi e dall'Equazione 4.3 abbiamo

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU_1}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2}, \\ dU_1 + dU_2 &= 0, \\ dS &= dU_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0. \end{aligned}$$

³¹si pensi a un frigorifero.

³²vedremo dopo una formula per i gas perfetti.

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

$$dU_1 > 0 \iff T_1 < T_2,$$

$$dU_1 < 0 \iff T_1 > T_2.$$

Questo significa che il corpo a temperatura maggiore cede energia al corpo a temperatura minore, fino a quando i due non si eguagliano raggiungendo l'equilibrio termico.

§ 4.7.2. **Equilibrio meccanico.** — Consideriamo ora due sistemi (anche essi isolati dall'ambiente) all'equilibrio termico che possono scambiare solo lavoro.

$$dS = \frac{dU_1 + dU_2}{T} + \frac{p_1}{T}dV_1 + \frac{p_2}{T}dV_2,$$

$$dV_1 + dV_2 = 0,$$

$$dU_1 + dU_2 = 0,$$

$$dS = dV_1 \left(\frac{+p_1 - p_2}{T_1} \right) \geq 0.$$

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

$$dV_1 < 0 \iff p_1 < p_2,$$

$$dV_1 > 0 \iff p_1 > p_2.$$

Questo significa che il volume del corpo a pressione maggiore aumenta fino a quando, giunti all'uguaglianza delle pressioni, non si raggiunge l'equilibrio meccanico.

§ 4.7.3. **Equilibrio chimico.** — Consideriamo ora due sistemi (isolati dall'ambiente) che interagiscono tra loro solo attraverso lo scambio di particelle (e non calore o lavoro meccanico).

$$dS = -\frac{\mu_1}{T}dN_1 - \frac{\mu_2}{T}dN_2,$$

$$dN_1 + dN_2 = 0,$$

$$dS = dN_1 \left(\frac{+\mu_2 - \mu_1}{T_1} \right) \geq 0.$$

Valutando separatamente i possibili segni si ottiene:

$$dN_1 > 0 \iff \mu_1 < \mu_2,$$

$$dN_1 < 0 \iff \mu_1 > \mu_2.$$

Questo significa che le particelle si spostano verso il sistema a potenziale chimico minore, fino a quando i due potenziali si eguagliano raggiungendo l'equilibrio chimico.

§ 4.7.4. **Piano TS e rendimento di un ciclo di Carnot.** — Partendo dalla relazione differenziale $\delta L = pdV$ abbiamo visto che risulta spesso conveniente rappresentare una trasformazione termodinamica nel piano pV , dove il lavoro corrisponde all'area sottesa dal cammino. In modo analogo, considerando la relazione $\delta Q = TdS$, potrebbe risultare conveniente mettersi nel piano TS , dove ora l'area sotto al cammino corrisponde al calore scambiato. Abbiamo detto che in un ciclo termodinamico, stato iniziale e finale coincidono, quindi $\Delta U = 0$ e $Q = L$. In un diagramma pV l'area racchiusa dal ciclo corrisponde al lavoro (quindi al calore) totale scambiato; analogamente in un diagramma TS l'area racchiusa dal ciclo corrisponde al calore (quindi al lavoro) totale scambiato come rappresentato in Figura 13.

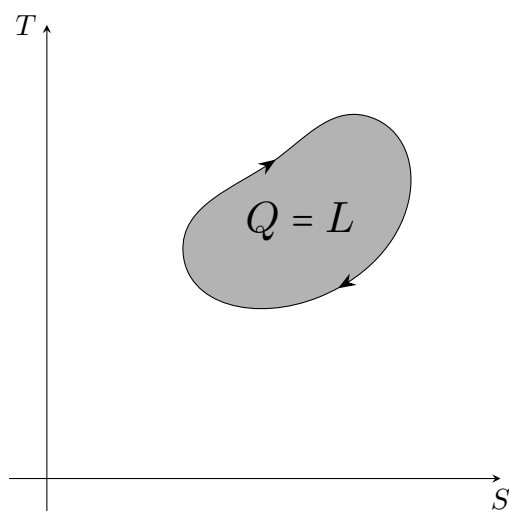


Figura 13: Generico ciclo nel piano TS : l'area racchiusa esprime il calore totale scambiato.

Questa rappresentazione risulta molto utile perché permette di dare una visualizzazione grafica del rendimento di un ciclo, che diventa così un rapporto tra aree. Analizziamo ad esempio il ciclo di Carnot, il cui grafico nel diagramma TS è rappresentato in Figura 14. Le isoterme corrispondono a segmenti orizzontali, mentre le adiabatiche reversibili a segmenti verticali, quindi un ciclo di Carnot corrisponde a un rettangolo nel diagramma TS . Per quanto detto, l'area sotto il segmento AB è il calore assorbito Q_{ass} , mentre l'area sotto il segmento CD è il calore ceduto Q_{ced} (il verso di percorrenza della curva fissa il segno del calore scambiato). A questo punto è chiaro che

$$\eta = \frac{L}{Q_{ass}} = \frac{\text{Area}(ABCD)}{\text{Area}(ABS_2S_1)} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2},$$

come trovato in precedenza per il gas perfetto. Facciamo notare che in questo caso non abbiamo in nessun modo usato qualche informazione esplicita (e.g. equazione di stato, espressione dell'energia) sul sistema termodinamico che compie la trasformazione: il risultato ottenuto è assolutamente generale!

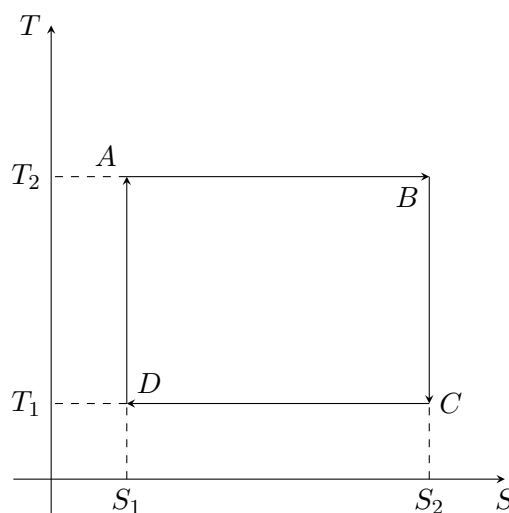


Figura 14: Ciclo di Carnot nel piano TS .

§ 4.7.5. Entropia del gas perfetto. — Facendo riferimento alla Figura 15 vogliamo calcolare la variazione di entropia di un gas perfetto che compie una trasformazione da A a C . In quanto

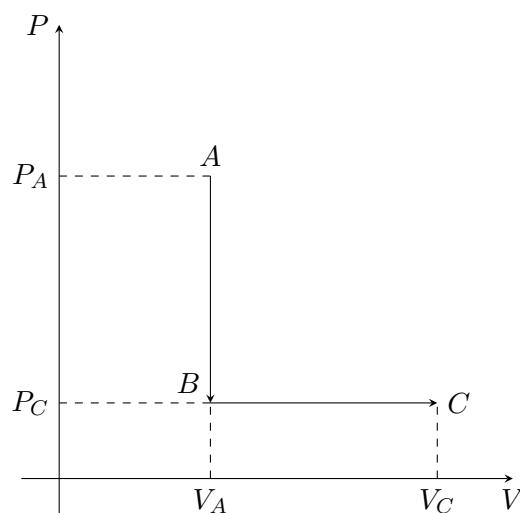


Figura 15: Percorso scelto per andare da A a C.

funzione di stato, possiamo scegliere il percorso che ci è più comodo, ad esempio quello in figura passante per B, composto da un'isocora e un'isobara.

Per il primo tratto si ha $dV = 0$, quindi

$$dS = \frac{dU}{T}, \quad S_B - S_A = \int_A^B \frac{dU}{T} = nC_V \int_{T_A}^{T_B} \frac{dT}{T} = nC_V \ln \frac{T_B}{T_A} = nC_V \ln \frac{p_C}{p_A}.$$

Per il secondo tratto (dove p è costante) si ha invece

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} = nC_p \frac{dT}{T}, \quad S_C - S_B = nC_p \ln \frac{T_C}{T_B} = nC_p \ln \frac{V_C}{V_A}.$$

Da cui infine

$$\Delta S = S_C - S_A = nC_V \ln \frac{p_C}{p_A} + nC_p \ln \frac{V_C}{V_A} = nC_V \ln \frac{p_C V_C^\gamma}{p_A V_A^\gamma}.$$

Per un'adiabatica reversibile $\Delta S = 0$ ossia $p_A V_A^\gamma = p_C V_C^\gamma$ come già ricavato in precedenza.

4.8 Un problema d'esempio: trasformazione ciclica irreversibile.

Testo: Si considerino n moli di gas perfetto che compiono il seguente ciclo termodinamico rappresentato in Figura 16.

- Il gas si trova inizialmente nello stato A e viene riscaldato reversibilmente, mantenendo il volume costante, fino allo stato B .
- Dallo stato B , il gas subisce un'espansione isoterma, anch'essa reversibile, che lo porta allo stato C .
- Arrivato in C , il gas viene messo in contatto con un bagno termico alla temperatura T_A . Di conseguenza, il gas subisce una trasformazione **irreversibile** che dallo stato C lo riporta allo stato A .

Supponiamo che la trasformazione irreversibile sia abbastanza lenta da poter considerare istante per istante ben definito lo stato termodinamico del gas. In particolare, supponiamo che la pressione del gas sia mantenuta costante durante la trasformazione $C \rightarrow A$. Calcolare, in funzione della temperatura T_B nello stato B , del calore Q_{BC} assorbito dal gas nella trasformazione $B \rightarrow C$ e del calore specifico C_p a pressione costante,

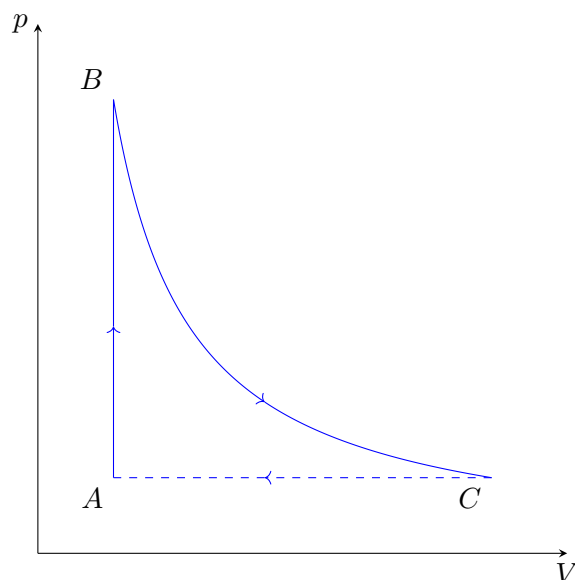


Figura 16: Ciclo non reversibile.

1. la variazione di entropia del gas nella trasformazione $B \rightarrow C$;
2. la temperatura T_A nello stato A ;
3. il lavoro $L_{CA} + L_{AB}$ fatto dal gas nella trasformazione $C \rightarrow A \rightarrow B$;
4. la variazione di entropia dell'universo in un ciclo.

Soluzione

1. La trasformazione isoterma è reversibile, quindi

$$\Delta S_{BC}^g = \int_B^C \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T_B} \int_B^C dQ = \frac{Q_{BC}}{T_B}.$$

2. Dopo un ciclo la variazione di entropia del gas deve essere nulla, quindi

$$\Delta S^g = \Delta S_{AB}^g + \Delta S_{BC}^g + \Delta S_{CA}^g = 0.$$

Calcolando esplicitamente la variazione di entropia per ogni tratto³³ si ottiene

$$\Delta S_{AB}^g = nC_V \ln \frac{T_B}{T_A},$$

$$\Delta S_{BC}^g = \frac{Q_{BC}}{T_B},$$

$$\Delta S_{CA}^g = nC_p \ln \frac{T_A}{T_B},$$

da cui segue che

$$n(C_p - C_V) \ln \frac{T_A}{T_B} + \frac{Q_{BC}}{T_B} = 0 \implies T_A = T_B e^{-\frac{Q_{BC}}{nRT_B}}.$$

³³al momento trascuriamo il fatto che $C \rightarrow A$ è irreversibile: per calcolare la variazione di entropia tra quei due punti consideriamo un'isobara reversibile come fatto nella sezione precedente.

3. Chiaramente lungo l'isocora il lavoro è nullo, quindi $L_{AB} = 0$, mentre lungo $C \rightarrow A$ si può calcolare esplicitamente³⁴ come

$$L_{CA} = \int_C^A p dV = p_A V_A - p_C V_C = nR(T_A - T_C) = nR(T_A - T_B).$$

4. Durante le trasformazioni $A \rightarrow B$ e $B \rightarrow C$ l'entropia dell'universo non cambia essendo queste reversibili: resta da calcolare la variazione nella trasformazione $C \rightarrow A$. Abbiamo, quindi,

$$\Delta S = \Delta S_{CA} = \Delta S_{CA}^g + \Delta S_{CA}^b,$$

dove ΔS_{CA}^g è la variazione di entropia del gas e ΔS_{CA}^b quella del bagno termico. La prima è stata già calcolata in precedenza, rimane la seconda. Dal bagno termico è stato estratto il calore ceduto al gas

$$Q_{CA}^g = nC_p(T_A - T_B) < 0,$$

quindi

$$\Delta S_{CA}^b = \frac{Q_{CA}^b}{T_A} = -\frac{Q_{CA}^g}{T_A} = nC_p \frac{T_B - T_A}{T_A}.$$

Abbiamo, infine, che

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_A}{T_B} + nC_p \frac{T_B - T_A}{T_A} = nC_p(-\ln x + x - 1),$$

dove si è definito $x = T_B/T_A$. Verifichiamo ora che effettivamente $\Delta S \geq 0$. Per $T_A = T_B$ ($x = 1$) si ha che $\Delta S = 0$; inoltre

$$\frac{d}{dx} \Delta S = nC_p \left(-\frac{1}{x} + 1\right),$$

quindi la funzione è crescente per $x > 1$ e decrescente per $x < 1$, ossia il valore in $x = 1$ è un minimo. Abbiamo, pertanto, che $\Delta S \geq 0$.

³⁴anche se irreversibile la trasformazione è comunque quasistatica e a ogni istante è definito esattamente lo stato termodinamico.

SEZ. 5 — POTENZIALI TERMODINAMICI

5.1 Variabili naturali

Partendo dalla forma differenziale del primo principio

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i$$

si ricavano le relazioni

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_i} = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_i} = -p, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S, V, N_{j \neq i}} = \mu_i,$$

che risultano molto utili perché mettono in relazione derivate parziali dell'energia con altre grandezze che descrivono il sistema termodinamico.

Volendo, però, possiamo espandere l'energia interna rispetto ad altre variabili, ottenendo per esempio³⁵

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = nC_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

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 ³⁶. Ci chiediamo, quindi, se fra le varie scelte possibili di variabili indipendenti non ce ne sia una più conveniente. In effetti sì, ad esempio quando considero S e V come variabili per l'energia, il differenziale può essere scritto in termini delle altre variabili termodinamiche (T e p), cosa che non accade nelle altre scritte: usando T e V come variabili indipendenti, dU dipende da C_v , grandezza in generale non nota, in quanto dipende dallo specifico sistema considerato.

Data una certa grandezza O , diciamo che certe variabili termodinamiche sono **variabili naturali** di tale grandezza se le derivate parziali di O rispetto a queste sono espresse in termini di altre variabili termodinamiche note. Secondo questa definizione dunque, le variabili naturali dell'energia interna sono date dall'entropia e dal volume.³⁷

5.2 Potenziali termodinamici

A questo punto siamo interessati a *costruire* nuove grandezze, chiamate **potenziali termodinamici**, che presentino differenti variabili naturali. Per far ciò è sufficiente aggiungere a una grandezza già nota (come l'energia interna U) dei termini della forma $X_i Y_i$, dove X_i, Y_i sono delle opportune variabili termodinamiche del sistema. Questa operazione viene chiamata **Trasformata di Legendre**: non vogliamo soffermarci su una formalizzazione matematica di questo concetto, ritenendo più efficace mostrare direttamente suoi esempi applicativi.

§ 5.2.1. **Entalpia.** — Consideriamo il differenziale dell'energia interna per una sola specie chimica

$$dU = TdS - pdV + \mu dN.$$

Partendo da questo vorremmo costruire una nuova grandezza che abbia la pressione p (al posto del volume V) come variabile naturale. A tale scopo operiamo una trasformata di Legendre, definendo l'**entalpia**

$$H \equiv U + PV.$$

³⁵ qui trascuriamo il contributo del lavoro chimico.

³⁶abbiamo visto che per il gas perfetto l'energia si può scrivere solo in funzione di T (quindi il termine di derivata rispetto a V è nullo), ma qui stiamo trattando un caso più generale.

³⁷e dalla quantità N_i di ogni specie se consideriamo anche il lavoro chimico.

Passando al differenziale, infatti, si ottiene

$$dH = dU + d(PV) = TdS - pd\mathcal{V} + \mu dN + Vdp + pd\mathcal{V} = TdS + Vdp + \mu dN.$$

Abbiamo, così, *invertito* il ruolo di p e V .

§ 5.2.2. **Energia libera di Helmholtz.** — In modo analogo effettuando la trasformata di Legendre di U rispetto a S e T si ottiene l'**energia libera di Helmholtz**

$$A = U - TS,$$

$$dA = -SdT - pdV + \mu dN,$$

che ha come variabili naturali T , V ed N .

§ 5.2.3. **Energia libera di Gibbs.** — Mostriamo un ultimo esempio: effettuando la trasformata di Legendre di H rispetto a S e T (o di A rispetto a P e V) si ottiene l'**energia libera di Gibbs**

$$G = A + PV = H - TS = U + PV - TS,$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN, \quad (5.1)$$

che ha come variabili naturali T , p ed N .

Non approfondiremo la questione in queste dispense, ma tale potenziale termodinamico è molto usato in chimica (come probabilmente molti di voi avranno già visto) per analizzare l'equilibrio di una reazione. Spesso, infatti, le reazioni chimiche si possono considerare come trasformazioni termodinamiche che avvengono tenendo costanti pressione e temperatura³⁸, che sono proprio le variabili naturali dell'energia libera di Gibbs.

Essendo un'energia, G è una grandezza estensiva, tuttavia dipende dalle variabili

- p , che è intensiva;
- T , che è intensiva;
- N , che è estensiva.

Per garantire la condizione di estensività, dunque, G deve dipendere linearmente da N ossia deve essere della forma $G = Ng(p, T)$, dove g è una grandezza intensiva in quanto dipende esclusivamente da grandezze intensive. Dalle due espressioni di G si ottengono

$$\frac{\partial G}{\partial N} = g(p, T), \quad \frac{\partial G}{\partial N} = \mu \quad \implies \quad g(p, T) = \mu,$$

dunque possiamo scrivere $G = \mu N$.

Facendone il differenziale e confrontandolo con l'Equazione 5.1 si ottiene

$$Nd\mu = Vdp - SdT \implies d\mu = \frac{V}{N}dp - \frac{S}{N}dT,$$

che prende il nome di **equazione di Gibbs-Duhem**.

³⁸condizioni garantite dall'aria circostante.

5.3 Relazioni di Maxwell

Ora che abbiamo preso dimestichezza con l'utilizzo delle variabili naturali, mostriamo una loro utile applicazione ricavando le cosiddette **relazioni di Maxwell**, che forniscono un legame tra alcune grandezze termodinamiche. Partiamo dalle derivate dell'energia interna

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

Sotto opportune ipotesi, le derivate commutano³⁹, quindi si ottiene

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V.$$

Queste costituiscono delle relazioni del tutto generali, indipendenti dalla struttura specifica del sistema termodinamico considerato. Facciamo notare, inoltre, che al posto dell'energia interna avremmo potuto usare qualsiasi altro potenziale termodinamico ottenendo altre relazioni.

³⁹questo prende il nome di Teorema di Schwarz.

— ESERCIZI —

★★★★☆ **Esercizio 1 Contatto termico [Cel18]** Due corpi identici hanno una capacità termica dipendente linearmente dalla temperatura

$$C(T) = \beta T,$$

dove β è una costante opportunamente dimensionata. Inizialmente si trovano alle temperature T_1 e T_2 , ma poi vengono posti in contatto termico. Calcolare la temperatura finale del sistema complessivo all'equilibrio.

★★★★☆ **Esercizio 2 Calore specifico costante** Un gas perfetto monoatomico è sottoposto ad una trasformazione dal calore specifico costante C . Si identifichino preliminarmente i casi di cui si conosce la trasformazione nel piano pV e si derivi poi l'espressione per la trasformazione generica.

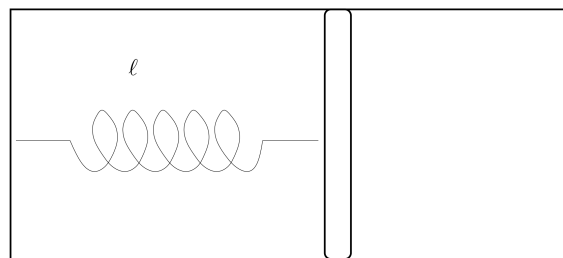
★★★★☆ **Esercizio 3 Espansione inconsueta (ammissione stage 2024)** Un gas perfetto è chiuso dentro un contenitore, a pressione p_0 e volume V_0 . Il gas ha calore specifico a volume costante C_V . Successivamente esso subisce una trasformazione quasistatica che porta la pressione al valore αp_0 e il volume a βV_0 , con $\alpha\beta \neq 1$. Durante tutto il processo il rapporto tra la variazione infinitesima di energia interna dU e il lavoro infinitesimo svolto δL è costante. Quanto vale il lavoro totale svolto dal gas?

★★★★☆ **Esercizio 4 Gas e molla non lineare [Cel18]** Nel cilindro di sezione S in figura sono contenute n moli di un gas perfetto monoatomico, e la molla che collega il setto mobile al fondo ha lunghezza a riposo nulla ed esercita una forza di richiamo di modulo

$$F = k\ell^\alpha,$$

dove ℓ è l'allungamento. Inizialmente il sistema è all'equilibrio, ad una temperatura T_0 , e all'esterno del cilindro c'è il vuoto. Si fornisce poi al sistema una quantità di calore δQ . Determinare

1. la legge che lega la pressione del gas al suo volume;
2. la capacità termica del sistema.



★★★★☆ **Esercizio 5 Ciclo Brayton [Cel18]** Un ciclo Brayton per un gas perfetto è costituito da due adiabatiche e due isobare alternate. Rappresentarlo nei piani pV , TS e calcolarne il rendimento in funzione delle 4 temperature ai suoi vertici.

★★★★☆ **Esercizio 6 Ciclo Otto [Cel18]** Il ciclo Otto per un gas perfetto è costituito da una contrazione adiabatica $1 \rightarrow 2$, un aumento di pressione isocoro $2 \rightarrow 3$, un'espansione

adiabatica $3 \rightarrow 4$ e una diminuzione di pressione isocora $4 \rightarrow 1$. Rappresentarlo nei piani pV , TS e calcolarne il rendimento in funzione di γ e del rapporto di compressione $\alpha = V_4/V_3$.

★★★★★ **Esercizio 7 Ciclo Stirling [Cel18]** Un ciclo Stirling per un gas perfetto è formato da due trasformazioni isoterme e da due isocore alternate. Rappresentarlo nei piani pV , TS e calcolarne il rendimento in funzione di T_{min} , T_{max} , V_{min} , e V_{max} . Questo può essere aumentato se immaginiamo di riutilizzare il calore ceduto durante un isocora per fornirlo nuovamente al gas nell'isocora successiva: ricalcolare il rendimento in questo caso.

★★★★☆☆ **Esercizio 8 Molla non reversibile** Un cilindro di lunghezza A e sezione L è diviso in due parti da un pistone, in entrambe le cavità sono presenti n moli di gas a temperatura T . Il pistone è collegato da una molla di costante k alla parete. La molla ha lunghezza a riposo $\frac{L}{2}$, quindi inizialmente il sistema è all'equilibrio. Le pareti del cilindro e il pistone sono adiabatici. Una delle due cavità viene evacuata. Qual è lo stato di equilibrio finale?

★★★★☆☆ **Esercizio 9 Capacità termica del recipiente [Cel18]** Sul fondo di un cilindro di sezione S , munito di un pistone mobile e impermeabile al calore, si trova uno strato di materiale di capacità termica C . Nella parte superiore si trovano n moli di un gas perfetto monoatomico. Inizialmente il sistema è all'equilibrio termodinamico, con pressione e temperatura p_0 , V_0 note.

1. Si raddoppia molto lentamente la pressione. Calcolare la nuova temperatura.
2. Partendo dalla stessa condizione iniziale si raddoppia istantaneamente la forza applicata al pistone. Calcolare anche in questo caso la temperatura nello stato finale di equilibrio.
3. Calcolare la variazione di entropia del sistema e dell'universo nei due casi precedenti.

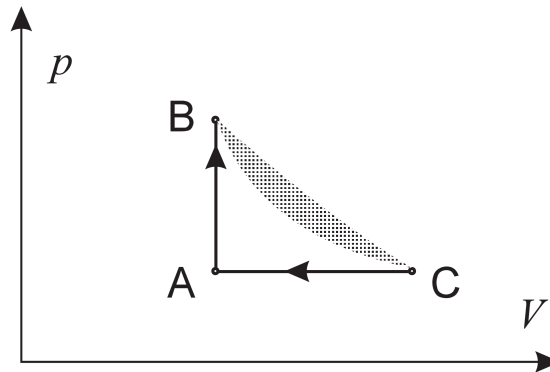
★★★★☆☆ **Esercizio 10 Lento processo (ammissione stage 2024)** Un cilindro termicamente isolato dall'esterno è suddiviso in due scompartimenti da un pistone al suo interno. Il pistone ha la particolarità di essere un perfetto conduttore di calore ed è a tenuta stagna, ossia non permette lo scambio di materia tra i due scompartimenti. Inizialmente, i due scompartimenti A e B hanno lo stesso volume $V_0/2$ e contengono ciascuno una mole di gas monoatomico alla stessa temperatura $T_0 = 300\text{K}$. Un agente esterno muove lentamente il pistone fino a quando i volumi dei due scompartimenti diventano, rispettivamente, $V_0/3$ e $2V_0/3$. Il processo è abbastanza lento, in modo che la temperatura del gas contenuto in A sia istantaneamente uguale alla temperatura del gas contenuto in B.

1. Quanto vale la temperatura finale all'interno del cilindro?
2. Quanto vale la variazione di entropia del sistema?

★★☆☆☆☆ **Esercizio 11 Ciclo termodinamico (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 quasistatica. Chiamando A , B e C gli stati intermedi del ciclo, si fissi $T_A = 290\text{K}$ e $V_C = 2V_A$.

1. Quali valori di T_B , con $T_B > T_A$, sono fisicamente possibili?
2. Per quali valori di T_B il ciclo fa lavoro sull'ambiente? Per quali subisce lavoro?

3. Calcolare e rappresentare in un grafico 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 12** **Adiabatica di un elastico** [Cel18] Un elastico può essere descritto a livello macroscopico dalla sua energia interna U , dalla lunghezza ℓ e dalla tensione τ . Supponiamo che sia

$$\begin{cases} U = k\bar{\ell}T \\ \tau = \gamma T(\ell - \bar{\ell}) \end{cases} \quad (\text{E.2})$$

dove T è la temperatura dell'elastico e $k, \bar{\ell}, \gamma$ sono costanti positive. Ricavare la forma di una trasformazione adiabatica reversibile e rappresentarla sui piani $\tau\ell, T\ell, TS$.

★★★★☆ **Esercizio 13** **Relazioni di Maxwell** Partendo dagli altri potenziali termodinamici mostrati a lezione, ricavare le relative relazioni di Maxwell.

★★★★☆☆ **Esercizio 14** **Sistema con entropia buffa** Supponiamo di avere un sistema termodinamico, la cui espressione dell'entropia è data da

$$S = A(NVU)^{\frac{1}{3}},$$

dove A è una costante opportunamente dimensionata. Determinare

1. una relazione tra U, N, V e T ;
2. una relazione tra p, N, V e T ;
3. il calore specifico C_V .

★★☆☆☆ **Esercizio 15** **Espansione di un gas non ideale** [CN] L'equazione di stato di un gas è data da

$$p = \frac{AT}{V} + \frac{B(T)}{V^2},$$

dove A è una costante opportunamente dimensionata e $B(T)$ dipende solo dalla temperatura. Il gas è inizialmente a temperatura T_0 e volume V_0 , per poi venire espanso isotermicamente fino a raddoppiarne il volume. Utilizzando le opportune relazioni di Maxwell, calcolare il lavoro fatto e il calore assorbito durante l'espansione.

★☆☆☆☆ **Esercizio 16** **Motore a film di sapone** Si vuole costruire un motore a

film di sapone usando un setup simile a quello in figura. Il film ha volume (compreso lo spessore) fissato e ha una tensione superficiale σ tale per cui una variazione dA dell'area porta a una variazione dell'energia interna $dU = \sigma dA$. Una buona ipotesi è che $\sigma = \sigma(T) = \sigma_0 - \alpha T$, almeno per l'intervallo di temperature che useremo noi. Assumiamo anche una capacità termica C ad area fissata indipendente da A e T .

1. Si scriva il primo principio della termodinamica per questo sistema.
2. Dimostrare che per una trasformazione isoterma vale $dS = \alpha dA$. Si usino le opportune relazioni di Maxwell e il fatto che, date tre variabili termodinamiche T, A, S , vale

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_S \left(\frac{\partial A}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A = -1.$$

3. Si disegni il diagramma di un ciclo di Stirling (due trasformazioni ad area costante, alternate con due isoterme) nel piano σA . Che verso di percorrenza devo prendere per avere un motore?
4. Supponendo di operare fra σ_h e σ_l , A_h e A_l , in quali tratti il sistema assorbe calore? In quali lo cede?
5. Scrivere il rendimento η del ciclo. Se $C = 0$, quanto vale η ? In realtà è possibile raggiungere tale efficienza anche senza supporte $C = 0$, recuperando il calore ceduto quando il sistema si raffredda. Spiegare in dettaglio come procedere.



— RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI —

[Cel18] Giancarlo Cella. *Un esercizio al giorno*. 2018. Reperibile [qui](#).

[CN] Sydney B. Cahn and Boris E. Nadgorny. *A guide to physics problems, part 2: Thermodynamics, Statistical Physics, and Quantum Mechanics*. Springer.